

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
“ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”

Тульський Геннадій Георгійович

УДК 541.138 + 621.357

**АНОДНІ ПРОЦЕСИ НА ОКСИДАХ НЕБЛАГОРОДНИХ МЕТАЛІВ
В ЕЛЕКТРОХІМІЧНОМУ СИНТЕЗІ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН**

05.17.03 – технічна електрохімія

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Харків – 2007

Дисертацією є рукопис

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

Науковий консультант доктор технічних наук, професор
Байрачний Борис Іванович,

Національний технічний університет
“Харківський політехнічний інститут”, м. Харків,
завідуючий кафедрою технічної електрохімії

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Нефедов Володимир Георгійович,
Український державний хіміко-технологічний
університет, м. Дніпропетровськ,
професор кафедри технічної електрохімії

доктор хімічних наук, професор
Ларін Василь Іванович,
Науково-дослідний інститут хімії
Харківського національного університету
ім. В.Н. Каразіна, м. Харків,
директор

доктор хімічних наук, старший науковий співробітник
Каздобін Костянтин Олександрович,
Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського, м. Київ,
завідувач відділу хімічного та інформаційного аналізу

Захист відбудеться “25” жовтня 2007 р. о 12⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д64.050.03 у Національному технічному університеті “Харківський політехнічний інститут” за адресою: 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21.

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

Автореферат розісланий “19” вересня 2007 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Шабанова Г.М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Електрохімічні технології є основою процесів синтезу великої кількості неорганічних і органічних речовин, водообробки, захисту від корозії. Вони дозволяють одержувати продукцію високої чистоти з мінімальними витратами, створювати замкнені безвідходні технології. Розробка нових технологій і інтенсифікація існуючих обумовлюють необхідність створення нових анодних матеріалів, що характеризуються спеціальними, іноді унікальними, хімічними, фізичними й механічними властивостями.

Переважає більшість анодів великотоннажних виробництв пероксодисульфатної кислоти і її солей, хлору, гіпохлоритів, хлоратів, перхлоратів в Україні виготовлені з використанням платини або інших металів платинової групи. В той же час відома велика група оксидів неблагородних металів, що є каталітично активними при електросинтезі окислювачів. Однак вони не задовольняють всьому комплексу вимог, які висуваються до матеріалу малозношеного анода, тому практично і не знайшли застосування в промисловості. Перспективним є розробка композиційних анодних покриттів, які можуть задовольнити всьому комплексу вимог за рахунок індивідуальних функціональних особливостей їх компонентів. Прикладом є оксидний рутенієво-титановий анод (ОРТА), відкриття й удосконалювання якого носило емпіричний характер. На теперішній час відсутні теоретичні основи створення та прогнозування роботи композиційних анодів на основі оксидів неблагородних металів, що істотно гальмує удосконалювання технології виготовлення, прогнозування каталітичної активності й селективності таких анодів, розробку технологічних процесів електросинтезу неорганічних речовин. Вирішення цієї складної в науковому і технічному аспекті задачі потребує досліджень фізико-хімічних властивостей композиційних покриттів малозношуваних анодів та кінетики процесів, що протікають на їх поверхні при високій густині струму в залежності від природи і вмісту оксидів неблагородних металів.

Результати дисертаційної роботи дозволять реалізувати ресурсо- і енергозберігаючі технології електрохімічного синтезу в Україні. У зв'язку з цим розробка композиційних анодних покриттів на основі оксидів неблагородних металів з керованими електрофізичними та каталітичними властивостями, селективністю та зносостійкістю в електрохімічному синтезі є актуальною.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана у відповідності до науково-дослідної тематики кафедри технічної електрохімії НТУ "ХПІ". Як відповідальний виконавець здобувач проводив дослідження у рамках держбюджетних НДР МОН України: "Дослідження електрохімічних закономірностей синтезу металевих і метал-оксидних електродних матеріалів для розробки процесів катодного відновлення металів і сплавів, анодного окислювання й знезараження токсичних промислових викидів" (№ ДР 0197U001927); "Дослідження кінетики електродних реакцій під час синтезу електрокаталітичних матеріалів" (№ ДР 0198U001074); "Дослідження електрохімічних закономірностей в електродних реакціях при одержанні функціональних

покриттів і речовин, застосовуваних у техніці й охороні навколишнього середовища” (№ ДР 0100U001662); “Дослідження кінетичних закономірностей в електрохімічних системах з метою ресурсозбереження й охорони навколишнього середовища” (№ ДР 0103U001527), “Дослідження електродних рівноваг і кінетичних закономірностей в електрохімічних системах з метою ресурсозбереження й охорони навколишнього середовища” (№ ДР 0106U001503); та як науковий керівник очолював виконання госпдоговірних НДР: “Пошукове дослідження з одержання розчинів персульфату амонію із сульфату амонію, отриманого при очищенні коксового газу”, “Розробка, виготовлення й випробування укрупненої лабораторної установки для одержання персульфату амонію” (Харківський дослідний коксохімзавод); “Регенерація перйодату натрію з відходів виробництва діальдегідкрохмалю”, “Проведення робіт з регенерації окислювача (перйодату натрію) з відходів виробництва діальдегідкрохмалю” (Державний науковий центр лікарських засобів, м. Харків); “Удосконалювання процесів травлення пластмас і анодування алюмінієвих сплавів, спрямоване на зниження енергетичних і матеріальних витрат” (ДП Харківський машинобудівний завод “ФЕД”), “Розробка й випробування електрохімічного генератора водяних розчинів гіпохлориту натрію” (ТОВ Альянс груп, м. Харків).

Мета і задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи є встановлення загальних закономірностей перебігу анодних процесів електрохімічного синтезу неорганічних речовин на поверхні композиційних покриттів PbO_2/TiO_2 і Co_3O_4/TiO_2 та розробка наукових засад створення малозношуваних анодів на основі оксидів неблагородних металів з прогнозованими каталітичними властивостями, селективністю і зносостійкістю.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні задачі:

обґрунтувати вибір компонентів композиційних каталітично активних покриттів та запропонувати склад малозношуваних анодів для електрохімічного синтезу неорганічних речовин;

обґрунтувати вибір методу нанесення оксидних композиційних покриттів, що дозволяє змінювати вміст оксидів металів, які входять до його складу, у широкому діапазоні;

встановити вплив складу й умов нанесення на фізико-хімічні властивості композиційних покриттів на основі оксидів неблагородних металів;

встановити особливості кінетики анодних процесів при високих густинах струму на композиційних покриттях на основі оксидів неблагородних металів;

на основі системних експериментальних досліджень кінетики анодних процесів встановити технологічні параметри процесів електрохімічного синтезу $H_2S_2O_8$, $(NH_4)_2S_2O_8$, $NaIO_4$, $NaClO$ та визначити ефективність заміни металів платинової групи і їх оксидів на композиційні покриття на основі оксидів неблагородних металів;

встановити вплив TiO_2 складової покриттів на селективність цільового анодного процесу та зносостійкість композиційних покриттів на базі оксидів неблагородних металів;

провести промислові випробування розроблених малозношуваних анодів.

Об'єкт досліджень – суміщені анодні процеси, що перебігають на поверхні композиційних покриттів на основі оксидів неблагородних металів в електрохімічному синтезі неорганічних речовин.

Предмет досліджень – каталітична активність, селективність і зносостійкість композиційних анодних покриттів в залежності від складу і вмісту оксидів неблагородних металів.

Методи досліджень. Дослідження кінетики перебігу електрохімічних процесів здійснювалось методами стаціонарної та циклічної вольтамперометрії, хронопотенціометрії, електродного імпедансу зі застосуванням комутаційного методу елімінування омичних втрат напруги. Дослідження кінетики суміщених анодних процесів проводилось паралельно з визначенням кількості газу (кисню або хлору), що утворився в результаті анодного процесу та аналізом складу розчину методом йодометрії. Обґрунтування умов одержання та визначення структури й фазового складу оксидних покриттів здійснювалось рентгенофазовим і диференціально-термографічним методами. Для аналізу вмісту продуктів зносу оксидних покриттів в електролітах залучали атомно-абсорбційну спектроскопію та хроматографію.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше отримані такі результати:

теоретично обґрунтовано й експериментально доведено можливість створення композиційних покриттів, в яких фізико-хімічні властивості індивідуальних оксидів неблагородних металів, доповнюючи один одного, створюють комплекс електрохімічних властивостей малозношуваного аноду; розроблено малозношувані аноди з оксидним свинцево-титановим покриттям (ОСТП) й оксидним кобальтово-титановим покриттям (ОКТП) для електролізу сульфатних, іодатних і хлоридних розчинів при високій густині струму;

встановлено, що термоліз покривних розчинів дозволяє в широкому діапазоні змінювати вміст оксидів металів, що входять до складу PbO_2/TiO_2 і Co_3O_4/TiO_2 покриттів і сформувати кристалічний твердий розчин зі змішаних оксидів у формі рутилу й шпінелі, які визначають високі електрокаталітичні властивості і зносостійкість композиційних покриттів;

отримано систематичні дані щодо впливу співвідношення компонентів, що складають ОСТП і ОКТП, на структуру композиційних покриттів, їх фізико-хімічні властивості і можливість керування перебігом суміщених анодних процесів при електрохімічному синтезі;

на підставі досліджень кінетики сполучених анодних процесів встановлено значний вплив точки нульового заряду поверхні PbO_2/TiO_2 покриття на природу адсорбованих часток і відповідно на кінетику сполучених анодних процесів; каталітичну активність, селективність композиційного покриття в сульфатних й іодатних розчинах; встановлено, що ОСТП має каталітичну активність у реакціях електрохімічного окиснення сульфат- і іодат-іонів, що не поступається платині;

встановлено кінетичні параметри процесу розряду-іонізації хлору на ОКТП: порядки ре-

акцій по Cl^- ($P^A_{\text{Cl}^-} = 1,12$, $P^K_{\text{Cl}^-} = -0,85$), по Cl_2 ($P^A_{\text{Cl}_2} = 0,82$, $P^K_{\text{Cl}_2} = -0,13$) та коефіцієнт переносу анодного процесу $\beta=0,5$, що свідчать про однаковий з ОРТА механізм цього процесу;

встановлено, що в концентрованих хлоридних розчинах (більш за 2 моль·дм⁻³) вихід за струмом виділення хлору на ОКТП близький до того, що спостерігається на ОРТА, а в розведених розчинах перевищує його на 3...4 %;

на основі дослідження кінетики анодних процесів, селективності і зносостійкості розроблених ОСТП і ОКТП, аналізу та узагальнення отриманих результатів розроблено технологічні параметри процесів електрохімічного синтезу $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, NaIO_4 , NaClO .

Знайшли подальший розвиток уявлення про:

спряженість протікання процесів виділення кисню й зносу композиційних оксидних покриттів аноду в електрохімічному синтезі неорганічних речовин;

позитивний вплив TiO_2 складової композиційного покриття на гальмування побічного процесу виділення кисню, суміщеного із цільовим анодним процесом електрохімічного синтезу.

Практичне значення одержаних результатів. Результати дисертаційної роботи вказують на конкурентну спроможність розроблених композиційних покриттів малозношуваних анодів: ОСТП у порівнянні з платиною, ОКТП – оксидним рутенієво-титанового покриттям в електрохімічних виробництвах хімічної промисловості України. Заміна платини на ОСТП в електрохімічному синтезі $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, NaIO_4 , та використання ОКТП в електрохімічних генераторах розчинів NaClO дозволяє знизити вартість обладнання та витрати електроенергії в цих великотоннажних виробництвах.

Запропоновано та доведено ефективність використання $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ прошарку при використанні титанового струмовідводу для нанесення покриття на основі оксидів неблагородних металів.

Розроблені технологічні показники електрохімічного синтезу при використанні ОСТП та ОКТП замість металів та сполук металів платинової групи в існуючих технологічних схемах виробництва $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, NaIO_4 , NaClO . Технічна новизна розроблених композиційних покриттів на основі оксидів неблагородних металів та способів електрохімічного синтезу з використанням цих покриттів підтверджена патентами України 52044 А, 7072, 10994, 13354.

Аноди з ОСТП успішно використані в процесах електросинтезу пероксодисульфату амонію на Харківському дослідному коксохімзаводі, іодату натрію (VII) в Державному науковому центрі лікарських засобів (м. Харків), в установці електрохімічного вибілювання сульфатної целюлози на підприємстві ВАТ “Кронекс-Україна” (м. Зміїв), в електродіалізаторі знесолення води “Джерело-1В” на ВАТ “Хартрон-Плант” (м. Харків). Аноди з ОКТП успішно використані в установці електрохімічного знезараження води на ЗАТ “Время” (м. Первомайський); при модернізації електролізної установки “ЭН 25” електрохімічного синтезу розчинів гіпохлориту натрію в басейні спорткомплексу НТУ “ХП”, для виготовлення генераторів розчину активного хлору на ТОВ

“Альянс груп” (м. Харків). Теоретичні, методологічні та технологічні розробки, які наведені в дисертаційній роботі, використовуються у навчальному процесі на кафедрі технічної електрохімії НТУ “ХП” при викладанні дисциплін “Технічна електрохімія”, “Електросинтез в хімічній технології”, “Сучасні технології електрохімічних виробництв та хімічних джерел струму”.

Особистий внесок здобувача. Всі результати дисертації, які виносяться на захист отримані здобувачем особисто. Серед них: визначення мети і задач, що пов’язані з виконанням дисертаційної роботи; теоретичне обґрунтування вибору PbO_2 , Co_3O_4 , TiO_2 , як компонентів композиційних покриттів та методу термолізу покривних розчинів для одержання ОСТП і ОКТП; виготовлення експериментальних зразків анодів з композиційними оксидними покриттями; визначення комплексних фізико-хімічних та електрохімічних властивостей; інтерпретація і узагальнення експериментальних даних; встановлення механізму і кінетичних залежностей перебігу анодних процесів; формулювання висновків. Здобувач брав безпосередню участь у постановці і реалізації методик лабораторних досліджень та дослідно-промислових випробувань розроблених анодів з композиційним оксидним покриттям, розробці технологічних показників електрохімічного синтезу $H_2S_2O_8$, $(NH_4)_2S_2O_8$, $NaIO_4$, $NaClO$.

Апробація результатів дисертації. Основні положення й результати роботи доповідалися на: I – IV Українських електрохімічних з’їздах (Київ 1995, Дніпропетровськ 1999, Львів 2002, Харків–Алушта 2005); III – XIV міжнародних науково-технічних конференціях “Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье” (Харків 1995 – 2006); міжнародній конференції і виставці “Электрохимия, гальванотехника и обработка поверхности” (Москва, 2001), Всеукраїнській конференції молодих вчених і спеціалістів “Современные вопросы материаловедения” (Харків, 2003); III, IV наукових конференціях “Молодь у вирішенні регіональних та транскордонних проблем екологічної безпеки. Перспективи формування Пан’європейської Екологічної мережі” (Чернівці 2004, 2006); 6 інтернаціональна Конференція “Advanced Batteries and Accumulators” (Брно, Чехія, 2005), міжнародній конференції “Проблеми корозії та протикорозійного захисту конструкційних матеріалів. Корозія - 2006” (Львів), виїзній сесії НАН України з проблем “Неорганічна хімія” та “Електрохімія” (Миргород, 2007), а також на науково-методологічних семінарах кафедри технічної електрохімії НТУ “ХП” (1995 – 2007 рр.).

Публікації. Основні положення й наукові результати дисертаційної роботи опубліковані в 53 наукових працях, серед них: 33 статті у фахових виданнях ВАК України, 4 патенти України.

Структура дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, 8 розділів, висновків, 6 додатків. Повний обсяг дисертації складає 303 сторінки; 85 ілюстрацій за текстом, 9 ілюстрацій на 9 сторінках; 30 таблиць за текстом; 6 додатків на 11 сторінках; список використаних літературних джерел 260 найменувань на 30 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми роботи, сформульовано мету досліджень та шляхи її досягнення, висвітлено наукове та практичне значення результатів досліджень, надано загальну характеристику роботи.

Перший розділ присвячено аналізу науково-технічної літератури з проблеми вибору анодних матеріалів для електрохімічного синтезу неорганічних речовин та сучасним тенденціям в розробці нових малозношуваних анодів. Систематизовані дані про механізм суміщених анодних процесів на поверхні оксидів металів в водних розчинах сульфатів, йодатів, хлоридів та особливості кінетики цих процесів при високій густині струму.

Показано, що унікальний комплекс властивостей металів платинової групи і їх оксидів обумовлює їх переважне застосування в промисловому електрохімічному синтезі неорганічних речовин. Деякі оксиди неблагородних металів не поступаються оксидам благородних по окремим електрохімічним показникам, але не задовольняють всьому комплексу вимог, що висувуються до матеріалу малозношovanого аноду і тому не в змозі замінити метали платинової групи та їх оксиди в процесах електросинтезу. Тому перспективним є розробка композиційних оксидно-металевих систем, в яких фізико-хімічні властивості індивідуальних оксидів неблагородних металів, доповнюючи один одного, створюють комплекс електрохімічних властивостей малозношovanого аноду. Прикладом є розробка й наступне вдосконалення оксидного рутенієво-титанового аноду, який витиснув платину й графіт із великотоннажного виробництва хлору. ОРТА поєднав в собі унікальні електрохімічні властивості RuO_2 з високою зносостійкістю TiO_2 та простотою виготовлення.

Розвиваючи такий підхід до створення нового матеріалу аноду визначено, що для електролізу сульфатних розчинів найбільш перспективною є розробка оксидного свинцево-титанового покриття, хлоридних – оксидного кобальтово-титанового покриття. Де PbO_2 і Co_3O_4 будуть забезпечувати каталітичну активність і селективність, а TiO_2 – зносостійкість. Визначено, що метод термічного розкладу покривних розчинів, застосований при одержанні ОРТА, також застосовується при одержанні анодних покриттів з індивідуальних оксидів PbO_2 , Co_3O_4 , TiO_2 . І тому є перспективним при нанесенні ОСТП і ОКТП.

Узагальнення літературних даних щодо механізму та кінетики процесів на оксидних елек-тродах в області високих анодних потенціалів вказує на значну зміну адсорбційної властивості поверхні оксидів під дією поляризації, природи електроліту та з появою нових хемо- або адсорбованих часток що утворилися в результаті первинної електрохімічної стадії. Встановлення зв'язку між будовою подвійного шару і природою хемосорбованих на поверхні оксидних електродів часток дозволить прогнозувати селективність й каталітичну активність оксидного електроду по цільовій реакції в складному електрохімічному процесі.

У другому розділі наведено методики одержання композиційних покриттів $\text{PbO}_2/\text{TiO}_2$ і $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$; дослідження їх фізико-хімічних властивостей, впливу складу і структури на кінетику суміщених анодних процесів в електросинтезі $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, NaIO_4 , NaClO ; проведення дослідно-промислових та ресурсних випробувань розроблених малозношуваних анодів.

Одержання композиційних покриттів відбувалось методом термічного розкладу покривних розчинів $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, TiCl_4 та $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, TiCl_4 . Особливістю нанесення ОСТП є застосування реактора, в якому процес термолізу перебігав під тиском $101,3 \cdot 10^6$ Па в атмосфері кисню. Конструкція реактору дозволяла здійснювати продувку зони реакції та відводити газоподібні продукти термолізу. Обґрунтування умов одержання та визначення структури й фазового складу оксидних покриттів здійснювалось за результатами рентгенофазових (одержаних на дифрактометрі ДРОН 0.5 и ДРОН 1.5) і диференціально-термографічних досліджень (одержаних на дериватографі Q-1500).

Дослідження кінетики перебігу електрохімічних процесів здійснювалось методами стаціонарної та циклічної вольтамперометрії, хронопотенціометрії (застосовували потенціостат ПИ-50-1), електродного імпедансу зі застосуванням комутаційного методу елімінування омичних втрат напруги. При дослідженні кінетики анодного процесу на ОКТП насичення хлором концентрованих розчинів хлоридів дозволило реалізувати оборотний потенціал реакції виділення хлору і визначити перенапругу виділення хлору. Для дослідження кінетики суміщених анодних процесів застосовували електрохімічні ячейки з роздільним відводом газу, що утворився в результаті анодної та катодної реакцій, та визначення його кількості. У сукупності з аналізом електроліту така методика дозволяла встановити долю струму, що припадає на кожен з суміщених електродних процесів. Дослідження стану поверхні ОСТП проводили зі застосуванням прибору Р-5038 по паралельній схемі заміщення в інтервалі частот $200 \dots 20000$ Гц по чотирьох-електродній схемі з розділенням катодного та анодного простору скляним фільтром в ячійці ЯСЭ-2, що термостатувалася. Для аналізу наявності продуктів зносу оксидних покриттів в електролітах залучали атомно-абсорбційна спектроскопію та хроматографію.

Технологічні показники електросинтезу $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, NaIO_4 , NaClO , визначені за результатами кінетичних досліджень, були підтверджені на лабораторних і дослідно-промислових електролізерах, що були виготовлені з елементів конструкції промислових електролізерів.

Третій розділ присвячено теоретичним засадам розробки композиційних оксидно-металевих покриттів та дослідженню фізико-хімічних властивостей малозношуваних анодів на їх основі. З використанням діаграм стану метал-вода (діаграми Пурбе) проведено аналіз термодинамічної стійкості PbO_2 , Co_3O_4 , TiO_2 складових композиційних покриттів. Показано, що $\text{PbO}_2/\text{TiO}_2$ покриття є термодинамічно стійким в широкому діапазоні рН від $-0,5$ до $12,7$. Для нього, так саме як і для оксидів платини, не існує термодинамічних обмежень в області високих анодних потенціалів. Що дозволяє прогнозувати можливість використання $\text{PbO}_2/\text{TiO}_2$ у синтезах окислених сполук з

високими швидкостями процесів. Стійкість $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ покриття визначається властивостями кобальтиту кобальту. Який є термодинамічно стійким у нейтральному й лужному середовищі. Анодний потенціал 1,7 В є критичним для Co_3O_4 і відповідно для ОКТП.

Термографічними дослідженнями встановлено, що процес утворення ОКТП та ОСТП з покривного розчину закінчується при температурі 633...643 К. Завдяки підвищеному тиску при одержанні ОСТП вдалось запобігти розкладу PbO_2 , що відбувається при атмосферному тиску при температурі понад 566 К. У результаті термолізу були отримані компактні композиційні оксидні плівки з металевим блиском поверхні. Зразки, з вмістом до 75 мол. % PbO_2 в ОСТП і до 30 мол. % Co_3O_4 в ОКТП мали зчеплення з основою (не відшаровувалися від поверхні й не сколювалися при вигинанні металевої основи).

Визначено вплив складу та структури композиційних покриттів на їх електропровідність, каталітичні властивості, селективність та зносостійкість. За результатами рентгенофазових досліджень встановлено, що покриття складаються з декількох кристалічних фаз: для ОСТП виявлені рутильні фази $\beta\text{-PbO}_2$ і TiO_2 , для ОКТП – шпінельна фаза Co_3O_4 та рутильна TiO_2 . Також виявлено фазу TiO_2 зі структурою анатазу кількість якої знижується при збільшенні вмісту другого компонента покриття і практично зникає при вмісті $\text{PbO}_2 \geq 50$ мол. % в ОСТП і $\text{Co}_3\text{O}_4 \geq 25$ мол. % в ОКТП. Одночасно відбувається значна зміна питомого електричного опору, швидкості перебігу електродних процесів, зносостійкості цих композиційних покриттів (рис. 1). Зникнення фази TiO_2 зі структурою анатазу в композиційних покриттях співпадає з покращенням фізико-хімічних показників цих покриттів. Тому для подальших досліджень були обрані такі склади ОСТП і ОКТП де TiO_2 існував тільки в рутильній фазі.

Крім кристалічних фаз в складі композиційних покриттів, як і в складі ОРТА, виявлено хлор в кількості 1,5...2,5 мол. %, що є продуктом термолізу TiCl_4 .

Для досліджень кінетики анодних процесів в сульфатних і йодатних розчинах було обрано ОСТП з вмістом (мол. %) PbO_2 – 50, TiO_2 – 50 ($\rho_0 = (4,06 \pm 0,18) \cdot 10^{-4}$ Ом·см), а в хлоридних – ОКТП з вмістом (мол. %) Co_3O_4 – 30, TiO_2 – 70 ($\rho_0 = 1,41 \pm 0,04$ Ом·см). ОСТП і ОКТП наносили

Рис. 1. Вплив вмісту PbO_2 в ОСТП на: 1 – Igi_a при $E_a = 2,2$ В (1 моль·дм⁻³ H_2SO_4 , $\text{V}_{\text{Co}_2} = 100\%$); 2 – Igi_a при $E_a = 2,2$ В (10 моль·дм⁻³ H_2SO_4 , $\text{V}_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8} \geq 70\%$), 3 – питомий електричний опір ОСТП; 4 – Igi_o в розчині NaIO_3

на титановий струмовідвід, покритий оксидним рутенієво-титановим прошарком для перешкодження виникнення перехідного опору. Встановлено, що $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ прошарок не приймає участі в анодних процесах на ОСТП і ОКТП.

У четвертому розділі наведено результати дослідження кінетики суміщених анодних процесів на ОСТП в сульфатних розчинах при високих анодних потенціалах. В області високих анодних потенціалів відбувається генерація активних часток радикального характеру, хемо- або адсорбованих на аноді, які й визначають механізм, кінетику й природу кінцевих продуктів при електролізі водяних розчинів сульфатної кислоти. Дослідження кінетики анодного процесу проводилось паралельно з складанням хімічного балансу продуктів анодного процесу, що дозволило встановити зв'язок між будовою подвійного шару електроліту і складом ОСТП.

Показано, що вольтамперна залежність анодного процесу на ОСТП в розчинах сульфатної кислоти при 293 К має складний характер (рис. 2) і визначається процесами, що перебігають при цих умовах. Єдиним продуктом анодного процесу на ОСТП для концентрацій H_2SO_4 0,05...2,5 моль·дм⁻³ є кисень. Збільшення концентрації H_2SO_4 приводить до підвищення анодного потенціалу і при концентраціях H_2SO_4 5,0...11,68 моль·дм⁻³, одночасно з виділенням кисню, відбувається окислення сульфатної кислоти.

Рис. 2. Поляризаційні залежності на ОСТП в розчинах H_2SO_4 з концентрацією (моль·дм⁻³): 1 – 0,05; 2 – 0,57; 3 – 1,0; 4 – 2,5; 5 – 5,0; 6 – 7,5; 7 – 8,68; 8 – 10,0; 9 – 11,68

При електролізі 8,68...11,68 моль·дм⁻³ H_2SO_4 було досягнуто найбільший вихід за струмом (BC) виділення активного кисню ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{SO}_5 + \text{H}_2\text{O}_2$) (рис. 3). Йому відповідає тафелівські ділянки при $E_a=2,4...2,8$ В (рис. 2, криві 7–9). Закінчення росту BC активного кисню і поява максимуму пояснюється гідролізом $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ з утворенням H_2SO_5 . Зі збільшенням анодної густини струму значення максимуму BC також збільшується й зміщується в область менших концентрацій H_2SO_4 . Таким чином при зростанні густини струму в концентрованих розчинах H_2SO_4 кількість молекул води, що розряджаються стає недостатньою і це сприяє окисненню H_2SO_4 .

Рис. 3. Залежність BC активного кисню на ОСТП від концентрації H_2SO_4 при анодній густині струму (А·м⁻²): 1 – 10000; 2 – 5000; 3 – 1000; 4 – 500

Встановлено, що істотний вплив на механізм і кінетику анодного процесу на ОСТП має потенціал аноду і природа адсорбованих часток. На рис. 2 спостерігається три області потенціалів (В): 1,9...2,1; 2,1...2,5; 2,5...2,8 з різним ходом поляризаційних залежностей, а відповідно і від-

мінними анодними процесами. Перша область потенціалів знаходиться нижче точки нульового заряду (ТНЗ) для ОСТП. На цю область анодного потенціалу припадає мінімум залежності ємкість–потенціал ОСТП (рис. 4, крива 2), єдиним продуктом анодного процесу в цій області потенціалів є кисень, що виділяється з монослою окисен вмісних часток, адсорбованих на поверхні ОСТП. Для платиного аноду (рис. 4, крива 2') формування монослою окисен вмісних часток на поверхні PtO завершується при $E_a = 2,6$ В (перший мінімум). Другий мінімум при $E_a = 2,9 \dots 3,0$ В відповідає формуванню другого монослою окисен вмісних часток на поверхні PtO.

Рис. 4. Поляризаційні залежності (1, 1') та залежність ємкості поверхні від анодного потенціалу (2, 2') в 10 моль·дм⁻³ H₂SO₄ при 293 К для ОСТП (1, 2) і платини (1', 2')

Збільшення ємкості поверхні ОСТП при потенціалах більших за 2,1 В (для платиного аноду 3,0 В) і одночасна фіксація S₂O₈²⁻ в аноліті вказує на появу іонів сульфатної

кислоти в монослої часток, що адсорбовані на поверхні як ОСТП так і платиного аноду. Адсорбція іонів сульфатної кислоти на ОСТП стала можливою в результаті перезарядки його поверхні при досягненні потенціалів більших ТНЗ ОСТП так само, як і на індивідуальному PbO₂.

При потенціалах вищих за 2,6 В зростання ємкості поверхні ОСТП завершується, що співпадає з потенціалами тафелівської дільниці утворення S₂O₈²⁻ (рис. 4, крива 1). Розклад H₂S₂O₈ до H₂SO₅ на поверхні покриття спричиняє деполаризацію анодного процесу на ОСТП так само, як і на платині. Але на відміну від платини потенціали тафелівської дільниці, яка відповідає окисненню H₂SO₄ на ОСТП, на 300...500 мВ менші, що разом з порівнянням b_a (мВ): 280 – платина, 49 – ОСТП дозволяють зробити висновок про більш високі каталітичні властивості ОСТП.

Встановлено вплив співвідношення компонентів в ОСТП на швидкість перебігу анодного процесу електролізу H₂SO₄ при $E_a = 2,2$ В (рис. 1). Крива 1 відповідає процесу виділення кисню з 1 моль·дм⁻³ H₂SO₄; 2 – анодному процесу в 10 моль·дм⁻³ H₂SO₄ ($BC_{H_2S_2O_8} \geq 70$ %). Зниження вмісту PbO₂ з 100 % до 50 % не має значного впливу. Подальше зниження вмісту PbO₂ приводить до гальмування анодного процесу. Але для процесу виділення кисню з 1 моль·дм⁻³ H₂SO₄ це гальмування більш суттєве ніж, при електролізі 10 моль·дм⁻³ H₂SO₄, коли основним процесом є окиснення H₂SO₄. Таким чином низька здатність TiO₂ до адсорбції окисен вмісних часток зберігається і при застосуванні його у складі ОСТП. Так само як і в ОРТА, TiO₂ на поверхні ОСТП ускладнює рекомбінацію окисен вмісних радикальних часток в процесі утворення молекули кисню. Це дає мож-

ливість за рахунок зміни вмісту TiO_2 у складі ОСТП впливати на суміщений процес виділення кисню при електролізі сульфатних розчинів, практично не впливаючи на процес окиснення H_2SO_4 .

Показано, що при 333 К на ОСТП в розчинах 0,05...11,68 моль·дм⁻³ H_2SO_4 перебігає лише процес виділення кисню. Тому подальше дослідження процесу виділення кисню з сульфатних розчинів на ОСТП здійснювалось при 333 К. Вольтамперна залежність (рис. 5) вказує на вплив концентрації H_2SO_4 та анодного потенціалу на кінетику виділення кисню

Рис. 5. Поляризаційні залежності виділення кисню при концентрації H_2SO_4 (моль·дм⁻³): 1 – 0,05; 2 – 0,57; 3 – 1,0; 4 – 2,5; 5 – 5,0; 6 – 7,5; 7 – 8,68; 8 – 11,68

в цих умовах. Для всього діапазону концентрацій H_2SO_4 , в області малих густин струму спостерігається ділянка з нахилом в 130 мВ. Концентрація H_2SO_4 на цій ділянці не впливає на кінетику процесу, що узгоджується з літературними даними для платини. Залежність перенапруги виділення кисню від густини струму на цій ділянці описується рівнянням $\eta_{\text{O}_2} = 1,107 + 0,130 \lg i$. Нульовий порядок за рН і відсутність впливу концентрації H_2SO_4 вказує, що найбільш імовірним механізмом виділення кисню для цієї ділянки є розряд води $2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}$, яка переноситься до аноду у складі гідратованих іонів сульфатної кислоти.

Прямолінійні тафелівські ділянки в області високих густин струму можна розділити на дві групи в залежності від концентрації H_2SO_4 (моль·дм⁻³): 0,05...2,5, та 5,0...11,67. Для першої групи коефіцієнти b рівняння Тафеля $\approx 2,3RT/F$ при 333 К. $\Delta\eta_{\text{O}_2}/\Delta\lg C_{\text{H}_2\text{SO}_4} \approx 60$ мВ, що дорівнює $2,3RT/F$ при 333 К. Таким чином, залежність перенапруги виділення кисню на ОСТП для 0,05...2,5 моль·дм⁻³ H_2SO_4 описується рівнянням $\eta_{\text{O}_2} = a + 2,3RTF^{-1} \lg i_a + 2,3RTF^{-1} \lg C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, а процес виділення кисню відповідає сумарній реакції $4\text{OH}^- = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}$. Запропонований механізм узгоджується з першим порядком по OH^- і гальмуванням швидкості виділення кисню зі збільшенням концентрації H_2SO_4 .

Перегин у ході поляризаційних залежностей процесу виділення кисню з розчинів H_2SO_4 з концентрацією 5,0...11,67 моль·дм⁻³ обумовлений досягненням ТНЗ для ОСТП. При потенціалах, які перевищують ТНЗ на поверхні оксидного покриття відбувається адсорбція сульфат-іонів, що і гальмує процес виділення кисню.

Дослідження дії добавок іонів галогенів у розчин сульфатної кислоти також вказує на значну роль адсорбційних процесів при окислюванні H_2SO_4 на ОСТП. Найбільш ефективним є додавання хлорид-іону у кількості 0,01 моль·дм⁻³, тому що одночасно зі зниження парціальної густини струму виділення кисню відбувається збільшенню парціальної густини струму, що витрачається на окис-

нення сульфат-іона (табл. 1). Добавки Br^- , I^- , F^- так само гальмують процес виділення кисню, але при цьому відбувається й зниження парціальних густин струмів окиснення H_2SO_4 .

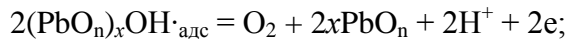
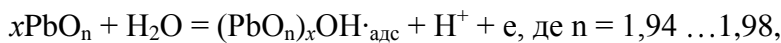
Таблиця 1

Вплив добавки галогенід-йона на швидкість сумарного і парціальних процесів утворення $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ і кисню. $E_a = 2,65 \text{ В}$. $T = 291 \text{ К}$

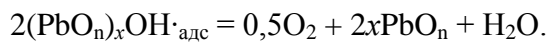
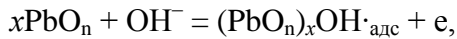
| Склад розчину, моль·дм ⁻³ | Густина струму, А·м ⁻² | | | BC _{(NH₄)₂S₂O₈} , % |
|---|-----------------------------------|---|------------------|--|
| | сумарна | $i_{(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8}$ | i_{O_2} | |
| Вихідний розчин: (NH ₄) ₂ SO ₄ – 3,4 + H ₂ SO ₄ – 0,01 | 10000 | 6720 | 3280 | 67,2 |
| Вихідний розчин + HCl – 0,01 | 9080 | 6870 | 2210 | 75,7 |
| Вихідний розчин + HBr – 0,01 | 8230 | 5810 | 2420 | 70,6 |
| Вихідний розчин + HI – 0,001 | 8020 | 5790 | 2230 | 72,2 |
| Вихідний розчин + HF – 0,01 | 8220 | 6360 | 1970 | 77,4 |

Встановленим кінетичним залежностям перебігу процесу виділення кисню на ОСТП в розчинах H_2SO_4 найбільше відповідає наступний механізм:

– при потенціалах менш ТНЗ ОСТП шляхом розряду молекул води:



– при потенціалах більш ТНЗ ОСТП шляхом рекомбінації адсорбованих радикалів гідроксиду:



Запропонований механізм також узгоджується з встановленими закономірностями гальмування процесу виділення кисню при збільшенні кількості TiO_2 в ОСТП. При збільшенні кількості TiO_2 збільшується відстань між сусідніми PbO_2 центрами на яких адсорбовані радикали гідроксиду, що в свою чергу ускладнює рекомбінацію $\text{OH}_{\text{адс}}$.

Таким чином, результати досліджень вказують на однаковий механізм анодного процесу при електролізі водяних розчинів сульфатів на ОСТП і платині та на більшу каталітичну активність ОСТП у порівнянні з платиною. Одержані кінетичні закономірності були використані при розробці технологічних показників електрохімічного синтезу $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ і $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ на ОСТП.

Визначено, що зносостійкість ОСТП значно вище у порівнянні зі зносостійкістю покриття на основі індивідуального PbO_2 і при електролізі сульфатних розчинів ($i_a=5000 \text{ А}\cdot\text{м}^{-2}$, $T=323\dots333 \text{ К}$) становить $2\cdot 10^{-5} \dots 8\cdot 10^{-6} \text{ г}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{год}^{-1}$. Продукти зношування ОСТП не забруднюють електроліт розчинними частками і можуть бути відділені відстоюванням або фільтруванням.

У п'ятому розділі обґрунтовано вибір анодного матеріалу для регенерації водного розчину іодату натрію (VII). Встановлено, що каталітичну активність в цьому процесі мають платина та ОСТП, ОРТА не є каталітично активним. Досліджена кінетика анодного процесу на платині.

Встановлено, що показники роботи ОСТП, отриманого методом термолізу, при регенерації водного розчину іодату натрію (VII) наближаються до показників платиного аноду й перевершують показники для PbO₂, який одержано у результаті анодного осадження (табл. 2).

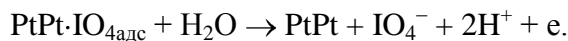
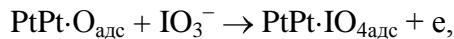
Таблиця 2

Показники роботи анодних матеріалів при синтезі іодату натрію (VII)

| Матеріал анода | Парціальна густина струму утворення NaIO ₄ (А·м ⁻²) при потенціалах (В) | | | Вихід за струмом NaIO ₄ (%) при потенціалах (В) | | |
|-----------------------------------|--|------|------|--|-----|-----|
| | 2,1 | 2,2 | 2,3 | 2,1 | 2,2 | 2,3 |
| Pt | 1210 | 1440 | 1540 | 77 | 68 | 47 |
| ОСТП | 950 | 1350 | 1500 | 76 | 69 | 53 |
| PbO ₂ анодне осадження | 425 | 750 | 1125 | 65 | 60 | 43 |

При потенціалах, що не перевищують стандартний потенціал окиснення IO₃⁻ (1,65 В) на аноді перебігає тільки процес виділення кисню $PtPt \cdot O_{адс} + H_2O \rightarrow PtPt + O_2 + 2H^+ + 2e$.

В області потенціалів, що перевищують 1,65 В, поверхня платиного анода вкрита вищими сполуками кисню. Окиснення іодат-іона на такій поверхні протікає за схемою:



Дослідження парціальних кривих прямої і зворотної ходи поляризаційних залежностей на платині (рис. 6.а) і ОСТП (рис. 6.б) показали, що при потенціалах менш 2,1 В переважним процесом є окиснення IO₃⁻ (BC_{NaIO₄} ≥ 80 %). Крива утворення IO₄⁻ практично збігається із прямим і зворотнім ходом сумарної кривої. При більших анодних потенціалах значно зростає парціальна частка струму виділення кисню. При потенціалах, що є більшими за 2,2 В, парціальна густина струму утворення NaIO₄ виходить на граничне значення. Для обох анодів гранична густина струму в наведених умовах електролізу перебуває в діапазоні 1400...1500 А·м⁻². ВС анодного процесу на ОСТП зі збільшенням густини струму наближається до показників платиного аноду.

Показано, що процес окиснення IO₃⁻ на платиновому аноді протікає за участю поверхневих кисневих сполук платини Pt(O). При зворотній ході поляризації аноду зростають, як сумарна, так і парціальні густини струму виділення кисню й утворення IO₄⁻. В області високих анодних потенціалів (більш 2,1 В) відбувається накопичення на поверхні платиного аноду адсорбованих оксиген вмістних часток, дія яких і призводить до збільшення парціальних струмів обох сумішених елек-тродних реакцій при зменшенні поляризації платиного анода.

Рис. 6. Сумарні (1, 1') й парціальні залежності окислення іодату натрію (V) (2, 2') і утворення кисню (3, 3') на платиновому аноді (а) та ОСТП (б) (1–3 прямий, 1'–3' зворотній хід)

Доведено, що кінетика окиснення іодату натрію (V) на платиновому аноді носить змішаний характер в області промислових густин струму від 400 до 1500 А·м⁻² з уповільненими стадіями розряду й доставки IO_3^- . Температурна залежність кінетики окиснення іодату натрію (V) на платиновому аноді підтверджує концентраційний характер лімітування анодного процесу. Встановлено, що хлорид-іон при концентраціях 0,01...0,10 моль·дм⁻³ є промотором процесу окиснення іодату натрію (V) на платиновому аноді. На підставі встановлених кінетичних закономірностей протікання сполучених анодних процесів на платині запропоновано механізми виділення кисню й окиснення IO_3^- . Наведені поляризаційні залежності вказують на значний вплив концентрації IO_3^- на кінетику процесу синтезу іодату натрію (VII) на платиновому аноді й необхідність використання каскадної схеми при промисловому електролізі.

У шостому розділі досліджено особливості кінетики анодного процесу та перебіг суміщених процесів при окисненні іодату натрію (V) на ОСТП у порівнянні з платиною.

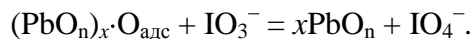
Встановлено, що гістерезис поляризаційної залежності на ОСТП (рис. 6.б) і платині (мал. 6.а) має відмінність. Для ОСТП характерною рисою є перевищення густини струму при зворотньому ході сумарної і парціальної кривої окиснення іодат-іона над густиною струму прямого ходу при потенціалах вище 2,1 В і зменшення при потенціалах менше 2,1 В. Такий хід залежностей на ОСТП при потенціалах вище 2,1 В можна пояснити дією надлишку кисню, що нагромадився в стехіометричній решітці та на поверхні оксидів композиційного ОСТП. Тому різниця між потенціалами парціальної кривої прямого і зворотнього ходу виділення кисню становить на ОСТП 25...35 мВ, на платині 55...75 мВ. Однаковий хід гістерезису прямого і зворотнього ходу парціальної кривої виділення кисню на платині й ОСТП вище 2,1 В вказує на подібний механізм виділення кисню, як в сульфатному, так і в іодатному розчині.

Поляризаційній залежності на ОСТП в іодатних розчинах (рис. 7) мають дві тафелівські ділянки. На першій – основним процесом є окиснення IO_3^- ($\text{BC}_{\text{NaIO}_4} \geq 80\%$). Закінчення першої та-

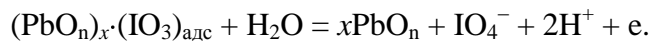
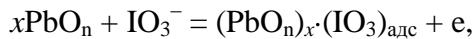
фелівської дільниці обумовлено концентраційними обмеженнями по IO_3^- , що призводить до утворення граничних густин струму на парціальних поляризаційних залежностях окиснення IO_3^- . Друга дільниця відповідає переважному суміщеному процесу виділення кисню. Зміна концентрації IO_3^- практично не впливає на форму сумарної і парціальної поляризаційних залежностей. Зменшення концентрації IO_3^- з підвищенням ступеня регенерації NaIO_4 призводить до росту анодного потенціалу в результаті росту концентраційної поляризації та зменшенню величини граничного струму окиснення IO_3^- .

Рис. 7. Сумарні (1–5) і парціальні залежності окиснення IO_3^- (1'–5') поляризаційні залежності на ОСТП при співвідношенні $[\text{IO}_3^-]:[\text{IO}_4^-]$: 1 – 9:1; 2 – 4:1; 3 – 1:1; 4 – 1:1; 5 – 1:4; 6 – 1:9.

На основі досліджень перебігу суміщених анодних процесів при електролізі розчину NaIO_3 на ОСТП запропоновано наступний механізм. При потенціалах нижче ТНЗ ОСТП окиснення іодат-іона протікає через стадію утворення лабільного кисню на ОСТП:



При потенціалах вище ТНЗ відбувається зміна анодного механізму у зв'язку з адсорбцією і наступним окисненням IO_3^- безпосереднє на поверхні ОСТП:



Перебіг суміщеного процесу виділення кисню на ОСТП з іодатних розчинів і вплив TiO_2 складової на гальмування реакції утворення молекули кисню аналогічний тому, що встановлений на ОСТП в сульфатних розчинах.

На підставі одержаних кінетичних залежностей запропоновано технологічні параметри каскадної схеми електролізу при регенерації розчину іодату натрію (VII) із застосуванням ОСТП.

Зносостійкість ОСТП при регенерації водяних розчинів іодату натрію (VII) ($i_a=1000 \text{ A}\cdot\text{м}^{-2}$, $T=303\dots313 \text{ K}$) становить $(6\dots8)\cdot 10^{-5} \text{ г}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{год}^{-1}$, що значно вище за зносостійкість покриття на основі індивідуального PbO_2 . Лабораторні дослідження процесу регенерації іодату натрію (VII) довели, що продуктом зношування аноду є тверді частки ОСТП, які можуть бути відділені від електроліту відстоюванням або фільтруванням.

У сьомому розділі наведені результати дослідження кінетики суміщених анодних процесів на ОСТП при електролізі водяних розчинів NaCl . Встановлено, що ОСТП, з вмістом 21...30 мол. % Co_3O_4 практично не поступається покриттю з індивідуального Co_3O_4 каталітичною активністю в

Рис. 8. Поляризаційні залежності на ОКТП в $4,8 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3} \text{ NaCl}$ з урахуванням (1 – 5) та без урахування (1'–5') омічної складової в залежності від вмісту Co_3O_4 в ОСТП (мол. %): 1 – 100;
2 – 30; 3 – 25; 4 – 21; 5 – 16

Рис. 9. Анодні (1-6) та катодні (1'-6') потенціостатичні залежності на ОКТП при 298 K , $P_{\text{Cl}_2} = 1 \text{ атм}$, $\text{pH} = 2$ при концентрації NaCl ($\text{моль} \cdot \text{дм}^{-3}$):
1,1' – 0,100; 2,2' – 0,180; 3,3' – 0,316;
4,4' – 0,560;
5,5' – 1,000; 6,6' – 3,160.

реакції виділення хлору (рис. 8) при значно вищій зносостійкості. Збільшення вмісту TiO_2 в ОКТП призводить до зниження кількості активних центрів Co_3O_4 на поверхні композиційного покриття. Що, в свою чергу, є причиною значного росту дійсної густини струму на активних Co_3O_4 ділянках. Зменшення вмісту Co_3O_4 в ОСТП призводить до збільшення омічних втрат напруги. Значні омічні втрати напруги на ОКТП пояснюються збідненням каталітичного покриття носіями заряду. Тому при густині струму вище за $1500 \text{ A} \cdot \text{м}^{-2}$ можливе досягнення критичного потенціалу Co_3O_4 з наступним руйнуванням покриття.

За показником перенапруги (45...60 мВ) ОКТП є каталітично активним в реакції виділення хлору.

Обробка поляризаційних залежностей виділення хлору на ОКТП при різних температурах, згідно температурно-кінетичного методу, дозволила розрахувати енергію активації анодного процесу, яка становить більш ніж $45 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Таке значення енергії активації та її залежність від перенапруги подібна до показників на ОРТА та свідчить про те, що поляризація має електрохімічну природу.

Потенціостатичні вимірювання дозволили встановити, що анодна частина поляризаційної кривої має дві лінійні ділянки (рис. 9). Нахил першої становить 40 мВ ($E_a = 1,42 \text{ В}$), що добре збігається з літературними даними для ОРТА. Нахил другої ділянки у 80 мВ пояснюється невеликими методами дослідження, яка потребує щоб товщина шару анодного покриття не перевищувала декількох мкм, що не можуть бути реалізовані в ОКТП. Тому нахил 80 мВ при аналізі кінетичних даних до розгляду не приймався. На катодній частині поляризаційної кривої виявлено дільницю близьку до лінійної з нахилом 120 мВ, за якою спостерігається перехід в область граничної густини струму.

Причому лінійний характер ділянки більш виражений у концентрованих розчинах. Нахил близький до 120 мВ ($E_k = 1,31 \text{ В}$) характерний для катодного процесу відновлення Cl_2 на RuO_2 і ОРТА. Граничний катодний струм, як на RuO_2 і ОРТА, має дифузійну природу. Встановлено, що порядок анодної реакції по хлориду змінюється від 0,77 до 0,5 зі зростанням концентрації NaCl від 0,1 до

3,16 моль·дм⁻³. Порядок катодної реакції по Cl⁻ так само змінюється зі зростанням концентрації NaCl від -0,95 до -0,42. Одержані результати не є абсолютними, тому що не було усунуто вплив специфічної адсорбції Cl⁻, що зростає з ростом концентрації NaCl.

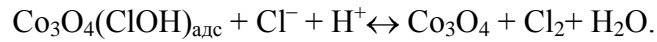
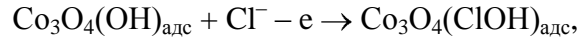
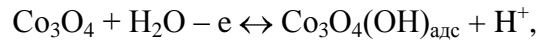
Для уточнення кінетичних параметрів реакції окиснення–відновлення хлору потенціостатичні виміри проводилися в присутності фонового електроліту – розчину 1 моль·дм⁻³ Na₂SO₄. Аніон SO₄²⁻ адсорбується значно сильніше за Cl⁻ і пригнічує специфічну адсорбцію хлорид-іона. У присутності сульфату було встановлено наступні порядки реакцій: P^A_{Cl⁻} = 1,12 і P^K_{Cl⁻} = -0,85. Отримані дробові порядки реакції по хлориду можуть бути пояснені конкурентним характером адсорбції хлориду й сульфату на поверхні композиційного покриття. Для визначення порядків анодної й катодної реакції по молекулярному хлору були проведені потенціостатичні виміри в розчині 1 моль·дм⁻³ Cl⁻ при різному парціальному тиску молекулярного хлору. При E_a=1,42 В і E_k=1,31 В були визначені величини P^A_{Cl₂} = 0,82 і P^K_{Cl₂} = -0,13. Одержані величини співпадають з порядками реакції окиснення–відновлення хлору на ОРТА.

Для з'ясування впливу рН на перебіг електродних процесів на поверхні Co₃O₄ та процеси руйнування ОКТП були проведені циклічні потенціодинамічні вимірювання в хлоридних (рис. 10) і хлоридно-сульфатних розчинах. Піки E₁^a і E₁^k, на титановому аноді з Co₃O₄ покриттям відповідають реакції Co₃O₄+2H⁺+2e→3CoO+H₂O, E=0,993-0,059pH. Їх відсутність на ОКТП свідчить про більш високу стійкість оксидної композиції Co₃O₄/TiO₂ у порівнянні з індивідуальним Co₃O₄ у кислих середовищах завдяки наявності TiO₂ складової ОКТП.

Рис. 10. Циклічні вольтамерограми для Co₃O₄ (1,2) і ОКТП (1',2') електродів в 1 моль·дм⁻³ NaCl при рН: 1,1' – 1,9; 2,2' – 1,0

Встановлено, що характер впливу рН на процес розряду–іонізації хлору на анодах з ОКТП близький до того, що має місце на ОРТА. На підставі експериментальних даних з'ясовано, що в водних розчинах на поверхні поляризованого Co₃O₄/TiO₂-шару відбувається взаємодія шпінельної фази Co₃O₄ з OH⁻ з утворенням [Co²⁺(Co³⁺)₂O₄]OH_{адс}. Це пояснює високу активність покриття з Co₃O₄.

Проведено аналіз отриманих кінетичних параметрів, на підставі якого визначено коефіцієнт переносу анодного процесу $\nu = 0,5$. Одержані кінетичні параметри реакції розряду–іонізації хлору на анодах з ОКТП відповідають стадійній схемі виділення хлору:



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

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

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

Рис. 11. Залежність виходу за струмом виділення кисню від концентрації NaCl на ОСТП (1) та ОРТА (2) при pH=5

Дослідження каталітичної активності отриманих анодів та їх селективності стосовно цільового процесу виділення хлору дозволили встановити, що ОКТП мають такі ж високі електрокаталітичні властивості й селективність стосовно реакції виділення хлору, як і ОРТА, а в розведених розчинах NaCl (менш 2 моль·дм⁻³) селективність Co₃O₄/TiO₂ – покриття вища, ніж ОРТА (рис. 11).

Ресурсні випробування ОКТП проводилися в розчині 2 моль·дм⁻³ NaCl в умовах електро-синтезу гіпохлориту натрію (рис. 12). pH електроліту становив від 9...10, анодна густина струму 1000 А·м⁻², температура 313 К.

Встановлено, що найменшу стійкість мають ОКТП з високим вмістом Co₃O₄ (вище 30 мол. %) При зменшенні вмісту оксиду кобальту швидкість зносу значно зменшується й знос активного шару електродів, що містить від 25 до 16 мол. % Co₃O₄, встановлено в межах від 8,2·10⁻⁶ до 6,3·10⁻⁶ г·см⁻²·год⁻¹.

Рис. 12. Знос ОКТП в залежності від співвідношення компонентів активно оксидного шару (%мол.): 1 – Co₃O₄ (100); 2 – Co₃O₄/TiO₂ (30/70); 3 – Co₃O₄/TiO₂ (25/75); 4 – Co₃O₄/TiO₂ (21/79); 5 – Co₃O₄/TiO₂ (16/84)

Однак, як було визначено, зниження вмісту Co₃O₄ призводить до зниження каталітичної активності й електропровідності *i*, отже, збільшенню падіння напруги в активному шарі аноду. Тому оптимальним є склад активного шару, що містить (мол. %): Co₃O₄ – 25, TiO₂ – 75. Швидкість зносу такого ОКТП (тришарове покриття) дорівнює 1,7·10⁻⁵ г·см⁻²·год⁻¹, що у декілька десятків разів менше ніж швидкість зносу активного шару з індивідуального Co₃O₄.

У восьмому розділі наведені результати лабораторних і дослідно-промислових випробувань малозношуваних анодів, що складаються з титанового струмопідводу, каталітично-активного оксидного композиційного покриття (ОСТП або ОКТП) і функціонального прошарку, для переш-

кодження виникненню перехідного опору на титановому струмопідводі. Композиційні ОСТП і ОКТП наносили термолізом на просічно-тягнену сітку із ВТ-1.0 з прошарком $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$. Для випробувань використовувалися композиційні покриття ОСТП (мол. %): $\text{PbO}_2 - 50$; $\text{TiO}_2 - 50$; і ОКТП (мол. %): $\text{Co}_3\text{O}_4 - 30$; $\text{TiO}_2 - 70$.

Електросинтез $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ проводили на лабораторному електролізері з струмовим навантаженням 25 А і анодною густиною струму $4000 \text{ А}\cdot\text{м}^{-2}$ (табл. 3). Склад вихідного розчину ($\text{г}\cdot\text{дм}^{-3}$): $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - 440$, $\text{H}_2\text{SO}_4 - 8$, $\text{NH}_4\text{CSN} - 0,3$, $\text{NH}_4\text{Cl} - 0,1$. Напруга електролізу при 291 К склала 5,7 В. Показники електролізу були стабільні протягом всього часу роботи електролізера (2000 год).

Таблиця 3

Результати електрохімічного синтезу $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ в лабораторному електролізері

| Показники електролізу | Цикли електролізу | | |
|---|-------------------|-----------|-----------|
| | 1 | 2 | 3 |
| Концентрація $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{г}\cdot\text{дм}^{-3}$: | 95...110 | 195...215 | 270...300 |
| Проток аноліту, $\text{дм}^3\cdot\text{год}^{-1}$ | 0,74–0,80 | 0,80–0,84 | 0,84–0,92 |
| Середній ВС $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, % | 74,8 | 66,0 | 61,4 |
| Питома витрата електроенергії на 1 кг $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, кВт·год | 1,98 | 2,23 | 2,38 |

Під час випробувань були одержані розчини з вмістом $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ до $350 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$. Однак вихід за струмом $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ при такій його концентрації в електроліті не перевищував 35 %, що вказує на низьку ефективність збільшення концентрації $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ в аноліті вище за $300 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$.

Значення виходу за струмом $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ на ОСТП на 12...14 % нижче, ніж на платиновому аноді. Однак, синтез $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ на платиновому аноді проводиться при температурі не вище за 278 К. Тому, з огляду на низькі витрати при виготовленні аноду на основі ОСТП у порівнянні з платиновими та більші витрати на охолодження електролізера у разі застосування платини, можна говорити про перспективність використання ОСТП у синтезі ПСА.

Електросинтез NaIO_4 проводився на лабораторному електролізері з площею аноду 500 см^2 . Вихідний розчин мав склад ($\text{г}\cdot\text{дм}^{-3}$): $\text{NaIO}_3 - 106$, $\text{NaIO}_4 - 2$, температура електролізу 313 К

Було проведено 80 циклів регенерації (800 годин). Показники електролізу залишалися стабільними протягом всього часу регенерації (табл. 4). Знос ОСТП на першій стадії регенерації не перевищував $2\cdot 10^{-5} \text{ г}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{год}^{-1}$. На третій ступені регенерації, коли на виділення кисню витрачається більше половини пропущеного струму, знос покриття підвищувався до $8\cdot 10^{-5} \text{ г}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{год}^{-1}$. Аналізи регенованих розчинів методом рідинної хроматографії показали, що вміст іонів свинцю в електроліті після електролізу не перевищував його вихідний вміст (до $0,002 \text{ мг}\cdot\text{дм}^{-3}$). Таким чином, знос композиційного оксидного активного шару відбувався не за рахунок утворення іонів свинцю, а за

рахунок відколу часточок активного покриття зростаючими пухирцями кисню. Видалення сколів ОСТП із розчину здійснювалося за допомогою відстоювання й фільтрації.

Таблиця 4

Результати регенерації розчину іодату натрію (VII) в лабораторному електролізері

| Показники електролізу | Цикли електролізу | | |
|--|-------------------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 |
| Струмове навантаження, А | 45 | 30 | 25 |
| Анодна густина струму, А·м ⁻² | 900 | 600 | 500 |
| Напруга електролізу, В | 6,0 | 5,2 | 4,6 |
| Концентрація NaIO ₄ , г·дм ⁻³ | 54 | 76 | 90 |
| Проток анолиту, дм ³ ·год ⁻¹ | 2,35 | 3,00 | 3,22 |
| Середній ВС NaIO ₄ , % | 68 | 55 | 45 |
| Витрати електроенергії на 1 кг NaIO ₄ кВт·год | 2,21 | 2,36 | 2,56 |

Для електрохімічної обробки целюлози (відбілки) використовували малозношувані аноди з ОСТП та ОКТП (табл. 5). Склад розчину (г·дм⁻³): NaCl – 50, целюлози сульфатної – 20.

Високий ВС гіпохлориту натрію на ОКТП свідчить про селективність покриття стосовно реакції виділення хлору. ВТ на ОСТП трохи нижчій. Однак ОСТП дозволяє проводити процес відбілювання при більш високій швидкості й має в 4 рази більший термін служби.

При електрохімічному відбілюванні поряд з утворенням активного хлору підвищується лужність розчину, що дозволяє за одну операцію провести і обробку гіпохлоритом і підлучення оброблюваної целюлози. Застосування електрохімічної технологія відбілки целюлози дозволяє підвищити її білизну з 48...50 % при традиційній хімічній обробці до 75...76 % та дає можливість регенерувати відпрацьовані розчини, що містять NaCl.

ОКТП було застосоване в установках знезараження води на ВАТ “Время” та генераторах водного розчину гіпохлориту натрію. При електролізі водного розчину NaCl з концентрацією 100...120 г·дм⁻³ та $T \leq 293$ К концентрація NaClO досягала 12...14,5 г·дм⁻³, анодна густина струму складала 1000...1200 А·м⁻² при середньому ВС_{NaClO} 64...74 %. Ресурс роботи аноду з ОКТП (тришарове покриття товщиною 10...13 мкм) становив не менш 1500 годин. Після закінчення ресурсу роботи покриття регенерується без погіршення його технологічних показників.

Основні показники процесу електрохімічної відбілки целюлози

| Показник | ОСТП | ОКТП |
|---|------|------|
| Анодна густина струму $A \cdot m^{-2}$ | 1000 | 750 |
| Вихід за струмом $NaClO$, % | 74 | 82 |
| Тривалість електролізу, хв | 20 | 20 |
| Тривалість дозрівання, хв | 120 | 120 |
| Залишковий вміст активного хлору, $г \cdot дм^{-3}$: | | |
| - після електролізу | 5,58 | 5,83 |
| - після дозрівання | 1,67 | 1,68 |
| pH розчину після електролізу | 10,8 | 10,6 |
| Білизна, %: | | |
| - вихідна | 26 | 26 |
| - після обробки | 76 | 75 |

Електродіалізатор, що мав анод з ОСТП, експлуатувався протягом 16 місяців. В якості анолізу використовувався розчин $20 \dots 50 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$. Електрохімічні характеристики аноду с ОСТП були стабільними протягом всього терміну експлуатації. Руйнування покриття не виявлено.

Зі застосуванням ОСТП було проведено синтез рідини з магнітними властивостями (колоїдного розчину магнетиту). Вихідний розчин містив $80 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3} \text{ FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{pH} = 1,0 \dots 1,5$ досягалось додаванням H_2SO_4 . Електрохімічна технологія забезпечила стабільність процесу окиснення Fe^{2+} в Fe^{3+} і керованість процесом досягнення співвідношення $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 1 : 2$ в розчині. Експлуатаційні показники ОСТП були стабільні протягом всього терміну досліджень – 750 годин.

Лабораторні, дослідно-промислові і ресурсні випробування малозношуваних анодів з ОСТП і ОКТП довели їх високі технологічні і експлуатаційні характеристики в електрохімічному синтезі неорганічних речовин. Аналіз одержаних в результаті електролізу розчинів не виявив наявності продуктів руйнування покриттів.

У додатках наведені акти дослідно-промислових випробувань розроблених ОСТП і ОКТП в процесах електросинтезу, технологічні показники електролізу, показники стійкості розроблених композиційних. А також використання результатів дисертаційної роботи при викладанні професійно-орієнтованих дисциплін на кафедрі технічної електрохімії НТУ “ХПІ”. В акті впровадження технологічного процесу нанесення ОКТП при виготовленні малозношуваних анодів генераторів активного хлору наведено економічне обґрунтування економічної доцільності розробки.

ВИСНОВКИ

У результаті виконання дисертаційної роботи вирішено важливу науково-прикладну проблему – розроблено науково обґрунтовані засади створення малозношуваних анодів на основі композиції оксидів неблагородних металів, що мають каталітичну активність й селективність в електрохімічному синтезі $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, NaIO_4 й NaClO . Внаслідок проведених теоретичних і експериментальних досліджень сформульовані такі висновки:

1. Запропоновано новий підхід до складу малозношуваних анодів – каталітично активне композиційне оксидно-металеве покриття, титановий струмопідвод і прошарок, що перешкоджає виникненню перехідного опору на струмопідводі. У якості прошарку обрано оксидне рутенієво-титанове покриття. Визначено мінімальний вміст RuO_2 в прошарку – $0,1 \text{ г}\cdot\text{м}^{-2}$, що запобігає виникненню перехідного опору на титановому струмопідводі.

2. Отримано систематичні дані щодо впливу співвідношення складових ОСТП і ОКТП на структуру композиційних покриттів, фізико-хімічні властивості і можливість керування перебігом суміщених анодних процесів при електрохімічному синтезі. У складі ОСТП ідентифіковано: рутильну фазу β - PbO_2 і TiO_2 , хлор; у складі ОКТП – шпінель, що відповідає кобальтиту кобальту, рутильну фазу TiO_2 , хлор.

3. За критеріями однорідності структури, питомого електричного опору, адгезії до основи й зносостійкості при електрохімічному синтезі обґрунтовано склад композиційних покриттів (мол. %): $\text{PbO}_2/\text{TiO}_2$ – 50/50 і $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ – 30/70. Властивості індивідуальних оксидів, які входять до складу ОСТП і ОКТП, доповнюючи один одного, складають весь комплекс властивостей покриття малозношуваного аноду.

4. Обґрунтовано вибір методу термічного розкладання покривних розчинів на основі азотнокислого свинцю й хлориду титану (IV) і азотнокислого кобальту й хлориду титану (IV), як такого що дозволяє одержувати багат шарові компактні композиційні покриття з адгезією до поверхні основи, варіювати співвідношення складових у широкому діапазоні, впливати на їх елек-тропровідність і електрохімічну активність. Термічне розкладання покривного розчину для одержання ОСТП і ОКТП повністю завершується при $643\dots 663 \text{ К}$. Термічне розкладання покривних розчинів для одержання ОСТП необхідно проводити при тиску не менш $1,013\cdot 10^6 \text{ Па}$.

5. Знайшли подальший розвиток уявлення про кінетику суміщених процесів при високій густині струму на композиційних оксидно-металевих покриттях. Встановлено кінетичні залежності процесу електролізу водяних розчинів сульфатної кислоти на ОСТП в діапазоні концентрації $0,05\dots 11,68 \text{ моль}\cdot\text{дм}^{-3}$ і густини струму $10\dots 10000 \text{ А}\cdot\text{м}^{-2}$. Показано, що зміна потенціалу ОСТП впливає на природу часток, що адсорбуються на поверхні покриття, а, значить, і на селективність процесу електролізу водяних розчинів сульфатної кислоти. Умовами електрохімічного синтезу

$S_2O_8^{2-}$ на ОСТП є: анодний потенціал більше 2,1 В, концентрація H_2SO_4 не менше 5 моль·дм⁻³. Визначено, що енергія адсорбції продуктів анодної реакції при електролізі водяних розчинів сульфатної кислоти на ОСТП менша у порівнянні із платиною, що пояснює високу каталітичну активність ОСТП у синтезі $S_2O_8^{2-}$ при 293 К.

6. Добавка Cl^- в сульфатний електроліт у кількості 0,01 моль·дм⁻³, призводить до зниження парціальної густини струму виділення кисню та збільшення парціальної густини струму, що витрачається на окиснення сульфат-іона. Добавки Br^- , I^- , F^- також гальмують процес виділення кисню але й знижують парціальний струм окиснення сульфат-іона. Запропоновано механізм виділення кисню на ОСТП, що узгоджується з отриманими кінетичними закономірностями анодного процесу при електролізі водяних розчинів H_2SO_4 .

7. Встановлено, що композиційне ОСТП не поступається платині при електрохімічній регенерації водяних розчинів іодату натрію (VII) при густині струму від 400 до 3000 А·м⁻². Показники анодно осадженого PbO_2 значно поступаються ОСТП і платині. ОРТА не може бути застосоване для синтезу іодату натрію (VII).

8. Показано вирішальне значення потенціалу ОСТП при електролізі розчинів іодату натрію (V) на природу адсорбованих часток, селективність і механізм анодного процесу. При потенціалах нижче точки нульового заряду ОСТП окиснення іодат-іона протікає через стадію утворення лабільного кисню. При потенціалах вище точки нульового заряду відбувається окиснення IO_3^- , що адсорбований на поверхні композиційного покриття. Доведено, що природа адсорбованих, як на платиновому аноді так і на ОСТП, часток визначають механізм і кінетичні показники анодного процесу електрохімічного синтезу іодату натрію (VII), а хлорид-іон при концентраціях 0,01...0,10 моль·дм⁻³ є промотором процесу окиснення іодат-іонів.

9. Кінетика окиснення $NaIO_3$ носить змішаний характер з уповільненими стадіями розряду і дифузії в області промислових густин струму – 400...1500 А·м⁻². Запропоновано механізм перебігу суміщених процесів на ОСТП, що узгоджується з отриманими кінетичними закономірностями анодного процесу при електролізі водяних розчинів $NaIO_3$.

10. Встановлено, що стадією, що лімітує процес виділення хлору на ОСТП в насичених хлором концентрованих розчинах при $pH < 4$ є розряд хлорид-іона. Кінетичні параметри – порядки реакцій по Cl^- ($P_{Cl^-}^A = 1,12$, $P_{Cl^-}^K = -0,85$), по Cl_2 ($P_{Cl_2}^A = 0,82$, $P_{Cl_2}^K = -0,13$), коефіцієнт переносу анодного процесу $\beta = 0,5$ свідчать про подібний з ОРТА механізм реакції розряду-іонізації хлору. На підставі аналізу експериментальних даних, отриманих на ОСТП, і їхнього зіставлення з відомими механізмами запропонована трьох стадійна схема виділення хлору на ОСТП. Встановлено, що в концентрованих хлоридних розчинах (більше 2 моль·дм⁻³) вихід за струмом хлору на ОСТП близький до того, що спостерігається на ОРТА, а в розведених розчинах перевищує його на 3...4 %.

11. Одержали розвиток уявлення про спряженість процесів виділення кисню й зношування оксидних композиційних покриттів та позитивний вплив TiO_2 складової на гальмування процесу виділення кисню і зносу композиційного оксидного покриття.

12. Запропоновано ресурсо- і енергозберігаючі технологічні параметри каскадної схеми електролізу при електрохімічному синтезі $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, регенерації розчину іодату натрію (VII) зі застосуванням малозношуваних анодів з ОСТП та технологічні параметри електрохімічного синтезу розчинів NaClO зі застосуванням малозношуваних анодів з ОКТП.

13. Зносостійкість ОСТП при електролізі розчинів сульфатів ($i_a=5000 \text{ А}\cdot\text{м}^{-2}$, $T=323\dots333 \text{ К}$) становить $2\cdot 10^{-5}\dots 8\cdot 10^{-6} \text{ г}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$, а при регенерації розчину іодату натрію (VII) ($i_a=1000 \text{ А}\cdot\text{м}^{-2}$, $T=303\dots313 \text{ К}$) – $(6\dots 8)\cdot 10^{-5} \text{ г}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$, що значно перевершує зносостійкість покриття на основі індивідуального PbO_2 . Зносостійкість ОКТП при електролізі розчинів хлоридів ($i_a=1000 \text{ А}\cdot\text{м}^{-2}$, $T=298 \text{ К}$) становить $3\cdot 10^{-5}\dots 8\cdot 10^{-6} \text{ г}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$, що дозволяє встановити строк експлуатації тришарового ОКТП для електросинтезу гіпохлориту натрію не менш 3000 годин. Продукти зношування цих покриттів можуть бути виділені з електроліту відстоюванням або фільтруванням.

14. Позитивні результати дослідно-промислових випробувань анодів з ОСТП і ОКТП свідчать про високі технічні й експлуатаційні характеристики цих анодів при відбілюванні целюлози (ТОВ “Кронекс-Україна”), електрохімічному синтезі $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Харківський дослідний коксохім завод), регенерації розчинів NaIO_4 (Державний центр лікарських засобів), електрохімічному знезараженні води (ЗАТ “Время” і плавальний басейн спорткомплексу НТУ “ХП”), електрохімічному синтезі гіпохлориту натрію, електродіалізі стічної води очисних споруд на ВАТ “Хартрон-Плант” та економічну доцільність по результатам впровадження на ТОВ “Альянс груп”. Малозношувані аноди з ОСТП і ОКТП рекомендовані для застосування в електрохімічному синтезі неорганічних речовин. Наведені в дисертації теоретичні, методичні та технологічні розробки використовуються в навчальному процесі на кафедрі технічної електрохімії НТУ “ХП” при викладанні дисциплін “Технічна електрохімія”, “Електросинтез в хімічній технології”, “Сучасні технології електрохімічних виробництв та хімічних джерел струму”.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Горбачев А.К., Тульский Г.Г., Сенкевич И.В., Слабоспицкая Е.А. О возможности применения диоксидсвинцовых титановых анодов в процессе хромирования // Гальванотехника и обработка поверхности. – М: РХТУ. – 1997. – Т. 5, № 2. – С. 32–37.

Здобувачем запропоновано склад аноду, визначені показники технологічного процесу виготовлення аноду, встановлені технологічні параметри електролізу.

2. Горбачев А.К., Тульский Г.Г., Слабоспицкая Е.А., Сенкевич И.В. Анодные процессы на платине при электролизе водных растворов иодата натрия // Журнал прикладной химии. – С-П: Наука. – 1998. – Т 71, Вып. 9. – С. 1456–1461.

Здобувачем запропонована методика дослідження суміщених анодних процесів та обґрунтована участь кисневмісних часток під час перебігу анодного процесу.

3. Горбачев А.К., Тульский Г.Г., Сенкевич И.В., Слабоспицкая Е.А. Оптимизация электролиза при получении персульфата аммония на диоксидсвинцовых анодах // Сборник научных трудов ХГПУ “Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье”. – Харьков: ХГПУ. – Харьков: ХГПУ. – 1998. – Вып. 6, Ч 3. – С. 57–59.

Здобувачем розроблена конструкція лабораторного електролізера, обрано склад каталітично-активного покриття аноду, проведена інтерпретація одержаних результатів.

4. Горбачев А.К., Тульский Г.Г., Сенкевич И.В., Слабоспицкая Е.А. Электродные процессы на диоксидсвинцовых титановых анодах в кислых средах // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. – Харьков: ХГПУ. – 1998. – Вып. 18. – С. 43–45.

Здобувачем запропоновані кінетичні рівняння електродних процесів та обґрунтовано вплив двооксиду свинцю на селективність анодного процесу.

5. Горбачев А.К., Тульский Г.Г., Сенкевич И.В., Слабоспицкая Е.А. Диоксидсвинцовый титановый анод, анодные процессы на нем и возможности применения для электролиза кислых растворов. // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: УГХТУ. – 1999. – № 1. – С. 89–91.

Здобувачем запропоновано прошарок для перешкодження виникнення перехідного опору між титановим струмопідводом малозношуваного аноду і композиційним покриттям, та встановлена залежність кінетичних параметрів анодного процесу від концентрації сульфат-іонів.

6. Тульский Г.Г., Самойленко Н.Н., Байрачный В.Б. Применение малоизнашиваемых анодов в электросинтезе персульфата аммония // Вісник Харківського державного політехнічного університету. – Харків: ХДПУ. – 1999. – Вип. 39. – С. 38–40.

Здобувачем обґрунтовано застосування малозношуваного аноду на основі оксидів неблагородних металів в електросинтезі пероксодисульфату амонію та інтерпретовано результати роботи лабораторного електролізера.

7. Горбачев А.К., Тульский Г.Г., Сенкевич И.В., Слабоспицкая Е.А. Об электродных процессах на диоксидсвинцовых титановых анодах и возможности их применения для электролиза кислых растворов // Журнал прикладной химии. – С-П: Наука. – 1999. – Т. 72, Вып.3. – С.415–420.

Здобувачем доведена можливість використання композиційних анодів на основі двооксиду свинцю для регенерації розчинів іодату натрію (VII), та встановлено залежність зносу композиційного аноду від параметрів електролізу.

8. Горбачев А.К., Тульский Г.Г. О возможностях интенсификации электролиза и снижения энергопотребления в производстве хлора и гидроксида натрия диафрагменным методом // Журнал прикладной химии. – С-П: Наука. – 1999. – Т. 72, Вып. 5. – С. 779–785.

Здобувачем запропоновані еквівалентна електрична схема вертикальної електролізної ячейки і номограма, що дозволяє оптимізувати розміри електролізної ячейки та технологічні параметри електрохімічного синтезу неорганічних речовин.

9. Горбачев А.К., Тульский Г.Г., Бровин А.Ю., Куликова Т.П., Ивченко Ю.Н. Активация поверхности отработанного ОРТА оксидами кобальта // Вісник Харківського державного політехнічного університету. – Харків: ХДПУ. – 2000. – Вып. 105. – С. 55–57.

Здобувачу належить гіпотеза про можливість створення композиційного покриття, на основі кобальтиту кобальту та двооксиду титану, що є каталітично активним при електролізі хлоридних розчинів та запропоновано метод термолізу для одержання такого покриття.

10. Горбачев А.К., Тульский Г.Г., Бровин А.Ю., Куликова Т.П. Влияние различных факторов на электрохимический синтез дезинфицирующих растворов гипохлорита // Вісник Харківського державного політехнічного університету. – Харків: ХДПУ. – 2000. – Вып. 115. – С. 43–46.

Здобувачем запропонована методика дослідження суміщених анодних процесів та інтерпретовані одержані результати.

11. 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”. – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2001. – № 23, Т 2. – С. 81–84.

Здобувачем розроблені методики попередньої обробки поверхні титанового струмопідводу, нанесення оксидного рутенієвого титанового прошарку та оксидного кобальтового титанового активного шару. Проведено узагальнення та інтерпретація одержаних результатів.

12. 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 “ХПІ”. – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2002. – № 9, Т 2. – С. 23–26.

Здобувачем, на підставі дослідження процесу електролізу хлоридних розчинів на оксидних кобальтових титанових анодах, доведена висока каталітична активність та селективність цих анодів в синтезі гіпохлориту натрію.

13. Тульський Г.Г. Особенности перебігу суміщених електродних процесів при електро-синтезі хлорату натрію // Вісник Національного технічного університету “ХПІ”. – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2002. – № 16. – С. 95–98.

14. 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 “ХПІ”. – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2002. – № 17. – С. 71-74.

Здобувачем обґрунтовано вплив TiO_2 складової композиційного покриття на гальмування суміщеного процесу виділення кисню.

15. Горбачев А.К., Бровин А.Ю., Тульский Г.Г., Ваулина Е.Н. Влияние анодного материала на процессы электрохимического синтеза растворов гипохлорита натрия // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: УГХТУ. – 2003. – № 1. – С. 112–116.

Здобувачем визначено вплив складу розчину, природи матеріалу аноду, густини струму, тривалості електролізу на вихід за струмом гіпохлориту натрію.

16. 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 “ХПІ”. – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2003. – № 13. – С. 29–32.

Здобувачем визначені порядки реакцій, що перебігають на $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ анодні при його анодній і катодній поляризації в хлоридних та хлоридно-сульфатних розчинах.

17. Тульский Г.Г., Горбачев А.К., Бровин А.Ю. Распределение потенциала и тока в хлорных диафрагменных электролизерах с отводом газов с тыльной стороны выносных электродов и возможности интенсификации процесса электролиза // Журнал прикладной химии. – С-П: Наука, – 2003. – Т. 76, – Вып. 12. – С. 1987–1991.

Здобувачем, з використанням математичної моделі розподілу потенціалу і струму по висоті електролізної ячейки, порівняні різні типи конструкції ячеек хлорних вертикальних електролізерів.

18. 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 “ХПІ”. – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2004. – № 13. – С. 85–88.

Здобувачу належать узагальнення одержаних результатів та рекомендації по областям зас-тосування композиційних покриттів різного складу малозношуваних анодів при електролізі хлоридних розчинів низької концентрації.

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

Здобувачем виконано конструктивний розрахунок електролізної установки, визначені технологічні параметри експлуатації, доведена можливість регенерації відпрацьованих ОРТА для використання в електросинтезі гіпохлориту натрію.

20. Тульський Г.Г., Горбачов А.К., Сінкевич І.В., Бровін О.Ю. Одержання персульфату амонію на діоксидсвинцевих титанових анодах // Вісник Національного технічного університету “ХПІ”. – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2004. – № 29. – С. 117–120.

Здобувачем обґрунтована можливість застосування двооксиду свинцю в складі малозношуваного аноду для електрохімічного синтезу персульфату амонію

21. Тульский Г.Г. Особенности использования диоксида свинца при разработке малоизнашиваемых анодов // Вісник Національного технічного університету “ХПІ”. – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2004. – № 34. – С. 113–116.

22. Тульский Г.Г. О роли подслоя при использовании диоксида свинца в комбинированных анодах // Вісник Національного технічного університету “ХПІ”. – Харків: НТУ “ХПІ”, – 2004. – № 41. – С. 105–108.

23. 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. – № 2. – С. 181–184.

Здобувачем виконані комплексні дослідження суміщених процесів на $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ покритті в хлоридній розчинах та запропоновані кінетичні рівняння анодного та катодного процесів.

24. Михайленко В.Г., Тульський Г.Г., Антонов О.В. Електромембранний гідроліз солових стічних вод // Вісник Національного технічного університету “ХПІ”. – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2005. – № 15. – С. 111–114.

Здобувачем обґрунтовано застосування $\text{PbO}_2/\text{TiO}_2$ покриття малозношуваних анодів електрохімічної обробки солових стоків та визначено технологічні параметри такої обробки.

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

Здобувачем розроблені теоретичні засади вибору матеріалу аноду та розробки малозношуваних анодів на основі оксидів неблагородних металів.

26. Муратова О.М., Тульский Г.Г., Бровин А.Ю., Сенкевич И.В. Кинетика электродных процессов на PbO_2 в растворах серной кислоты // Вісник Національного технічного університету “ХПІ”. – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2005. – № 26. – С. 95–98.

Здобувачу належить узагальнення і інтерпретація результатів дослідження кінетичних закономірностей перебігу процесу виділення кисню на оксидному свинцево-титановому аноді.

27. Тульский Г.Г. Электросинтез периодата натрия на композиционных анодах на основе диоксида свинца // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: УГХТУ. – 2006. – № 2. – С. 111–115.

28. Тульский Г.Г., Бровин А.Ю., Байрачный В.Б., Куликова Т.П., Муратова Е.Н. Электрoхимическая делигнификация сульфатной целлюлозы // Экотехнологии и ресурсосбережение. – Киев: Институт газа НАН Украины. – 2006. – № 4. – С. 47–50.

Здобувачу належить ідея застосування малозношуваних анодів на основі неблагородних металів для делігніфікації сульфатної целюлози, визначені технологічні параметри електролізу, проведено узагальнення і інтерпретація результатів дослідження.

29. Тульський Г.Г., Байрачний В.Б., Бровін О.Ю. Вплив складу комбінованого металоксидного електроду на його стійкість // Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів. – Львів: Фізико-механічний інститут ім. В.Г.Карпенка. – 2006. – № 5, Т.2. – С.516–519.

Здобувачем обґрунтовано застосування методу термолізу для одержання комбінованих оксидно-металевих покриттів, як такого що дозволяє одержувати покриття з прогнозованими електрохімічними властивостями та встановлено роль TiO_2 в підвищенні зносостійкості покриттів.

30. Тульский Г.Г., Байрачный В.Б., Бровин А.Ю., Муратова Е.Н. Исследование совмещенных анодных процессов в сульфатных растворах на ОСТА // Вісник Національного технічного університету “ХПІ”. –Харків: НТУ “ХПІ”. – 2006. – № 12. – С. 122–128.

Здобувачем встановлено вплив складу покриття, концентрації сульфатної кислоти та заряду поверхні композиційного покриття на перебіг суміщених анодних процесів.

31. Тульский Г.Г., Байрачный В.Б., Бровин А.Ю., Муратова Е.Н. Влияние параметров сложной электрохимической системы на кинетику выделения кислорода // Вісник Національного технічного університету “ХПІ”. –Харків: НТУ “ХПІ”. – 2006. – № 13. – С. 58–62.

Здобувачем встановлено, що вирішальну роль в селективності суміщених анодних процесів на оксидному свинцево-титановому аноді відіграє природа адсорбованих оксиген вмісних часток, та запропоновано вміст добавок Cl^- і F^- в сульфатний електроліт як промоторів процесу окислення сульфат-іону.

32. Тульский Г.Г., Муратова Е.Н., Назаров А.В., Куликова Т.П. Влияние состояния поверхности композиционного электрода на селективность анодного процесса // Вісник Національного технічного університету “ХПІ”. –Харків: НТУ “ХПІ”. – 2006. – № 43. – С. 88–91.

Здобувачем встановлено однаковість механізму анодного процесу в розчинах сульфатної кислоти на PbO_2/TiO_2 та платиновому анодах, та більшу каталітичну активність композиційного покриття в синтезі пероксодисульфат-іонів.

33. Тульский Г.Г., Байрачный В.Б., Муратова Е.Н., Назаров А.В. Влияние состава композиционного электрода на селективность анодного процесса // Вісник Національного технічного університету “ХПІ”. –Харків: НТУ “ХПІ”. – 2006. – № 44. – С. 110–113.

Здобувачем на прикладі синтезу пероксодисульфату і іодату натрію (VII) встановлено, що змінюючи склад композиційного аноду є можливість керувати каталітичною активністю та селективністю суміщених анодних процесів.

34. Деклараційній Пат. 52044 А Україна, 7 С01G49/08. Спосіб одержання магнетиту: С01G49/08, Левітін Є.Я., Рой І.Д., Онопрієнко Т.О., Тульський Г.Г., Тищенко Р.О., № 2002010536. Заявл. 22.01.2002, Опубл. 16.12.2002, Бюл. № 12.

Здобувачем обґрунтовано вибір каталітично активного анодного покриття, конструкції аноду та технологічних параметрів електрохімічного синтезу магнетиту.

35. Деклараційній Пат. 7072 Україна, 7 С25В11/10. Склад активного шару металоксидного електрода для електролізу розчинів хлоридів: С25В11/10, Бровін О.Ю., Тульський Г.Г., Горбачов А.К., Байрачний В.Б., № 20040705692. Заявл. 12.07.2004, Опубл. 15.06.2005, Бюл. № 6.

Здобувачем обґрунтовано склад малозношуваного аноду з оксидним кобальтово-титановим покриттям з високою каталітичною активністю в реакції утворення хлору.

36. Деклараційній Пат. 10994 Україна, 7 С25В11/10. Спосіб виготовлення електрода для електрохімічних процесів: С25В11/10. Муратова О.М., Тульський Г.Г., Бровін О.Ю., Байрачний В.Б., № u 200503335. Заявл. 11.04.2005, Опубл. 15.12.2005, Бюл. № 12.

Здобувачем обґрунтовано застосування методу термолізу для нанесення оксидного свинцевого титанового каталітично активного покриття малозношуваного аноду, склад покривних розчинів, умови нанесення.

37. Деклараційній Пат. 13354 Україна, МПК (2006) С01G49/02. Спосіб отримання магнетиту: С25В11/10, Горбач Т.В., Домарьов А.П., Тульський Г.Г., № u 200510728. Заявл. 14.11.2005, Опубл. 15.03.2006, Бюл. № 3.

Здобувачем обґрунтовано технологічні параметри електросинтезу магнетиту с застосуванням оксидного свинцево-титанового каталітично-активного покриття малозношуваного аноду.

38. Горбачев А.К., Тульский Г.Г., Слабоспицкая Е.А., Сенкевич И.В. Распределение потенциала и тока по высоте вертикального электролизера для производства производства хлора и синтеза периодата натрия // Материалы международной научно-технической конференции “Информационные технологии: наука, техника, технология, образование здоровье”. – Харьков: ХГПУ. – 1995. – Ч 2. – С. 53.

Здобувачем виконані розрахунки по оптимізації конструкції електролізера для синтезу іодату натрію (VII) та розроблені технологічні параметри електролізу.

39. Горбачев А.К., Тульский Г.Г., Сенкевич И.В., Слабоспицкая Е.А. Оптимизация процессов электролиза в производствах неорганических веществ // Материалы международной научно-технической конференции “Информационные технологии: наука, техника, технология, образование здоровье”. – Харьков: ХГПУ. – 1996. – Ч 1. –С.144.

Здобувачем виконані розрахунки по оптимізації технологічних параметрів електрохімічного синтезу неорганічних речовин.

40. Горбачев А.К., Тульский Г.Г., Сенкевич И.В., Слабоспицкая Е.А. Кинетика электродных процессов на диоксидсвинцовых титановых анодах в кислых средах // Материалы междунар. научно-технической конф. “Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье”. – Харьков: ХГПУ. – 1997. – Ч 4. – С.40–43

Здобувачем запропоновано склад малозношуваного аноду з каталітично-активним покриттям на основі двооксидів свинцю і титану та встановлено гальмуючу дію іонів галогенів в суміщеній реакції виділення кисню при електролізі кислих розчинів.

41. Горбачев А.К., Тульский Г.Г., Слабоспицкая Е.А., Сенкевич И.В. Оптимизация условий электрохимической регенерации растворов периодата натрия // Сборник. научных трудов ХГПУ “Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье”. – Харьков: ХГПУ. – 1998. – Вып. 6, Ч 3. – С. 60–63.

Здобувачем розроблена конструкція лабораторного електролізера, обрано склад каталітично-активного покриття аноду, проведена інтерпретація одержаних результатів; зроблено висновок про доцільність каскадної схеми електролізу для підвищення виходу за струмом.

42. Горбачев А.К., Тульский Г.Г., Слабоспицкая Е.А. Сенкевич И.В., Куликова Т.П. Влияние ионов хлора на кинетику анодных процессов на диоксидсвинцовых титановых электродах // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. – Харьков: ХДПУ, – 1998. – Вып. 18. – С. 46–48.

Здобувачу належить постановка задачі дослідження, розробка технології виготовлення двоокиссвинцевого аноду, узагальнення та інтерпретація результатів поляризаційних досліджень.

43. Горбачев А.К., Тульский Г.Г., Слабоспицкая Е.А., Сенкевич И.В. Влияние состава электролита на кинетику анодных совмещенных реакций в кислых средах // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: УГХТУ. – 1999. – № 1. – С. 91–94.

Здобувачу належить обґрунтування участі кисню вмісних часток в перебігу суміщених процесів при електролізі водного розчину іодату натрію (V) на платиновому аноді.

44. Горбачев А.К., Тульский Г.Г. Интенсификация процессов электролиза и пути снижения ресурсопотребления в производствах водорода, хлора гидроксида натрия и кислородсодержащих соединений хлора // Вісник Харківського державного політехнічного університету. – Харків: ХДПУ. – 2000. – Вип. 115. – С. 47–52.

Здобувачем обґрунтовані основні напрямки інтенсифікації електролізу хлоридних розчинів.

45. Байрачный Б.И., Тульский Г.Г., Байрачный В.Б., Школьников Т.В. Электрохимические технологии производства металлических и металлоксидных катализаторов окисления газовых

выбросов СО и альдегидов. // Тезисы докладов международной конференции и выставки “Электрохимия, гальванотехника и обработка поверхности”. – Москва. – 2001. – С. 20.

Здобувачем запропоновано склад композиційних покриттів малозношуваних анодів на основі оксидів неблагородних металів та досліджено вплив умов синтезу цих покриттів на їх каталітичні властивості при окисленні альдегідів.

46. Горбачов А., Тульский Г., Бровин О. 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.42, Ч.1. – С. 200–202

Здобувачу належить порівняльний аналіз каталітичної активності та результати досліджень стійкості розроблених анодів у порівнянні з ОРТА в суміщеному процесі виділення кисню.

47. Рой И.Д., Левитин Е.Я., Тульский Г.Г., Оноприенко Т.А. Получение магнитных жидкостей для медицинских целей // Фармаком. – Харків: ДНЦЛЗ. – 2002. – № 3. – С. 134–137.

Здобувачем обґрунтована каталітична активність анодного покриття для електрохімічного синтезу магнетиту та інтерпретовані результати досліджень синтезу магнетиту.

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

Здобувачем запропонована методика нанесення композиційного оксидного покриття малозношуваного аноду, визначено галузі застосування розроблених анодів.

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

Здобувачем запропоновано механізм перебігу реакції виділення хлору на $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ покритті з урахуванням участі оксидного композиційного анодного покриття.

50. Тульский Г.Г., Байрачный В.Б., Клименко М.А. Методы дезинфекции питьевой воды // Матеріали Третьої наукової конференції “Молодь у вирішенні регіональних та транскордонних проблем екологічної безпеки. Перспективи формування Пан’європейської Екологічної мережі”. – Чернівці: Зелена Буковина. – 2004. – С. 303–308.

Здобувачем обґрунтована доцільність застосування композиційного $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ покриття в електрохімічному синтезі водних розчинів гіпохлориту натрію для дезінфекції питної води.

51. Байрачный Б.И., Тульский Г.Г., Смирнова О.Л., Желавская Ю.А. Теоретические и прикладные аспекты электродных процессов в хлоридных и сульфатных растворах на цветных и благородных металлах // Вісник Національного технічного університету “ХПІ”. – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2005. – № 15. – С. 31–34.

Здобувачем визначено процеси неорганічного синтезу де застосування композиційних малозношуваних анодів на основі оксидів неблагородних металів є найбільш перспективним.

52. Назаров О.В., Тульский Г.Г., Байрачный В.Б., Самойленко С.О. Исследование процесса окисления Cr (III) до Cr (IV) на металлоксидных анодах // Вісник Національного технічного університету “ХПІ”. – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2005. – № 26. – С. 99–102.

Здобувачу належить ідея про високу каталітичну активність та селективність розроблених композиційних анодів в процесі окислення Cr (III) до Cr (IV) та інтерпретація одержаних результатів досліджень.

53. Tulskiy G., Brovin A. Anodic behavior of the $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ active layers // Book of Abstract International Conference ABA – 6th. – Brno, Czechia. – 2005. – P. 103–104.

Здобувачу належить узагальнення і інтерпретація результатів кінетичних досліджень закономірностей перебігу процесу виділення хлору на оксидному кобальтовому титановому аноді.

АНОТАЦІЇ

Тульський Г.Г. Анодні процеси на оксидах неблагородних металів в електрохімічному синтезі неорганічних речовин. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.03 – технічна електрохімія. – Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, Харків, 2007.

Дисертацію присвячено розробці науково обґрунтованих засад створення малозношуваних анодів на основі композиції оксидів неблагородних металів, що мають каталітичну активність й селективність в електрохімічному синтезі $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, NaIO_4 й NaClO . Показано, що за рахунок індивідуальних функціональних особливостей компонентів композиційного покриття (PbO_2 , Co_3O_4 , TiO_2) є можливість керування фізичними та каталітичними властивостями аноду, його селективністю і зносостійкістю в електрохімічному синтезі неорганічних речовин.

Дослідження кінетики сумішених анодних реакцій при високих густинах струму на $\text{PbO}_2/\text{TiO}_2$ покриттях в сульфатних та іодатних розчинах та на $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ – в хлоридних дозволили обґрунтувати склад покриттів і технологічні показники електросинтезу. Визначено вплив природи адсорбованих на поверхні часток на селективність активного покриття в сумішених анодних процесах і спряженість процесів виділення кисню й зносу покриття.

Малозношуваний анод з $\text{PbO}_2/\text{TiO}_2$ покриттям не поступається платині по каталітичній активності і селективності в електросинтезі $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, NaIO_4 . Малозношуваний анод з $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ покриттям не поступається ОРТА по каталітичній активності і селективності в концентрованих хлоридних розчинах (більше 2 моль·дм⁻³), а в розведених – перевищує.

Запропоновано ресурсо- і енергозберігаючі технологічні параметри електрохімічного синтезу $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, регенерації розчину іодату натрію (VII) зі застосуванням малозношуваних анодів з $\text{PbO}_2/\text{TiO}_2$ покриттям та електрохімічного синтезу розчинів NaClO зі застосуванням малозношуваних анодів з $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ покриттям.

Ключові слова: анодні процеси, оксиди неблагородних металів, кінетика, суміщені анодні реакції, електрохімічний синтез, каталітична активність, селективність, зносостійкість.

Тульский Г.Г. Анодные процессы на оксидах неблагородных металлов в электрохимическом синтезе неорганических веществ. - Рукопись.

Диссертация на соискание научной степени доктора технических наук по специальности 05.17.03 – техническая электрохимия. – Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, Харьков, 2007.

Диссертация посвящена разработке научных основ создания малоизнашиваемых анодов на основе оксидов неблагородных металлов в электрохимическом синтезе неорганических веществ. Показано, что аноды с композиционным покрытием $\text{PbO}_2/\text{TiO}_2$ (ОСТП) и $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ (ОКТП) удовлетворяют требованиям каталитической активности, селективности по целевому продукту, стойкости при поляризации в агрессивных средах, технологичности, доступности при невысокой стоимости. В таких покрытиях свойства индивидуальных оксидов взаимодополняют друг друга.

Установлено, что метод термического разложения покровных растворов позволяет получать многослойные ОСТП и ОКТП покрытия с адгезией к титановому токоподводу; варьирование соотношения компонентов в покрытии изменяет его электропроводность и электрохимическую активность. Термическое разложение покровных растворов заканчивается при 643...663 К, для ОСТП разложение проводили при давлении $1,013 \cdot 10^6$ Па.

Установлено влияние природы адсорбированных на ОСТП частиц на механизм и кинетику сопряженных анодных процессов. Определена точка нулевого заряда ОСТП ($\approx 2,1$ В) по результатам исследования кинетики анодных процессов и состояния поверхности композиционного покрытия. Электросинтез $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ на ОСТП возможен при потенциалах более 2,1 В и концентрации H_2SO_4 не менее 5 моль·дм⁻³. Энергия адсорбции продуктов анодной реакции при электролизе водных растворов H_2SO_4 на ОСТП меньше в сравнении с платиной, что объясняет более высокую каталитическую активность ОСТП в синтезе $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

Добавка Cl^- в сульфатный электролит в количестве 0,01 моль·дм⁻³, приводит к снижению парциальной плотности тока выделения кислорода и росту парциальной плотности тока, расходуемой на окисление сульфат иона. Добавки Br^- , I^- , F^- также тормозят процесс выделения кислорода и снижают парциальный ток окисления сульфат иона. Предложено механизм выделения кис-

лорода на ОСТП, который согласуется с полученными кинетическими закономерностями анодного процесса при электролизе водных растворов H_2SO_4 .

Показано, что селективность и механизм сопряженных анодных процессов при электролизе растворов иодата натрия, как на платиновом аноде так и на ОСТП, определяется природой адсорбированных частиц. При потенциалах ниже точки нулевого заряда ОСТП окисление IO_3^- протекает через стадию образования лабильного кислорода. При потенциалах выше точки нулевого заряда протекает окисление IO_3^- , адсорбированного на поверхности композиционного покрытия. Добавка Cl^- при концентрации $0,01 \dots 0,10$ моль·дм⁻³ является промотором регенерации водных растворов периодата натрия на ОСТП.

Установлено, что лимитирующей стадией в процессе выделения хлора на ОКТП в насыщенных хлором концентрированных хлоридных растворах при $\text{pH} < 4$ является разряд Cl^- . Кинетические параметры – порядки реакций по Cl^- ($P_{\text{Cl}^-}^A = 1,12$, $P_{\text{Cl}^-}^K = -0,85$), по Cl_2 ($P_{\text{Cl}_2}^A = 0,82$, $P_{\text{Cl}_2}^K = -0,13$), коэффициент переноса анодного процесса $\beta = 0,5$ свидетельствует о подобном с ОРТА механизме реакции разряда-ионизации хлора. На основании анализа экспериментальных данных, полученных на ОКТП, и их сопоставления с известными механизмами предложена трех стадийная схема выделения хлору на ОКТП. Установлено, что в концентрированных хлоридных растворах (более 2 моль·дм⁻³) выход по току хлора на ОКТП близок к значениям, полученным на ОРТА, а в разбавленных превышает его на 3...4 %.

Износостойкость ОСТП при электролизе растворов сульфатов ($i_a = 5000$ А·м⁻², $T = 323 \dots 333$ К) составляет $2 \cdot 10^{-5} \dots 8 \cdot 10^{-6}$ г·м⁻²·ч⁻¹, а при регенерации растворов NaIO_4 ($i_a = 1000$ А·м⁻², $T = 303 \dots 313$ К) – $(6 \dots 8) \cdot 10^{-5}$ г·м⁻²·ч⁻¹, что значительно превышает износостойкость покрытия на основе индивидуального PbO_2 . Износостойкость ОКТП при электролизе растворов хлоридов ($i_a = 1000$ А·м⁻², $T = 298$ К) составляет $3 \cdot 10^{-5} \dots 8 \cdot 10^{-6}$ г·м⁻²·ч⁻¹, что позволяет установить срок эксплуатации трехслойного ОКТП для электросинтеза гипохлорита натрия не менее 3000 часов. Продукты износа покрытий могут быть выделены из электролита отстаиванием или фильтрацией.

Получили развитие представления о сопряженности процессов выделения кислорода и износа оксидных композиционных покрытий и позитивном влиянии TiO_2 компонента на торможение процесса выделения кислорода и износа композиционного оксидного покрытия.

Малоизнашиваемый анод с $\text{PbO}_2/\text{TiO}_2$ покрытием не уступает платине по каталитической активности и селективности в электросинтезе $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, NaIO_4 . Малоизнашиваемый анод с $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ покрытием не уступает ОРТА по каталитической активности и селективности в концентрированных хлоридных растворах (больше 2 моль·дм⁻³), а в разбавленных – превышает.

Исследование кинетики совмещенных анодных процессов при высоких плотностях тока на $\text{PbO}_2/\text{TiO}_2$ покрытиях в сульфатных и иодатных растворах и на $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ – в хлоридных позволили обосновать состав покрытий и технологические показатели электролиза.

Ключевые слова: анодные процессы, оксиды неблагородных металлов, кинетика, совмещенные анодные реакции, электрохимический синтез, каталитическая активность, селективность, износостойкость.

Tulskiy G.G. Anode processes on oxides of base metals in an electrochemical synthesis of mineral substances. - Manuscript.

Thesis for Doctor of Technical Sciences degree on the speciality 05.17.03 – technical electrochemistry. – National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Kharkiv, 2007.

The thesis is devoted to development of scientific bases of making dimension stability anodes on the basis of a composition of oxides of base metals which have catalytic activity and selectivity in electrochemical synthesis $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, NaIO_4 and NaClO . It is displayed, that due to individual functional habits of builders of a composite coat (PbO_2 , Co_3O_4 , TiO_2) there is a possibility of guidance of physical and catalytic properties of the anode, selectivity and corrosion hardness in an electrochemical synthesis of mineral substances.

At high densities of a current on $\text{PbO}_2/\text{TiO}_2$ coats in sulphate and iodated solutions and on $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ - in chloride the composition of coats and technological exponents of an electrosynthesis have allowed to justify examination of a kinetics of the combined anode processes. Agency of the nature of the corpuscles adsorbed on a surface on selectivity of the active coat in the combined anode processes and contingency processes of formed of oxygen and a break up of a coat is certain.

Dimension stability anodes with $\text{PbO}_2/\text{TiO}_2$ a coat does not yield to platinum on catalytic activity and selectivity in electro synthesis $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, NaIO_4 . Dimension stability anodes with $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ a coat does not yield the basis vector on catalytic activity and selectivity in concentrated chloride solutions (more than 2 M), and in diluted with - exceeds.

Keywords: anodic processes, oxides of basic metals, the kinetics, the combined anodic reactions, electrochemical synthesis, catalytic activity, selectivity, corrosion hardness.

Відповідальний за випуск к.т.н., проф. Якименко Г.Я.

Підписано до друку 17.09.07. Формат 60×84/16
Папір офсет. Друк ризографія.
Ум. друк. арк. 1,8. Тир. 100 прим. Зам. № 226-07
Надруковано СПД ФО Бровін О.В. Св-во 2708608999
61022, м. Харків, майдан Свободи, 7. т. (057) 758-01-08