



ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ

ФАКУЛТЕТ ПО ХИМИЧНИ ТЕХНОЛОГИИ

КАТЕДРА „НЕОРГАНИЧНИ И ЕЛЕКТРОХИМИЧНИ ПРОИЗВОДСТВА”

инж. Кирил Свеженев Йосифов

ТЕМА

**Изследване на катодните процеси върху модифициран с оксиди
стъкловиден въглерод в разтвори на натриев хлорид, натриев
хидроксид и натриев хипохлорит**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

**за придобиване на образователната и научна степен „доктор”
по научна специалност 5.10. Химични технологии**

Научен ръководител: доц. д-р Л. Петков

Научно жури:

- 1. доц. д-р Л. Фачиков - председател**
- 2. проф. дхн Р. Райчев - рецензент**
- 3. доц. дхн Цв. Доброволска - рецензент**
- 4. доц. д-р А. Момчилов**
- 5. доц. д-р Л. Петков**

София, 2015

Дисертационният труд е написан на 103 страници, съдържа 25 фигури и 9 таблици. Цитирани са 104 източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет за защита на Разширено заседание на Катедрен съвет на катедра „НЕП”, състояло се на 23.03.2015 г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 20.07.2015 г. от 15.00 часа в зала 424, сграда „А” на ХТМУ.

Материалите са на разположение на интересуващите се на интернет страницата на ХТМУ и в отдел „Научни дейности”, стая 406, етаж 4, сграда „А” на ХТМУ.

ВЪВЕДЕНИЕ

Електролизата на разтвори на натриев хлорид има важно значение в предвид възможността за получаването на редица ценни продукти - хлор, натриев хидроксид, натриевият хипохлорит, хлорати и перхлорати. Един от най-актуалните проблеми при този процес е избора на материали за електродите. Исторически първи аноден материал се явява графита. По-късно като негова алтернатива започват да се използват аноди от платиниран титан, оловен диоксид и оксиднорутениево титанови аноди. Изборът на материали за катода е не по-малко важен от избора на анодния материал, тъй като е свързан с разхода на електрическа енергия на процеса. Изключително важно значение в този аспект има и обстоятелството, че върху електрода протича процес на редукция на готовите продукти до изходните съединения, което води до загуби и понижаване на токовата ефективност.

Изследванията в настоящата дисертация са свързани именно с катодните материали при електролизата на натриев хлорид и процесите, протичащи върху тях. Акцентът е поставен върху електролизата с цел получаването на натриев хипохлорит. Съединението намира широко приложение в химическата, текстилната промишленост, металургията, аналитичната химия и др. Понастоящем е налице и засилен интерес към него във връзка с повишените изисквания по отношение на опазването на околна среда и по-специално към третирането на природните и отпадъчните води. Актуални приложения в този аспект са дезинфекцията на водите и окислението на цианидите.

Процесът на получаване на натриев хипохлорит, аналогично на процесите на получаването на другите съединения при хлоралкалната електролиза се характеризира с понижаването на токовата ефективност и загуба на практическа маса в резултат на редукцията на съединението върху катода. Използваният за решаването на проблема метод, свързан с въвеждането в разтвора на съединения на шествалентния хром, е екологически нецелесъобразен. Негова алтернатива се явява използването на такива катодни материали, които понижават свръхнапрежението на другия процес, протичащ върху катода с отделяне на водород, без да ускоряват процеса на редукция на хипохлорита.

Изследванията на възможностите на електроди от стъкловиден въглерод, модифициран с оксиди на циркония, церия и итрия в упоменатия аспект се явяват цел и

съдържание на дисертационната работа. Проведени са системни експерименти, свързани с получаването на електродите, кинетиката на процесите протичащи върху тях, както и химическата им устойчивост. Изследванията са проведени с разтвори на натриев хлорид, натриев хидроксид и натриев хипохлорит, които съответствуват най-пълно на електролитната среда на процеса на получаване на хипохлорит.

Цел и задачи

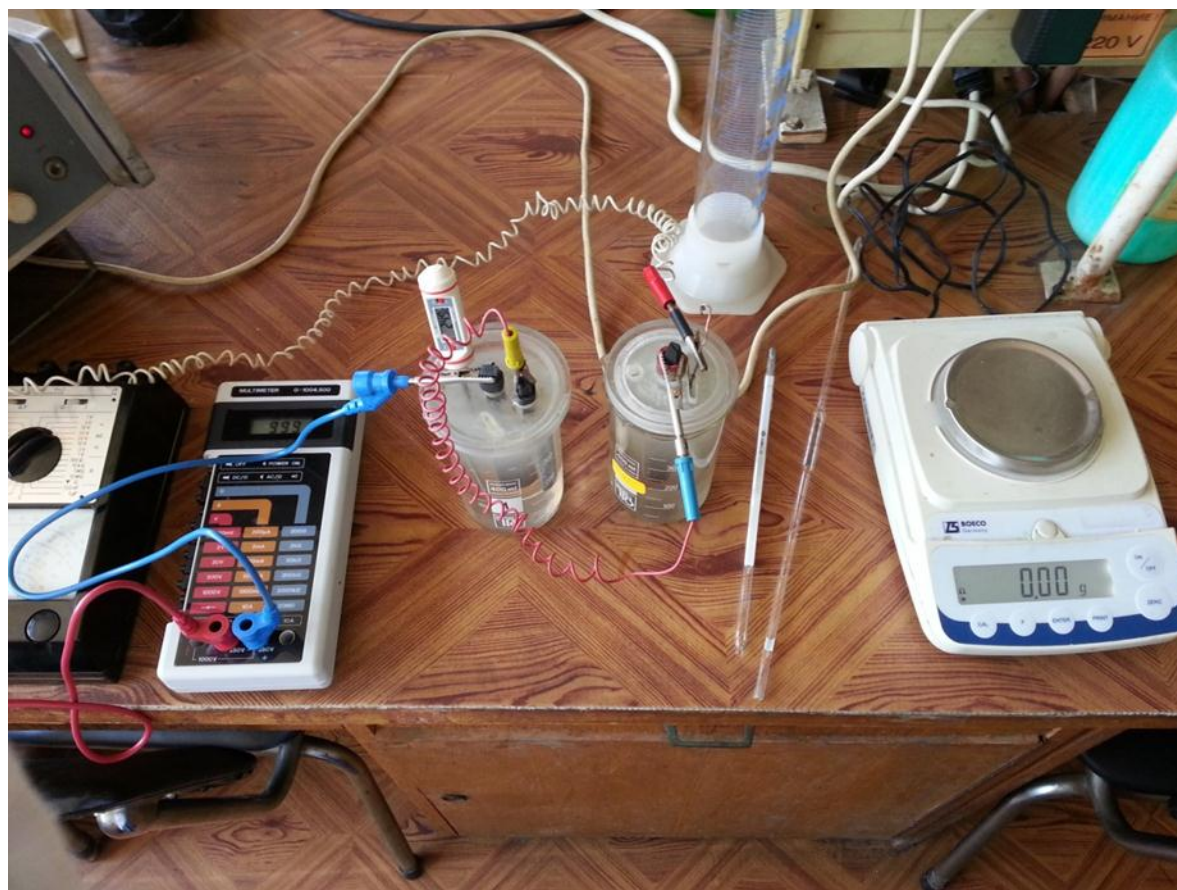
Цел на настоящата работа се явява изследването на процесите на катодна редукция върху стъкловиден въглерод, модифициран с наноразмерни оксиди на цирконий, церий и итрий. За решаването на така поставената цел са решавани следните задачи:

1. Охарактеризиране на образците от модифициран стъкловиден въглерод с методите на X-фотоелектронната спектроскопия и сканиращата електронна микроскопия.
2. Електрохимично охарактеризиране в разтвори на натриев хлорид, натриев хидроксид и натриев хипохлорит с методите на цикличната волтаперометрия и потенциодинамичните катодни поляризационни зависимости.
3. Установяване на стойностите на константа „b,, от уравнението на Тафел за реакцията на отделяне на водород върху модифициран с оксиди стъкловиден въглерод в разтвори на натриев хлорид и натриев хидроксид. Определяне на стойностите на стационарните потенциали и на плътностите на тока в изследваните разтвори.
4. Изследвания на количествените характеристики на процеса на получаване на натриев хипохлорит – добив по ток, специфичен разход на електрическа енергия, коефициент на превръщане и специфичен добив при използването като катоди на стъкловиден въглерод с електрохимично покритие от циркония, церия и итрия.

III. МЕТОДИ ЗА ИЗСЛЕДВАНЕ И АПАРАТУРНО ОФОРМЛЕНИЕ

III.1.1.Опитната постановка за получаване на натриев хипохлорит (NaClO).

На снимката е представена опитната установка за получаване на натриев хипохлорит чрез електролиза на разтвори на натриев хлорид.



Снимка № 1. Опитна установка за получаване на натриев хипохлорит (NaClO)

Анализ на електролита и изчисляване на количествените характеристики на електролизата

III.1.2. Определяне на концентрацията на натриев хипохлорит

Необходими реактиви:

Натриев тиосульфат / $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ / - 0.01 – 0,1N разтвор

Калиев йодид / KJ / - на кристали; 10 %^{-ен} разтвор

30 % разтвор на CH_3COOH ;

0,1 N разтвор на H_2SO_4

Скорбяла - 0.5 % разтвор;

Ход на анализа:

Определяне на концентрацията на NaClO в концентрирани разтвори:

От електролита се отмерват с пипета 20 ml и се пренасят в ерленмайерова колба от 250 ml, прибавят се 10 ml 10 %^{-ен} разтвор на калиев йодид и 40 ml 0,1 N разтвор на H_2SO_4 . Титрува се с 0,1 N натриев тиосульфат до поява на сламеножълто оцветяване. Прибавят се 1-2 ml разтвор на скорбяла и титруването продължава до обезцветяването на разтвора.

Концентрацията на натриевия хипохлорит се определя, като се има в предвид, че на 1 ml разтвор на тиосульфата отговаря 0,00339 грама натриев хипохлорит.

Определяне на концентрацията на NaClO в разредени разтвори:

50 – 100 ml от електролита / разтвор на натриев хлорид (NaCl) след електролизата се налива в колба за йодно число, внасят се 0,5 g KJ и 10 ml 30 %^{-на} оцетна киселина. След 5 минути се титрува отделилият се йод с 0.01 N разтвор на натриев тиосульфат до сламено жълто оцветяване. Добавят се 1 - 2 ml 0,5 %^{-ен} разтвор на скорбяла, разтворът се оцветява в синьо и се титрува до обезцветяване.

Изчисляване на концентрацията на натриев хипохлорит (C), mg.dm^{-3} .

$$X = \frac{a.k.0.355.1000}{V} \text{ mg.dm}^{-3} \quad (1)$$

където:

a - обема на натриев тиосульфат изразходван при титруването, cm^3 ;

k- поправителен коефициент за привеждане на концентрацията на разтвора на тиосулфат към 0,01N;

V – обем от електролит взет за анализ, cm³;

0.335 – милиграмите хлор еквивалентни на 1 cm³ 0.01 N Na₂S₂O₃.5H₂O.

III.1.3. Изчисления на добива по ток

Добива по ток се определя като отношение на практическата маса на хипохлорита получена на базата на анализа към теоретичната маса изчислена чрез първият закон на Фарадей:

$$m = q.I.\tau \quad (2)$$

където:

q – електрохимичен еквивалент на хлора в g.Ah⁻¹;

I – сила на тока, A ;

τ – време на електролизата, h ;

$$\psi = \frac{m'}{m} . 100 \% \quad (3)$$

където:

ψ – добив по ток % ;

m' - практическа маса на хипохлорита, g;

m - теоретична маса, g;

Електрохимичният еквивалент на хлора се изчислява по формулата:

$$q = \frac{M}{zF}; \text{ g.Ah}^{-1} \quad (4)$$

където:

M – молекулната маса на съединението;

z – броя на електроните в химичното уравнение;

F – числото на Фарадей, 26,8 Ah.geqv⁻¹;

III.1.4. Изчисления на специфичния разход на електроенергия

За изчисляване на специфичния разход на електроенергия, който представлява количеството на електрическата енергия, което се изразходва за получаването на единица продукт е използвана зависимостта:

$$W = \frac{U}{q \cdot \psi} \cdot 100\%; \text{Wh.g}^{-1}; (5)$$

където:

W - специфичния разход на електроенергия, Wh.g⁻¹;

U – напрежение, V;

q – електрохимичен еквивалент, g.Ah⁻¹;

ψ – добив по ток, %;

III.2. Поляризационни изследвания

III.2.1. Циклична волтамперометрия

Поляризационните изследвания са проведени с разтвори на 1,72M NaCl, 1M NaOH и 0,07M NaClO. Избраните концентрации на NaCl и NaOH съответстват на най-често използваните концентрации на тези съединения при електролизата на хлоридни разтвори. Указаната концентрация на NaClO е получена след електролиза на разтвор на 1,72M NaCl при плътност на тока 4 Adm⁻² и времетраене 4 часа и съответства на максималната при указаните условия на получаване. За приготвянето на разтворите са използвани химически вещества с чистота pro analysi и дестилирана вода.

Експериментите са провеждани в стъклена триелектродна клетка с обем 50-100 cm³ при стайна температура без разбъркване на електролита. Работните електроди са с площ 1 cm² като са използвани два противоелектрода, изработени от платина. Използваните сравнителни електроди са обозначени в подфигурния текст, но в повечето случаи това е сребърно – хлориден (Ag|AgCl) електрод, чиито потенциал спрямо нормален водороден електрод има стойност E_{Ag|AgCl} = 0.197 V. Експериментите са проведени с компютърно управляеми потенциостат-галаностати: модел 273A на Princeton Applied Research с програмата за корозионни изследвания SuiteCorr, както и GAMRY Reference 600 на Gamry Instruments, с

програмата PHE 200, версия 5.5. Обичайната скорост на развивка, при която са направени изследванията е 50 mV.s^{-1} .

III.2.2. Потенциостатични поляризационни зависимости

Потенциостатични поляризационни зависимости са снемани с аналогична апаратура, посочена в раздел „Циклична волтамперометрия”. На базата на линейните участъци на зависимостите в координатата $E - \log i$, са изчислявани стойностите на константата „b” от уравнението на Тафел. Изчислената константата b, както и на I_{corr} са направени с електрохимичен софтуер PowerSuite.

III.2.3. SEM, XPS

Повърхността морфология на образците от покрития на оксиди върху стъкловиден въглерод е изследвана с помощта на сканиращ електронен микроскоп JEM-200CX.

Чрез X-лъчевата Фотоелектронна Спектроскопия (XPS), позната също като ESCA, (съкращение за Електронна Спектроскопия за Химически Анализ) бяха определяни химическото състояние на елементите на и техният състав.

XPS изследванията бяха проведени със система Escalab II използваща MgK α лъчение с енергия 1253,6 eV.

XPS изследванията бяха проведени със система Escalab II използваща MgK α лъчение с енергия 1253,6 eV.

Експериментите са проведени върху образци от стъкловиден въглерод (500 пори/инч²) с размери 20 x 20 mm. Преди електролизата в алкохолен разтвор, съдържащ Zr, Ce и Y върху стъкловиден въглерод е отложен тънък слой от мед (от сярноокисел разтвор) при различни условия (плътност на тока, време на отлагане):

Образец 1 – 15 mA. cm⁻², 5 мин; **образец 2** – 1.5 mA.cm⁻², 5 min; **образец 3** – реверсивен режим на отлагане с катоден период 240 mA и аноден период – 15 mA.sec.

Образците с отложен ZrO₂ са получавани в разтвор на абсолютен етилов алкохол, съдържащ 60 g dm⁻³ ZrCl₃ при следните условия: за **образец 1** – температура 15 °C, време на отлагане – 1 h; плътност на тока - 250 mA cm⁻²; за **образец 2** - температура 35 °C, време на

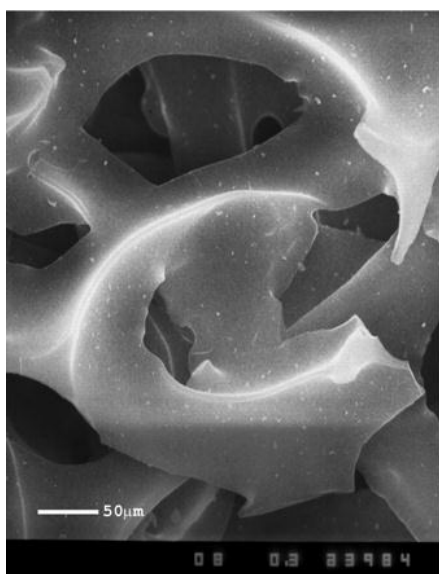
отлагане – 1 h; плътност на тока - 250 mA cm^{-2} ; за **образец 3** - температура 12°C , време на отлагане – 1 h; плътност на тока - 2000 mA cm^{-2} .

Покритията от $\text{ZrO}_2 + \text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ са получени върху стъкловиден въглерод с меден подслой, при време на отлагане 50 сек – образец 4, 15 сек – образец 5 и образец 6 – без меден подслой. Оксидите са отложени в разтвор на техните соли в абсолютен етилов алкохол със състав: $\text{ZrCl}_3 - 3.2 \text{ g dm}^{-3}$, $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 5.7 \text{ g dm}^{-3}$ и $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 3.5 \text{ g dm}^{-3}$ при потенциал 9 V, температура $8-12^{\circ} \text{C}$ и време 60 минути.

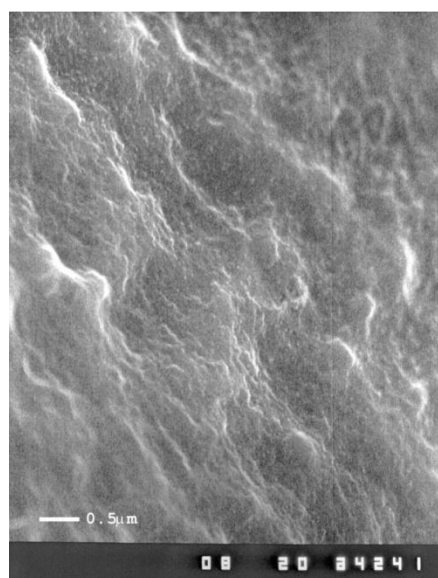
IV. Експериментални резултати

IV. 1. Електронно-микроскопски изследвания на структурата и морфологията на стъкловиден въглерод с електроотложени оксиди на Zr, Ce и Y.

Системното електронно-микроскопското изследване на макро- и микроструктурата на порестите въглеродни подложки, проведено в широк интервал от микроскопски увеличения (от 50х до 100 000х), установи, че те се характеризират с размери на макропорите от порядъка на 50 – 300 μm (Фиг. 1a).

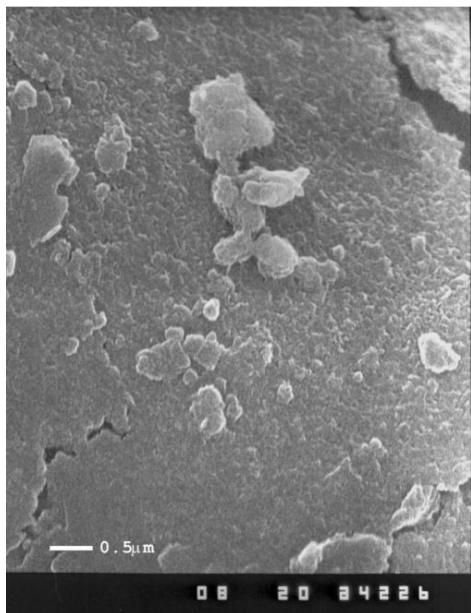


фиг. 1a

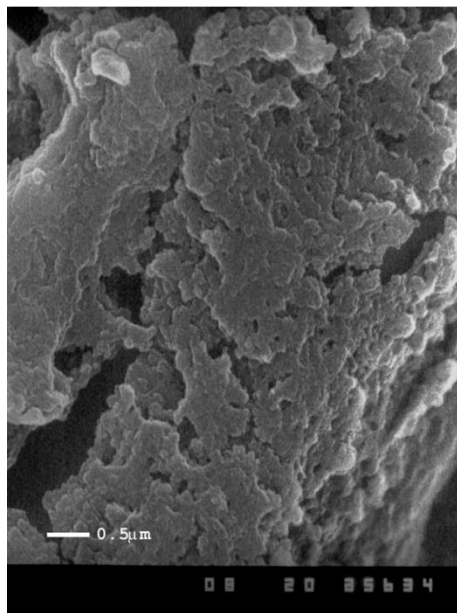


фиг. 1b

Елементарните структурни елементи, изграждащи микроструктурата на въглеродния материал, имат размери от порядъка на 10–20 nm, които формират агломерати с размери 25–50 nm (фиг. 1b). Тези агломерати, както и съществуващите значително по-големи “дефекти” (с размери $\sim 0,5\text{--}4\ \mu\text{m}$) на иначе гладката повърхност на въглеродния материал, който изгражда макропорите на изследваната “въглеродна пена”, според нас, представляват енергетично изгодни места за израстване/отлагане (електрохимично или химично) на “носеща фаза” от меден метален слой (фиг. 1c) и “каталитично активни фази” от оксидни (ZrO_2 или $\text{ZrO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$) слоеве (Фиг. 1d).



фиг. 1c



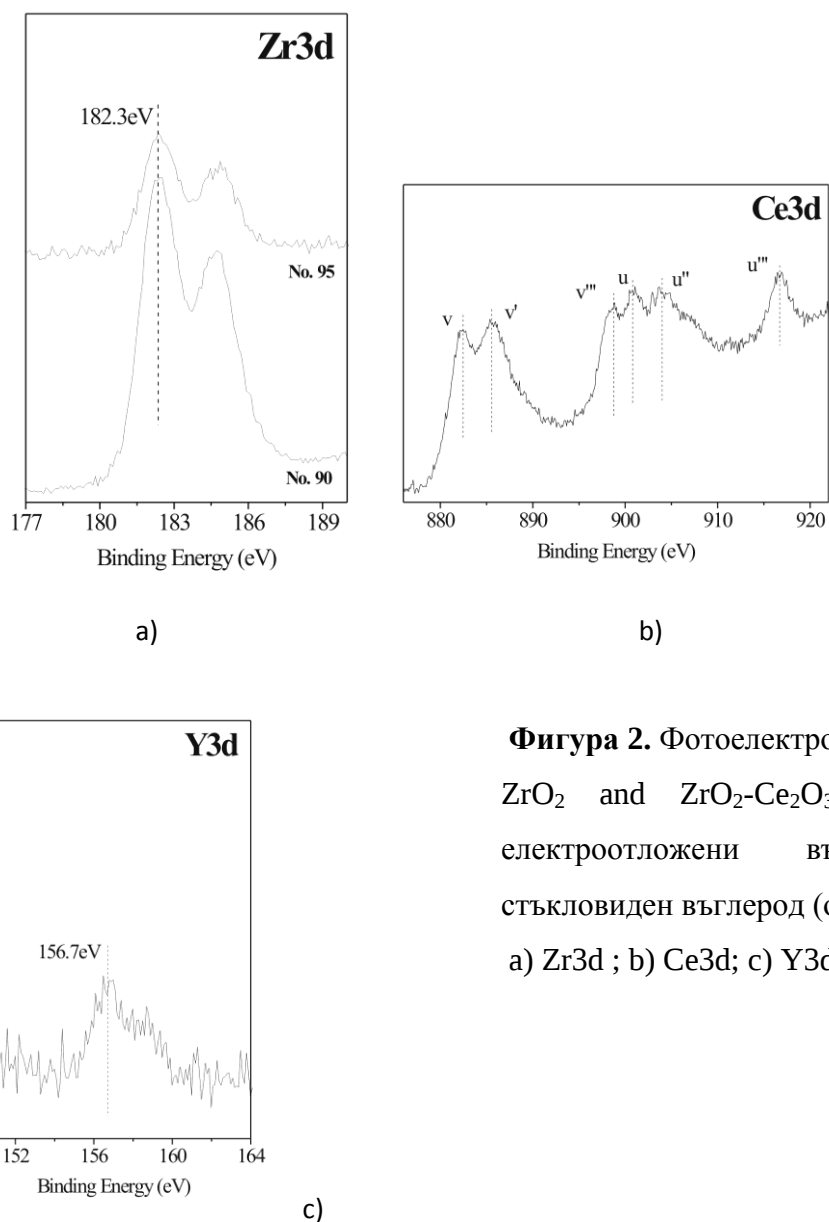
фиг. 1d

Фиг.1. Електронно-микроскопски изображения на повърхност на стъкловиден въглерод : а) увеличение 300х; б) модифициран с Cu (увеличение (20 000х); с) модифициран с Cu и ZrO_2 (20 000х) (образец 3); д) модифицирани с Cu и ZrO_2 - Ce_2O_3 - Y_2O_3 (20 000х) (образец 5)

Несъмнено, наличието, в изследвания от нас случай, на носител меден слой със силно развита специфична повърхност ще гарантира необходимата адхезия на нанасяните впоследствие модифициращи въгленовия електрод каталитично-активни слоеве. Наред с това, развитата повърхност на медния подслой, в комбинация с изключително високата специфична (работна) повърхност на стъкловидния въглерод ще способства за повишаване на каталитичното действие на комплексната система “пореста въгленова подложка-меден подслой- ZrO_2 или ZrO_2 - Ce_2O_3 - Y_2O_3 “. От фиг. 1 d) и е) се вижда, че електроотложените слоеве от същински каталитични фази ZrO_2 (фиг. 1,d) или ZrO_2 - Ce_2O_3 - Y_2O_3 се характеризират с още по-силно развита специфична (работна) повърхност, изградена от наночастици с размери 30-100 nm.

IV. 2. Рентгеново-фотоелектронно (XPS) охарактеризиране на елементния състав и химичното състояние на елементите в електроотложените каталитични слоеве

На фиг. 2. са представени фрагменти от XPS спектри, въз основа на които бе охарактеризиран химичния състав и химичното състояние на елементите в електроотложените оксидни слоеве на база Zr и Zr-Ce-Y върху покритите с тънък меден слой подложки от стъкловиден въглерод.



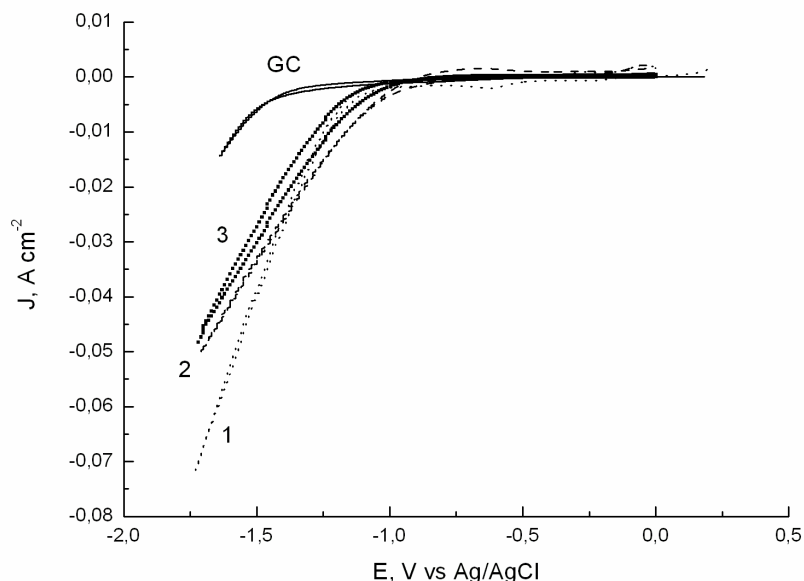
Фигура 2. Фотоелектронни спектри на ZrO_2 and $ZrO_2-Ce_2O_3-Y_2O_3$ филми, електроотложени върху порест стъкловиден въглерод (образци 3 и 5)
a) Zr3d ; b) Ce3d; c) Y3d.

Пикът на свързващата енергия на Zr3d5/ в спектъра на електроотложения филм от ZrO₂ е 182,3 eV (Фиг. 2a) за двата образца (C/Cu/ZrO_{xide} и C/Cu/ZrO_{xide}-CeO_{xide}-YO_{xide}) е характеричен за ZrO₂ [100-104]. Спектърът на Ce 3d (фигура 2b) е типичен за Ce(III) и Ce (IV) окислителни степени и съдържа два спиновни орбитални дублета, дължащи се на ефектите на финалното състояние. Очевидно е, че Ce₂O₃ се формира при процеса на електроотлагане на тройната система Zr–Ce–Y

Свързващата енергия на Y3d с пик при 156. 7 eV за електроотложена смесена тройна система Zr –Ce–Y (Фигура 2b) отговаря на итрий Y₂O₃ [104].

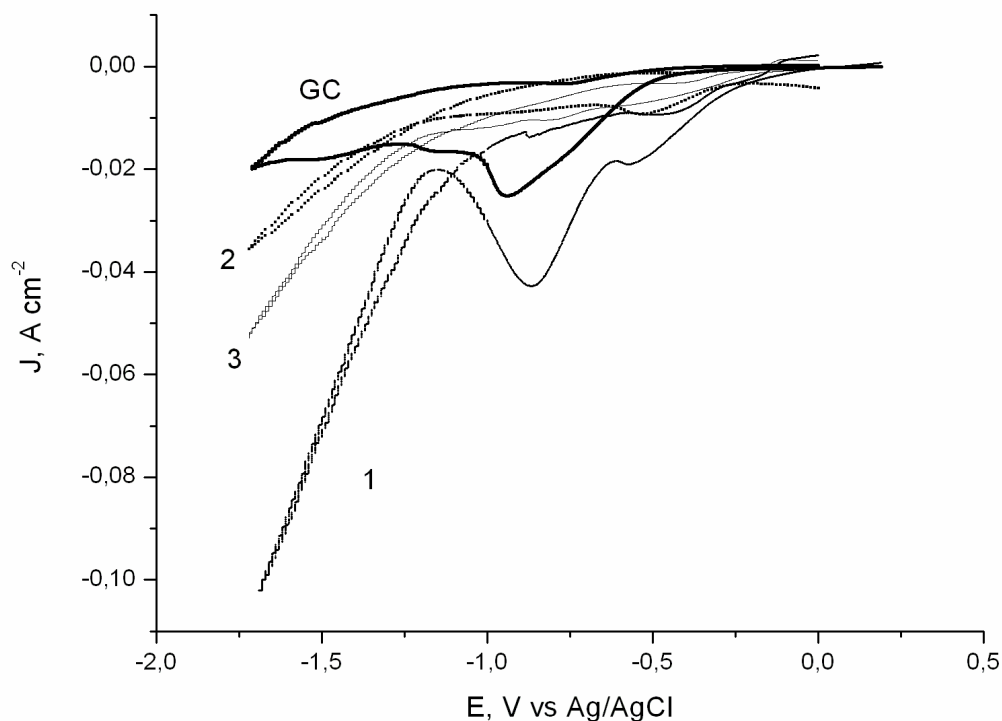
IV. 3 Циклично-волтамперометрични изследвания

На фиг. 3 са представени циклични волтамперограми на стъкловиден въглерод и образци 1, 2 и 3 в разтвор на 1,72 М NaCl. Избраната концентрация на съединението съответствува на най-често прилаганите концентрации при електролизата на хлоридни разтвори. Както се вижда от представените зависимости токът нараства с поляризацията като това нарастване е много по-добре изразено след потенциали -1,1 V /Ag/AgCl/. Повишението на скоростта на процеса, който представлява отделяне на водород, освен това е в последователността стъкловиден въглерод - образец 3, образец 2 - образец 1.



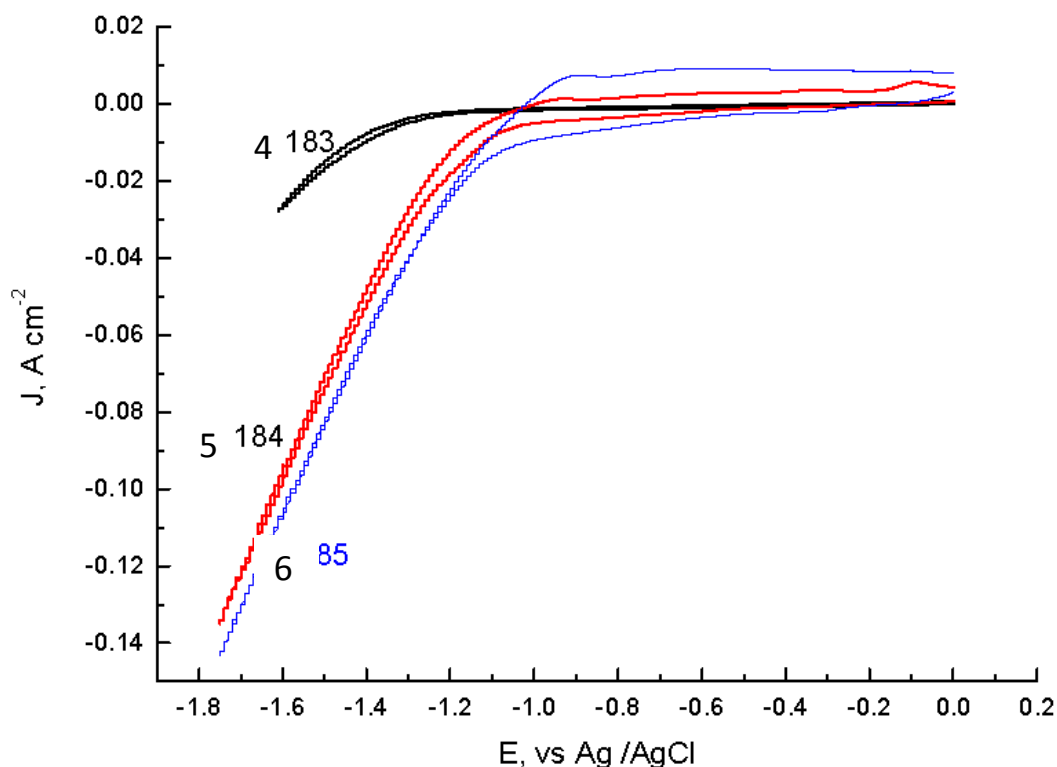
Фиг. 3 Циклични волтамперометрични криви в разтвор на NaCl на стъкловиден въглерод, образци 1, 2 и 3.

Наличието в изследвания разтвор на NaClO изменя хода на поляризационните зависимости. Както се вижда от фиг. 4 върху кривите се появява пик в интервала от потенциали – 0,8 до -1,0 V, налице е освен това хистерезис. Пикът на тока съответства на редукцията на хипохлорита и е най-добре изразен при образца от стъкловиден въглерод; при образци 2 и 3 пикът е съвсем слабо забележим. В интервала от потенциали след пика се наблюдава понижениена тока с катодната поляризация, след което, при потенциали - 1,2 V - рязко повишение. Аналогично на предишния случай при един и съща поляризация на катода най-нисък ток се наблюдава при стъкловидния въглерод, докато най-висок - при образец 1.



Фиг. 4. Циклични волтамперометрични криви в разтвор на NaCl + NaClO на стъкловиден въглерод, образци 1, 2 и 3.

На фиг. 5 и 6 са представени циклични волтамперограми в разтвори на NaCl и NaCl + NaClO на образци от стъкловиден въглерод с покритие от оксиди на Ce, Zr и Y отложени електрохимичнопри различни условия.

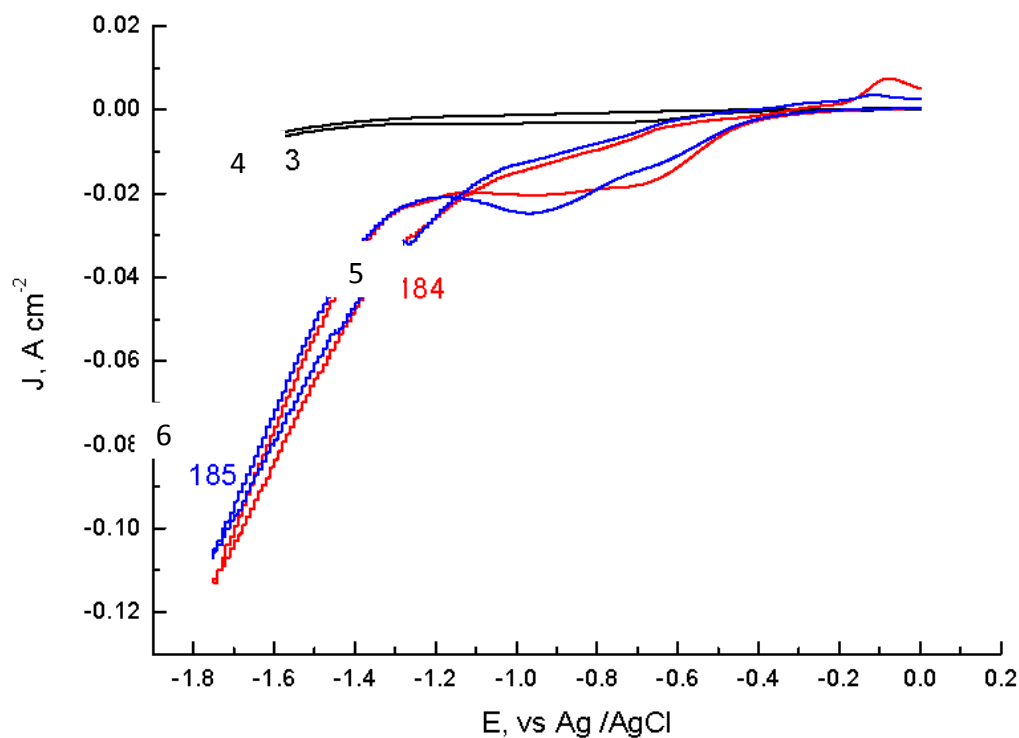


Фиг. 5. Циклични волтамперометрични криви в разтвор на NaCl на образци 4, 5 и 6.

Налице е аналогичен характер на зависимостите с този за образци 1, 2 и 3. Ходът на кривите се характеризира с добре изразено повишение на тока след потенциали -1,1 V, като при образците 5 и 6 ходът на същите почти съвпада.

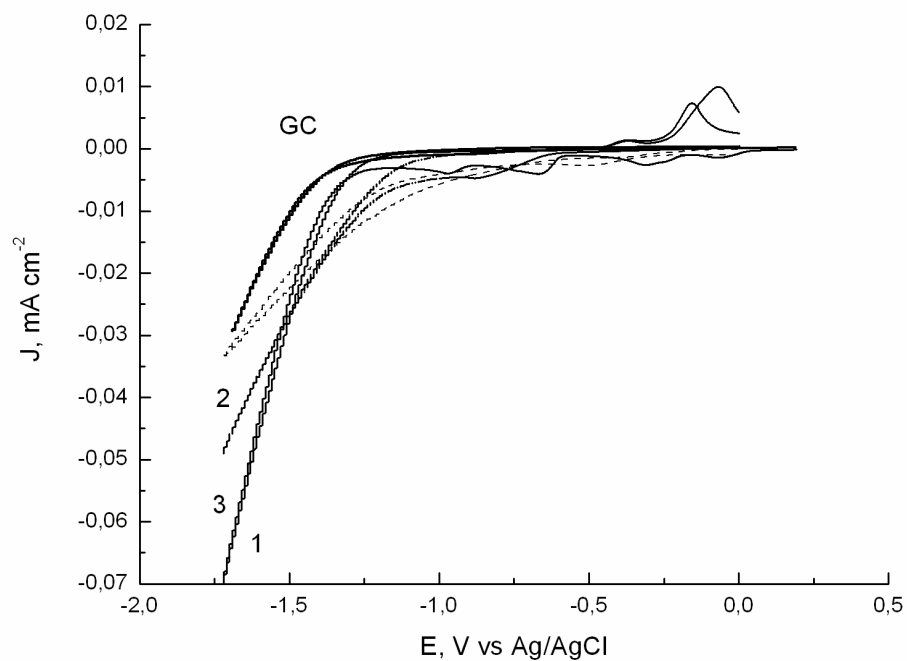
На зависимостите, снети в разтвор, съдържащ хипохлорит отново се наблюдава хистерезис и пик на тока при потенциали -0,8 – 1,0 V дължащ се на редукцията на хипохлорита. В сравнение обаче с пика, който се наблюдава при образец 1 и стъкловидния въглерод, същият е по-слабо изразен.

Както е известно при електролизата на разтвор на NaCl поради обстоятелството, че катодния процес представлява главно отделяне на водород рН на разтвора непосредствено до електродът има високи стойности – над 11,5.

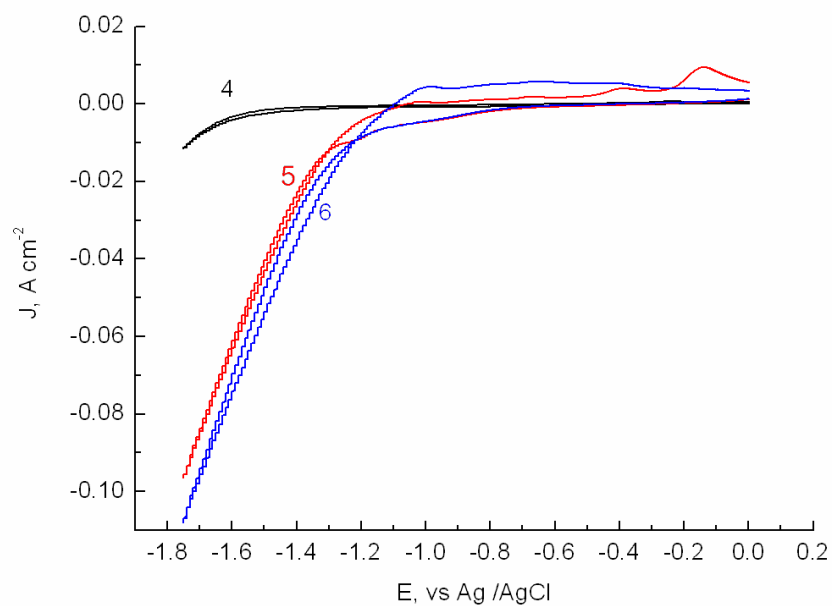


Фиг. 6. Циклични волтамперометрични криви в разтвор на NaCl + NaClO на образци 4, 5 и 6.

В предвид на това бяха снети зависимости потенциал – плътност на тока в разтвори на 1 M NaOH. Получените резултати са представени на фиг. 7 и фиг. 8. От фигурите се вижда, че зависимостите имат аналогичен характер на изследваните в разтвор на NaCl, наблюдават се два участъка съответстващи на бавно и рязко повишение на тока с поляризацията на електрода. Известно влияние природата на електролита оказва само върху потенциала при който започва резкия подем на тока като в случая на разтвор на 1 M NaOH същият е с около 100 mV по – отрицателен.



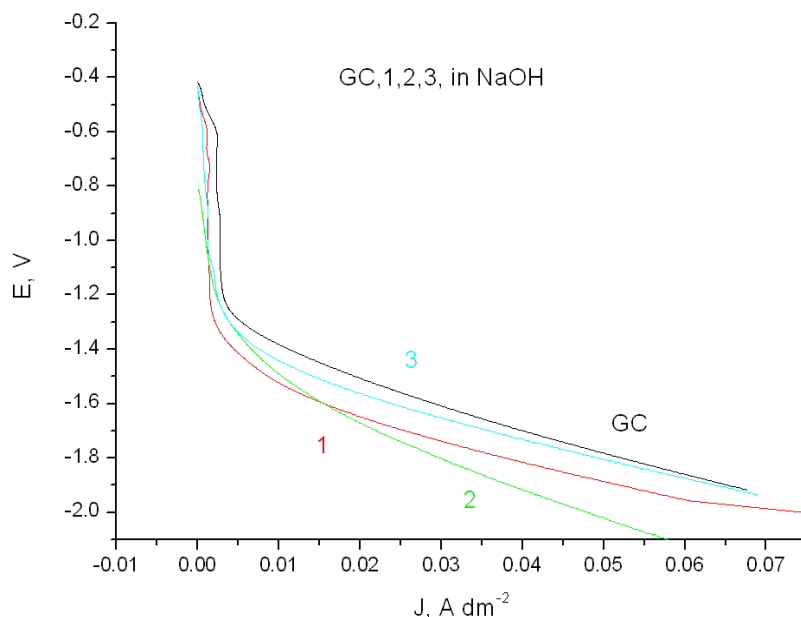
Фиг. 7. Циклични волтамперометрични криви в разтвор на NaOH на стъкловиден въглерод и образци 1, 2 и 3.



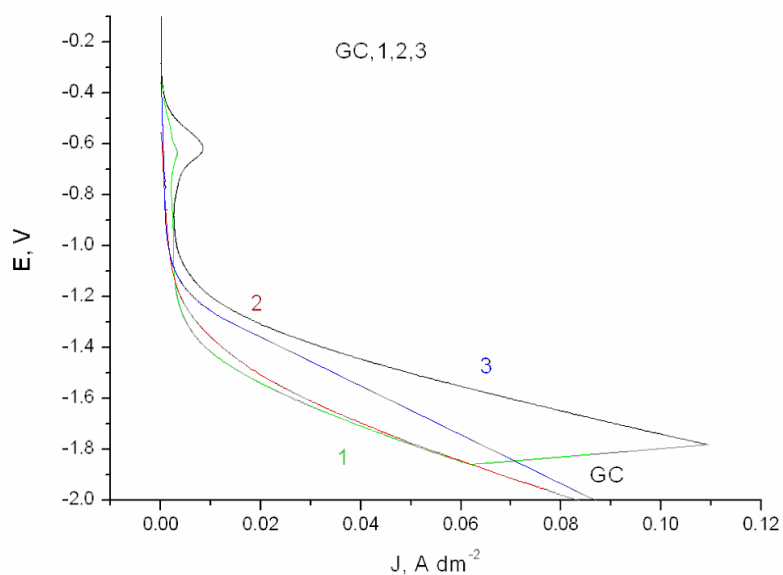
Фиг. 8. Циклични волтамперометрични криви в разтвор на NaOH на стъкловиден въглерод и образци 4, 5 и 6.

IV. 4 Потенциодинамични поляризационни зависимости

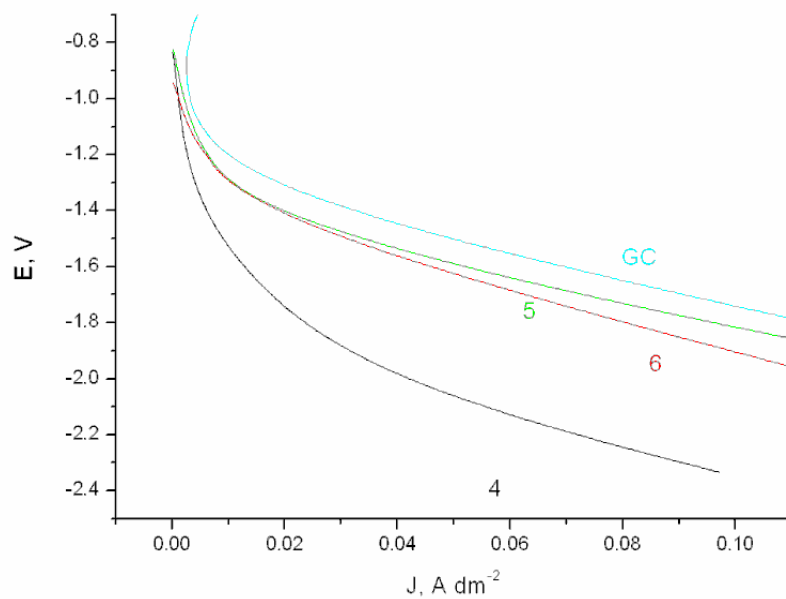
С цел получаването на данни по отношение на основната катодна реакция – отделяне на водород са снети потенциодинамични катодни зависимости в разтвори на NaOH и NaCl. От праволинейните участъци на така получените криви след тяхното преобразуване в полулогаритмични координати /потенциал – логаритъм от плътността на тока/ е изчисляван наклона на тези участъци/константата „b“ от уравнението на Тафел. Получените зависимости за изследваните разтвори са представени на фиг. 9-12. От фигурите се вижда, че зависимостите имат аналогичен характер като след стойности на потенциала -1,2V (Ag/AgCl) се наблюдава рязко повишение на тока с нарастването на поляризацията на електрода. Степента на това нарастване обаче не е еднаква за всички разглеждани образци. Така например, при един и същ потенциал /в интервала -1,2 - 1,8V/ в разтвор на NaOH, токът за отделните образци нараства в последователността обр. 2 < обр. 1 < обр. 3 ≤ стъкловиден въглерод (фиг. 9), съответно за разтвор на NaCl, обр. 1 ≤ обр. 2 < обр. 3 ≤ стъкловиден въглерод (фиг. 10). При образците с покритие от $ZrO_2 + CeO_2 + ZrO_2$ последователността е съответно за разтвор на NaOH (фиг. 11) обр. 4 < обр. 5 ≤ обр. 6 < стъкловиден въглерод за разтвор на и NaCl (фиг. 12) обр. 4 ≤ обр. 5 ≤ обр. 6 ≤ стъкловиден въглерод.



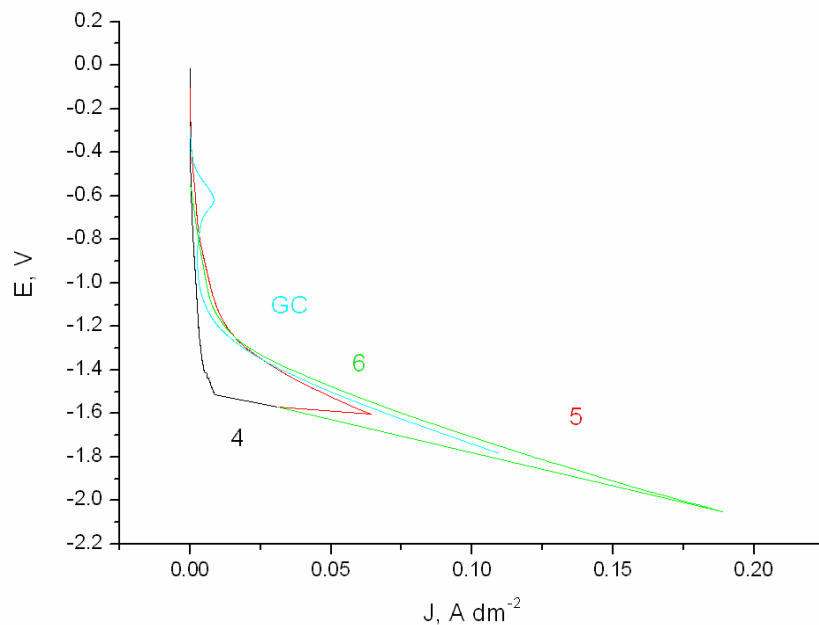
Фиг. 9. Зависимост потенциал - плътност на тока за стъкловиден въглерод (GC) и образци 1, 2 и 3 в 1M NaOH.



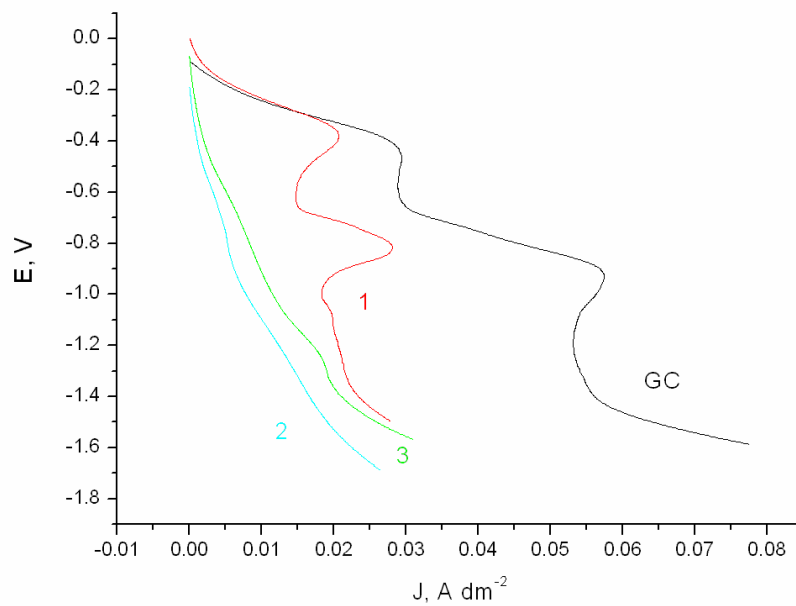
Фиг. 10. Зависимост потенциал-плътност на тока за стъкловиден въглерод (GC) и образци 1, 2 и 3 в 1,72 М NaCl



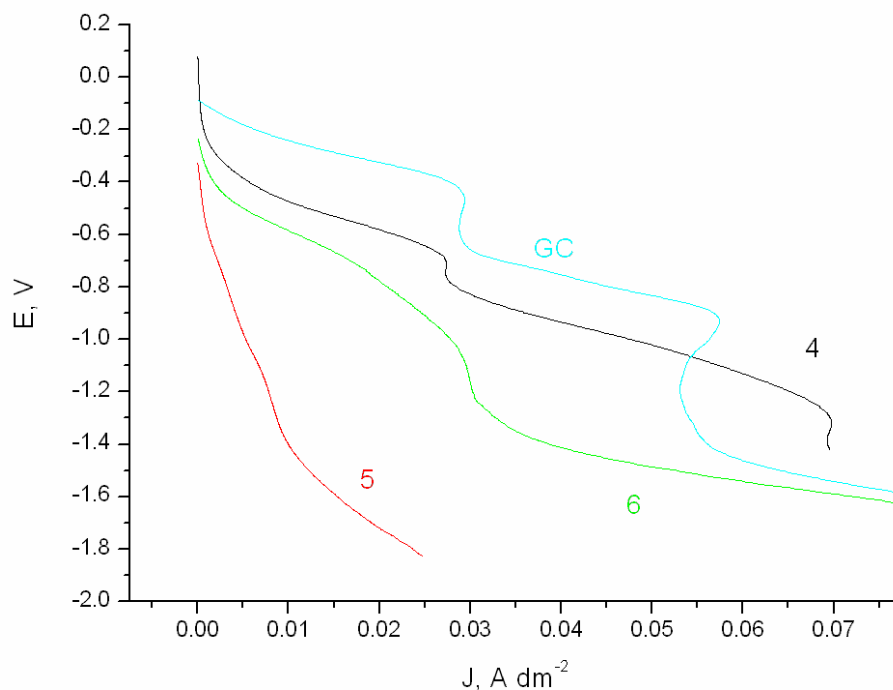
Фиг. 11. Зависимост потенциал-плътност на тока за стъкловиден въглерод (GC) и образци 4, 5 и 6 в 1М NaOH



Фиг. 11. Зависимост потенциал-плътност на тока за стъкловиден въглерод (GC) и образци 4, 5 и 6 в 1,72 М NaCl



Фиг. 12. Зависимост потенциал-плътност на тока за стъкловиден въглерод (GC) и образци 1,2 и 3 в 1,72 М NaCl + 0,07 М NaClO



Фиг. 13. Зависимост потенциал-плътност на тока за стъкловиден въглерод (GC) и образци 4, 5 и 6 в 1,72 M NaCl + 0,07M NaClO

Зависимостите потенциал - плътност на тока за разтвор съдържащ 0,07M NaClO са представени на фиг. 13 и фиг. 14. Техният ход е аналогичен на хода на катодните участъци на цикличните волтампереграми, като отново при повечето образци /с изключение на образци 2 и 3/ се появява пик на тока при потенциали $-0,8 \div -1,0$ V.

Както беше отбелязано, на базата на получените данни за разтворите на 1,72 M NaCl и 1 M NaOH са построени зависимости в полулогаритмични координати и от техните праволинейни участъци е изчислявана константата b . Доколкото в указаните разтвори върху катода протича реакцията на отделяне на водород получените стойности на константата са критерии за скоростта с която тази реакция протича върху изследваните образци.

Изчислените стойности са представени на Таблица № 1.

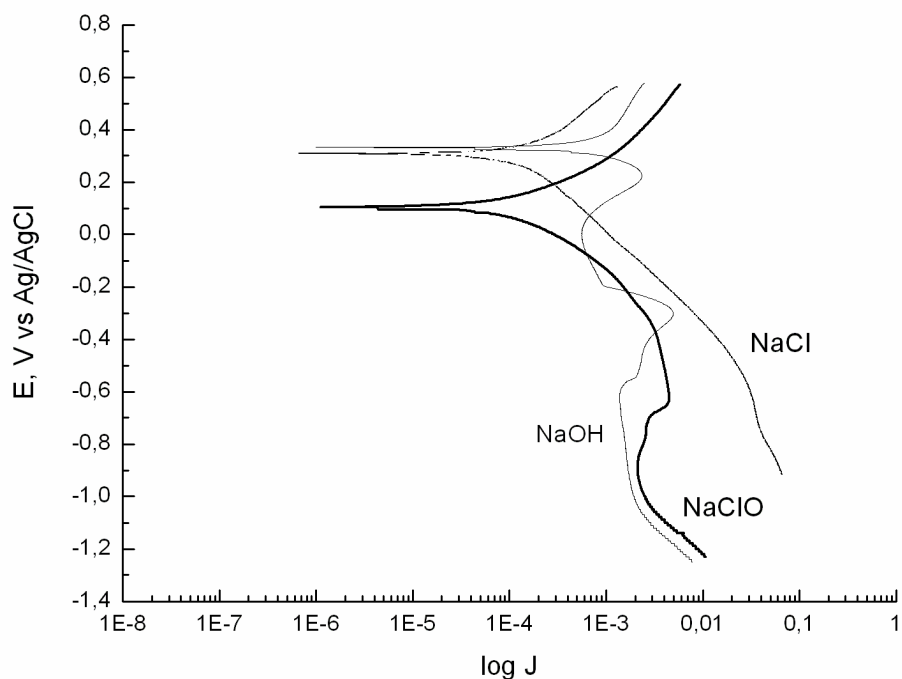
Таблица № 1. Стойности на константата „b“ за реакцията на отделяне на водород в разтвори на 1,72 M NaCl и 1M NaOH

Образец No	b
NaCl	
1	0,91
2	0,82
3	0,79
Стъкловиден въглерод	0,74
4	0,82
5	0,9
6	0,85
NaOH	
1	0,72
2	0,67
3	0,72
Стъкловиден въглерод	0,86
4	0,94
5	0,94
6	0,76

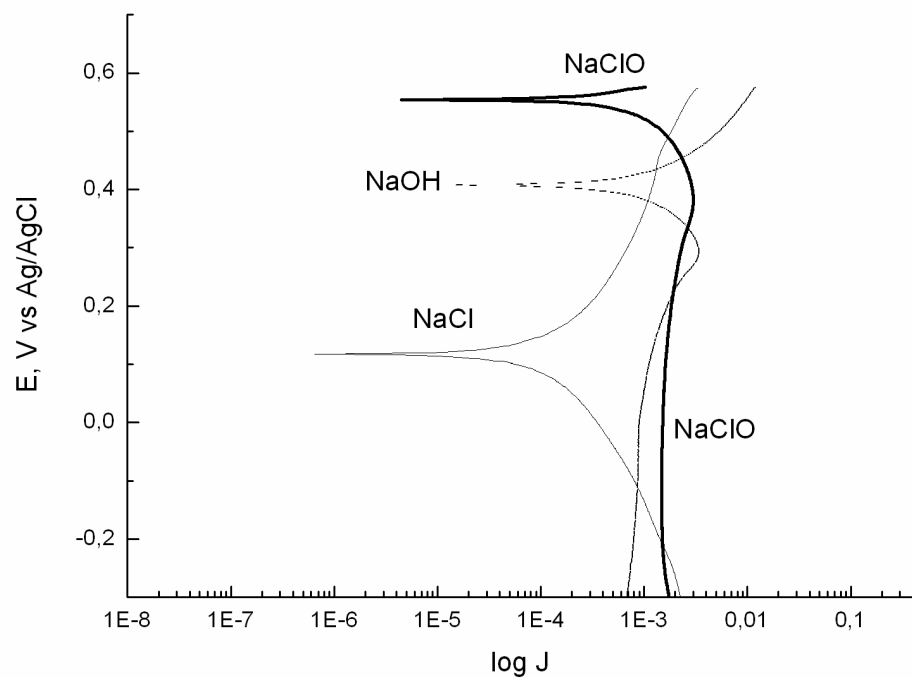
От така изчислените стойности се вижда, че в разтвор на NaCl най-ниска стойност на константа b е налице при образец стъкловиден въглерод – 0,74, а при останалите образци не се наблюдават съществени различия, като стойностите са в относително тесен интервал 0,79-0,91. В разтвори на NaOH стойностите на константата се различават, като при образците с покритие от $ZrO_2 + CeO_2 + Y_2O_3$ същите са в интервала 0,76 – 0,94, докато при образците 1,2 и 3 в интервала 0,67 - 0,72. По-ниските стойности на константата съответстват на по-бързото нарастване на скоростта на процеса /отделяне на водород/ с поляризацията на катода. Може да се направи заключение, че това е характерно за стъкловидния въглерод в разтвор на NaCl и за образците с покритие от ZrO_2 в разтвор на NaOH .

IV. 5 Поляризационни диаграми. Стационарни потенциали на модифициран с оксиди стъкловиден въглерод в разтвори на NaCl, NaOH и NaCl + NaClO

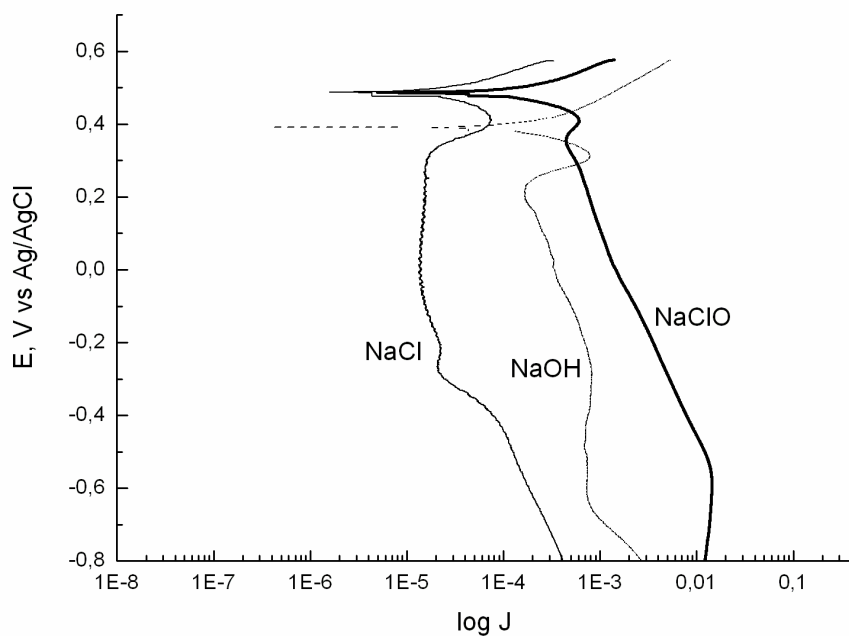
С цел получаването на данни за химическата устойчивост на изследваните образци са снемани потенциодинамични зависимости в разтвори на NaCl, NaOH и NaCl + NaClO. На тяхна основа са определени стойностите на стационарните потенциали, на плътностите на тока при тези потенциали, както и на ъгъла на наклона на анодните и катодните участъци на зависимостите в координати „потенциал - логаритъм плътност на тока“. Получените резултати са представени на /фиг. 14 -19/.



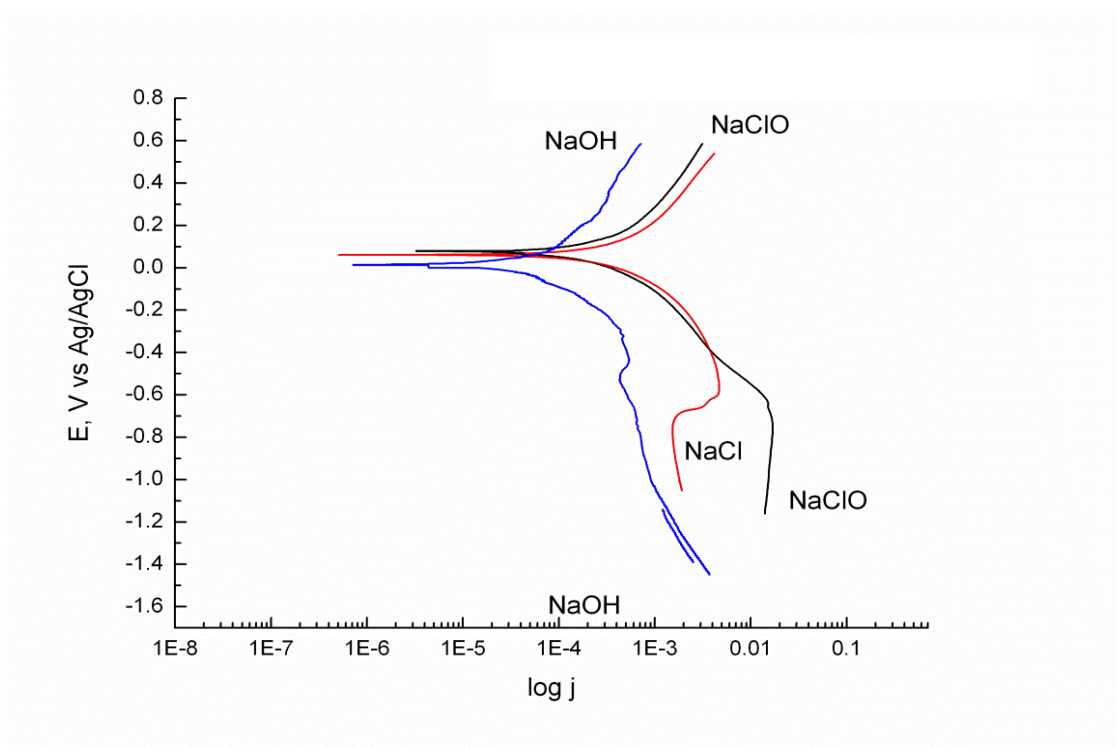
Фиг. 14. Зависимост потенциал - логаритъм плътност на тока за образец 1 в разтвори на NaCl, NaOH и NaCl + NaClO



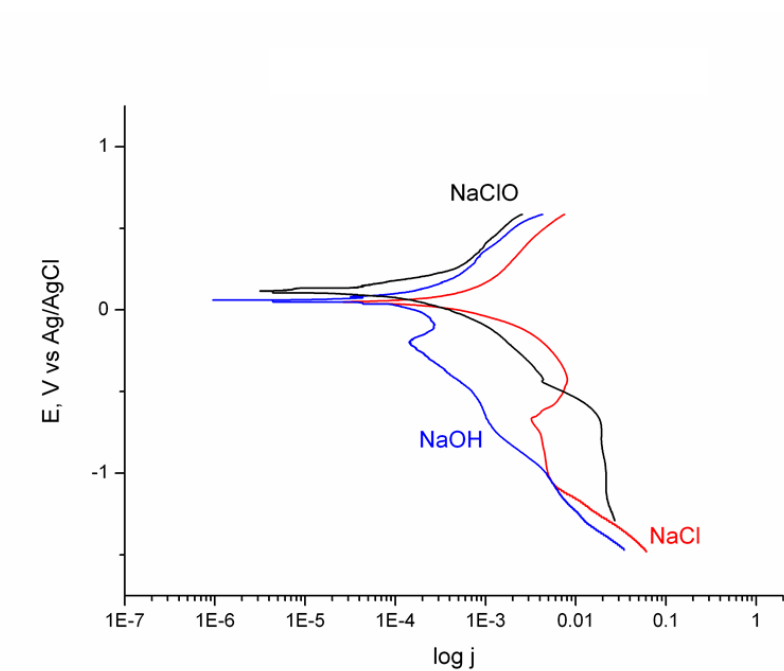
Фиг. 15. Зависимост потенциал - логаритъм плътност на тока за образец 2 в разтвори на NaCl, NaOH и NaCl + NaClO



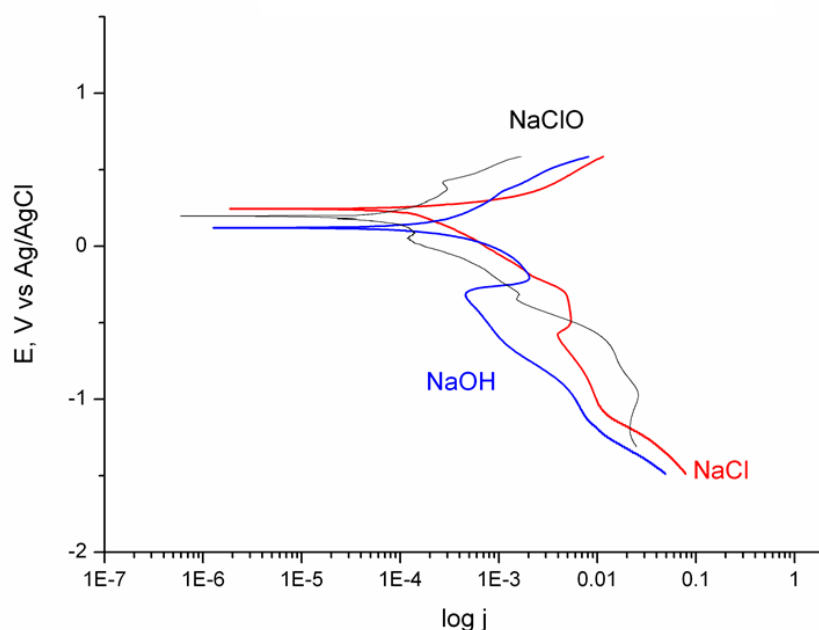
Фиг. 16. Зависимост потенциал - логаритъм плътност на тока за образец 3 в разтвори на NaCl, NaOH и NaCl + NaClO



Фиг. 17. Зависимост потенциал - логаритъм плътност на тока за образец 4 в разтвори на NaCl, NaOH и NaCl + NaClO



Фиг. 18. Зависимост потенциал - логаритъм плътност на тока за образец 5 в разтвори на NaCl, NaOH и NaCl + NaClO



Фиг.19. Зависимост потенциал-логаритъм плътност на тока за образец 6 в разтвори на NaCl, NaOH и NaCl + NaClO

От представените зависимости (фиг. 14 - 19) се вижда, че стойностите на стационарния потенциал са различни за случаите на образци с покритие от ZrO_2 (образци 1, 2 и 3) и покритие от $ZrO_2 + CeO_2 + Y_2 O_3$. При образците с покритие от оксиди на Zr, Ce и Y се наблюдава изместване на E_r в отрицателна посока, до значения 0,100 - 0,150 V (Ag/AgCl). Стойностите на E_c са приблизително еднакви за образци 1, 2 и 3 в разтвор на NaOH 0,35 - 0,45 V (Ag/AgCl). Върху образците обаче с покритие от ZrO_2 се наблюдават различни значения в разтвори на NaCl и особено в разтвор, съдържащ NaClO. Така например за образци 1 и 2 значенията на E_c са съответно 0,1V и 0,55 V. Изчислените стойности на плътността на тока при потенциали съответстващи на стационарните както и на ъгъла на наклона константата „b“ за анодните и катодните участъци на поляризационните зависимости в полулогаритмични координати са представени в Таблица № 2.

Таблица № 2 . Стойности на константите „ β “ и на стационарния ток I_c в разтвори на NaCl, NaOH и NaClO

Образец (разтвор)	β_k	β_a	I_c $\mu A/cm^2$
1 (NaCl)	0. 27	0. 31	0. 642
1 (NaOH)	0. 32	0. 27	0. 963
1 (NaClO)	0. 25	0. 39	1. 076
2 (NaCl)	0. 08	0. 07	0. 060
2 (NaOH)	0. 37	0. 29	0. 143
2 (NaClO)	0. 17	0. 32	0. 304
3 (NaCl)	0. 21	0. 37	0. 691
3(NaOH)	0. 36	0. 35	0. 94
3 (NaClO)	0. 34	0. 34	1. 052
4 (NaCl)	0. 19	0. 330	3. 320
4NaOH)	0. 18	0. 16	0. 66
4(NaClO)	0. 38	0. 41	0. 487
5 (NaCl)	0. 14	0. 15	3. 025
5(NaOH)	0. 24	0. 26	9. 09
5 (NaClO)	0. 12	0. 18	11. 62
6 (NaCl)	0. 221	0. 33	0. 568
6 (NaOH)	0. 35	0. 38	1. 26
6 (NaClO)	0. 24	0. 28	1. 84

От представените резултати се вижда, че стойностите на стационарния ток I_c за всички изследвани образци са най-високи в разтвора който съдържа NaClO. Наблюдаваният резултат най-вероятно се дължи на действието на активния хлор, който се съдържа в хипохлорита (Cl^+). Най-ниски стойности на I_c , 0,06 - 0,32 $\mu A/cm^2$ са налице в разтвор на NaCl.

От таблицата 2 се вижда освен това, че стойностите на константата „ β “ за катодния участък на поляризационите зависимости за изследваните образци са най-ниски в разтвор на NaCl, от 0,08 до 0,27. В разтворите на NaOH и NaClO (и по-конкретно NaCl + NaClO) същите са по-високи като се изменят в интервала 0,12 - 0 ,37. Стойностите на константата „ β_a “ за

анодния клон на поляризационните зависимости зависят както от вида на обзеца така и от прородата на електролита. За изследваните разтвори на NaCl, NaOH и NaClO същите имат най-високи стойности в разтвор на NaClO, за разтворите на NaCl и NaOH стойностите на константата са в интервалите съответно 0,07 - 0,37 и 0,16 - 0,38. За разтвор на NaCl най-ниски стойности на константата „ β_a “ - 0,07 са налице за образец 1, за разтвор на NaOH - съответно - 0,16 за образец 4, за разтвор на NaClO - 0,18 за образец 5. Следва да се отбележи, че в интервалите от потенциали, в които са снемани поляризационните зависимости протичат едновременно няколко процеса и в предвид на това не може да се говори за константата „ β “ в аспекта на уравнението на Тафел, която се отнася за случаите на конкретен процес.

От зависимостите се вижда освен това, че анодния клон на същите има линеен характер. При катодната поляризация е налице нелинеен характер на зависимостите за изследваните състави, с изключение на случаите с образци 2 и 3.

IV. 6. Каталитична активност на модифициран стъкловиден въглерод по отношение на реакцията на отделяне на водород.

Отделянето на водород се явява успоредно протичаща с редукцията на хипохлорита реакция върху катода. С цел получаването на данни относно селективността по отношение на реакцията на отделяне на водород за отделните образци беше определяна използваемостта на тока за тази реакция в разтвори на 1,72 М на NaCl съдържащ 0,07 М NaClO. Експериментите бяха провеждани при сила на тока 0,15 А и времетраене 0,01 час като бе отчитан обема на получавания водород за всеки от образците. Получените резултати са представени на Таблица № 3.

Таблица № 3. Добив по ток при отделянето на водород в разтвор на 1,72 М NaCl + 0,07 М NaClO

ОБРАЗЕЦ	Обем на H ₂ см ³	Добив по ток, %
Ст. въглерод	3,0	47,8
Образец 1	3,6	57,4
Образец 2	5,0	79,7
Образец 3	6,0	95,6
Образец 4	4,4	70,0
Образец 5	4,6	73,3
Образец 6	4,4	70,0

От представените резултати може се вижда, че добивът по ток за водородната реакция не е 100 % за нито един от образците от което може да се направи извода че редукцията на хипохлорита протича при всички изследвани случаи. Най-висок добив по водород, съответстващ на най-ниска скорост на редукцията на хипохлорита се наблюдава при образец 3. От таблицата се вижда освен това че добивът по ток за образците с оксиди, (образци 1 - 6) е по-висок в сравнение с добива по ток за водорода върху стъкловиден въглерод без покритие. Този факт може да бъде обяснен с инхибиращото действие на оксидите на Zr, Ce и Y върху процеса на редукция на натриевия хипохлорит. Подобен ефект отсъства при стъкловидния въглерод без покритие от оксиди.

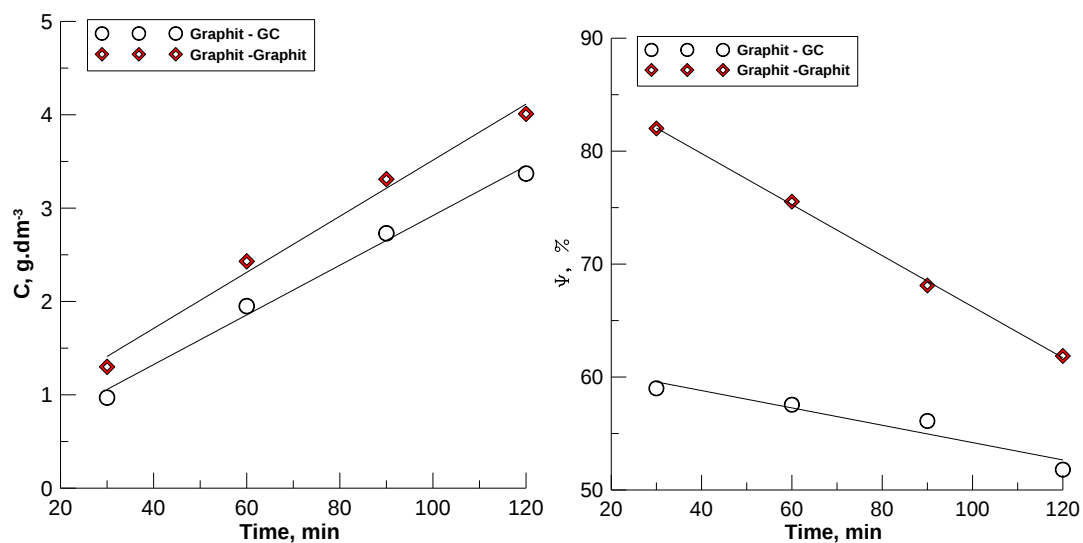
IV. 7 Количествени характеристики на процеса на електрохимично получаване на натриев хипохлорит

Както беше отбелязано в предишните раздели на работата върху при електрохимичното получаване на хипохлорита върху катода протича страничен процес на редукция на съединението до изходните хлоридни йони. Тази реакция понижава добива по ток на основния процес съответно води до повишаването на разхода на електрическа енергия.

Освен въвеждането в изходния разтвор на специални добавки /съединения на Cr^{6+} / важно значение за намаляването на скоростта на тази реакция има избора на материала на катода. В предвид на това в дисертационната работа са проведени експерименти относно процеса на получаване на NaClO при различни материали на катода и са изчислявани количествените характеристики –добив по ток, концентрация, специфичен разход на електрическа енергия, коефициент на превръщане и специфичен добив. Експериментите са провеждани с две последователно свързани клетки като в едната електродите са били графит/анод/ - графит /катод/ или ОРТА – графит, а в другата графит/анод/-изследван материал /катод/. При тази апаратурна схема е налице еднакво количество електричество в двете клетки и съответно по-точно съпоставяне на опитните резултати. Системите „графит-графит“ и „графит-ОРТА“ са избрани като сравнителна база тъй-като са най-често използваните при електролизата на разтвори на натриев хлорид с цел получаването на

хипохлорит [2 - 8]. Всички експерименти са проведени при плътност на тока 4 A.dm^{-2} , начална концентрация на NaCl – 1,72 М, начална температура - 22°C и времетраене - 2 часа.

На фиг. 20 а и б са представени зависимостите на концентрацията на NaClO (а) и на добива по ток (б) при електролиза на разтвор на NaCl с електроди съответно графит /анод/ - графит /катод/ и графит /анод/ - стъкловиден въглерод /катод/. От получените зависимости се вижда, че добивите по ток при катод графит надвишават тези при използването като катоден материал на стъкловиден въглерод, така например при време на електролиза 2 часа съответните стойности възлизат на 61,87 % и 51,80 %. От фигурите се вижда освен това по-бързото повишение на концентрацията на хипохлорита в клетката с катод–графит, в края на процеса са налице стойности съответно $4,01 \text{ g. dm}^{-3}$ и $3,37 \text{ g. dm}^{-3}$. По-високите добиви по ток и по-високата концентрация на NaClO /съответно по-голямата маса / водят и до по-добрите количествени характеристики на процеса като специфичен разход на електрическа енергия, коефициент на превръщане и специфичен добив - Таблицы 4 а,б.

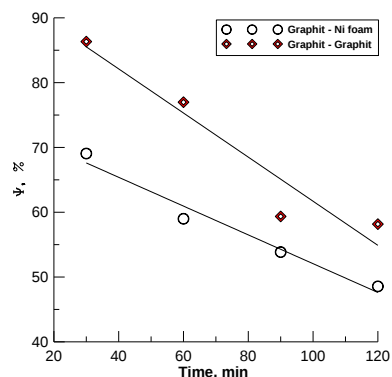
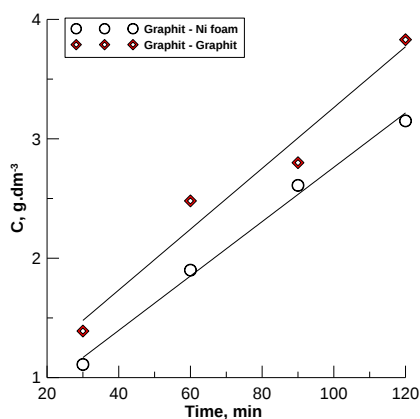


Фигура 20. а, б. Зависимост на концентрацията на NaClO (а) и на добива по ток (б) от времето на електролиза; $\diamond$ - графит $\circ$ – стъкловиден въглерод (GC)

Таблица 4 а - Количествени характеристики за системата Графит - Графит.							
Време	C	m	m'	□	W	Кпр.	X
min	g. dm-3	g	g	%	wth. g-1	%	g. wth-1
30	1. 3	0. 69	0. 57	82. 01	3. 07	0. 7	0. 28
60	2. 43	1. 4	1. 05	75. 53	3. 33	1. 4	0. 26
90	3. 31	2. 1	1. 42	68. 11	3. 69	1. 9	0. 24
120	4. 01	2. 78	1. 72	61. 87	4. 07	2. 3	0. 28

Таблица 4 б - Количествени характеристики за системата Графит – Стъкловиден въглерод							
Време	C	m	m'	□	W	Кпр.	X
min	g. dm-3	g	g	%	wth. g-1	%	g. wth-1
30	0. 97	0. 69	0. 41	59. 06	4. 87	0. 50	0. 20
60	1. 95	1. 4	0. 80	57. 55	5. 00	1. 18	0. 20
90	2. 73	2. 1	1. 17	56. 11	5. 13	1. 50	0. 19
120	3. 37	2. 78	1. 44	51. 80	5. 55	1. 90	0. 24

На фиг. 21 а и б са представени резултатите от аналогичните изследвания като резултатите от електродната двойка графит-графит са сравнявани с резултатите от електродната двойка графит – никелова пяна /катод/. Резултатите получени по отношение на добива по ток и концентрацията на NaClO при катод графит, както в предишния случаи са по-високи: например съответните стойности възлизат на 61,10 % и 48,56% и 4,04g. dm⁻³ и 3,15 g. dm⁻³.



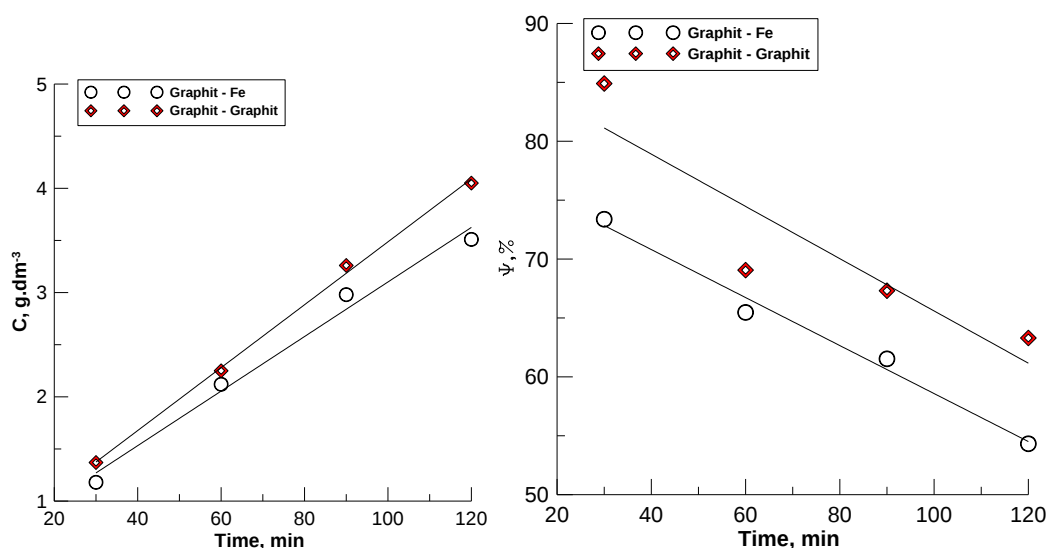
Фигура 21a, b. Зависимост на концентрацията на NaClO (a) и на добива по ток (b) от времето на електролиза; $\diamond$ - графит $\circ$ – никелова пяна (GC)

Таблица № 5 а - Количествени характеристики за системата Графит - Графит

Време	C	m	m'	$\square$	W	Кпр.	X
min	g. dm-3	g	g	%	wth. g-1	%	g. wth-1
30	1.39	0.69	0.60	86.33	3.33	0.81	0.21
60	2.48	1.4	1.07	76.98	3.74	1.44	0.26
90	3.0	2.1	1.43	68.35	4.19	1.82	0.24
120	4.04	2.78	1.70	61.10	4.70	2.17	0.21

Таблица № 5 б - Количествени характеристики за системата Графит – никелова пяна

Време	C	m	m'	$\square$	W	Кпр.	X
min	g. dm-3	g	g	%	wth. g-1	%	g. wth-1
30	1.11	0.69	0.48	69.06	3.90	0.63	0.17
60	1.90	1.4	0.82	58.99	4.57	1.1	0.20
90	2.61	2.1	1.12	53.85	5.01	1.51	0.18
120	3.15	2.78	1.35	48.56	5.55	1.80	0.17



Фигура 22 а, б. Зависимост на концентрацията на NaClO (а) и на добива по ток (б) от времето на електролиза; $\diamond$ - графит $\circ$ – желязо (GC)

Резултатите свързани с изследванията относно влиянието на катод желязо са представени на фиг. 22 а и б и на Таблица 6 а и б. Съответните стойности на добивите по ток при катод графит възлизат на 63,30% докато при катод желязо същите са значително по ниски - 54,32, %, концентрацията на хипохлорита след 2 часа електролиза за двете изследвани клетки е 4,05 g.dm⁻³ и 3,51 g.dm⁻³. Стойностите на специфичния разход на електрическа енергия, коефициента на превръщане и на специфичния добив са представени в Таблица 6 а, б.

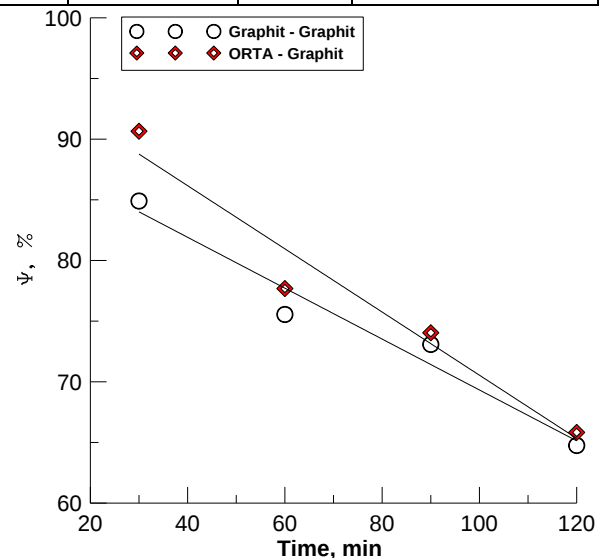
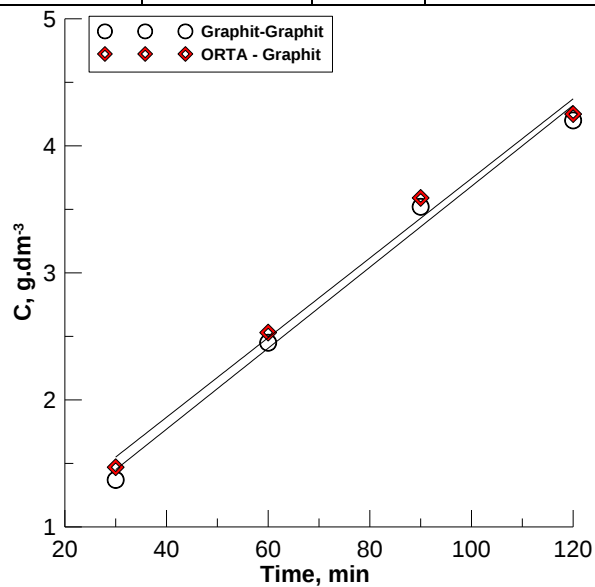
Таблица № 6 а - Количествени характеристики за системата Графит - Графит							
Време	C	m	m'	$\square$	W	Кпр.	X
min	g. dm ⁻³	g	g	%	wth. g-1	%	g. wth-1
30	1. 37	0. 69	0. 59	84. 9	3. 39	0. 79	0. 29
60	2. 25	1. 4	0. 96	69. 06	4. 16	1. 2	0. 24
90	3. 26	2. 1	1. 4	67. 31	4. 28	1. 89	0. 23
120	4. 05	2. 78	1. 8	63. 3	4. 54	2. 37	0. 22

<u>Таблица № 6 б</u> - Количествени характеристики за системата Графит – Желязо							
Време	C	m	m'	□	W	Кпр.	X
min	g. dm ⁻³	g	g	%	wth. g-1	%	g. wth-1
30	1. 18	0. 69	0. 51	73. 38	3. 67	0. 68	0. 25
60	2. 12	1. 4	0. 91	65. 47	4. 39	1. 10	0. 22
90	2. 98	2. 1	1. 28	61. 53	4. 68	1. 72	0. 20
120	3. 51	2. 78	1. 50	54. 32	4. 90	2. 13	0. 19

Както се вижда от получените резултати материалът на катода /при един и същ анод-графит/ оказва влияние върху количеството на получавания хипохлорит /съответно неговата концентрация/ и другите важни количествени характеристики на процеса-добив по ток, специфичен разход на електрическа енергия, коефициент на превръщане и специфичния добив. Това показва, че процесът на редукция на хипохлорита протича с различна скорост върху тях. С най-добри показатели процесът на получаване на NaClO се характеризира в случая на катод-графит ,където стойностите на добива по ток в края на процеса възлизат приблизително на 61,5-63,00 %, на специфичния разход на електрическа енергия 4,1 - 4,7 Wth. g⁻¹ а на концентрацията на NaClO съответно 4,01 - 4,05 g. dm⁻³. Характеристиките на процеса при случаите на катоди стъкловиден въглерод и желязо са приблизително еднакви ,например добивите по ток са съответно 51,80% и 54,32 % а концентрациите на NaClO-съответно 3,37 g. dm⁻³ и 3,51 g. dm⁻³. С най-нисък добив по ток - 48,56 % процесът на електролиза протича при използването като катод на никелова пяна.

Таблица № 7а – Количествени характеристики за системата Графит – Графит							
Време	C	m	m'	□	W	Кпр.	X
min	g. dm-3	g	g	%	wth. g-1	%	g. wth-1
30	1. 37	0. 69	0. 59	84. 9	3. 4	0. 79	0. 29
60	2. 45	1. 4	1. 05	75. 55	3. 8	1. 41	0. 26
90	3. 52	2. 1	1. 52	73. 08	3. 94	2. 05	0. 25
120	4. 2	2. 78	1. 8	64. 75	4. 44	2. 43	0. 22

Таблица № 7 б - Количествени характеристики за системата Графит – ОРТА							
Време	C	m	m'	□	W	Кпр.	X
min	g. dm-3	g	g	%	wth. g-1	%	g. wth-1
30	1. 47	0. 69	0. 63	90. 65	3. 17	0. 85	0. 31
60	2. 53	1. 4	1. 08	77. 69	3. 7	1. 45	0. 27
90	3. 59	2. 1	1. 54	74. 04	3. 9	2. 08	0. 26
120	4. 25	2. 78	1. 83	65. 83	4. 37	2. 47	0. 23



Фигура 23 а, б Зависимост на концентрацията на NaClO (а)и на добива по ток (б)от времето на електролиза; $\diamond$ - графит $\circ$ – ОРТА

При използването като анод вместо графит на титан покрит с композиция от оксиди на рутения и титана (ОРТА) /дебелина 1 μm / в съотношение 40 % : 60 % количествените характеристики на процеса /катод –графит/ не се променят съществено. Както се вижда от данните представени на фиг. 23 а и б, таблици 7 а ,б зависимостите на добивите по ток от времетраенето на процеса почти съвпадат, а максималните концентрации на крайното съединение достигат приблизително еднакви стойности - 4,20 g. dm^{-3} /анод графит/ и 4,05 g. dm^{-3} /ОРТА /.

Системата противоелектроди графит – ОРТА бе използвана при изследването на влиянието на добавка от съединение на хрома, Na_2CrO_4 – концентрация 0,5 g. dm^{-3} , върху показателите на процеса. Както беше отбелязано в Теоретичната част на работата добавките от съединения на шествалентния хром се въвеждат в изходния разтвор на NaCl с цел забавяне на скоростта на редукция на получаваания хипохлорит върху катода. Резултатите от изследванията са представени в Таблица 8 а,б. От получените резултати се вижда че при една и съща двойка противоелектроди присъсъствието на Cr^{6+} с указаната концентрация в разтвора води до повишаването на добива по ток на електролизния процес с около 6,0 %. Налице е и известно подобрене на другите характеристики на процеса /Таблица 8 а, б/

Таблица № 8 а - Количествени характеристики за системата ОРТА - Графит

Време	C	m	m'	$\square$	W	Кпр.	X
Min	g. dm^{-3}	g	g	%	wth. g^{-1}	%	g. wth^{-1}
30	1. 54	0. 69	0. 64	94	3. 12	0. 8	0. 32
60	2. 53	1. 4	1. 09	77. 81	3. 67	1. 4	0. 27
90	3. 53	2. 1	1. 52	72. 31	3. 95	2. 05	0. 25
120	4. 2	2. 78	1. 82	65. 41	4. 4	2. 45	0. 22

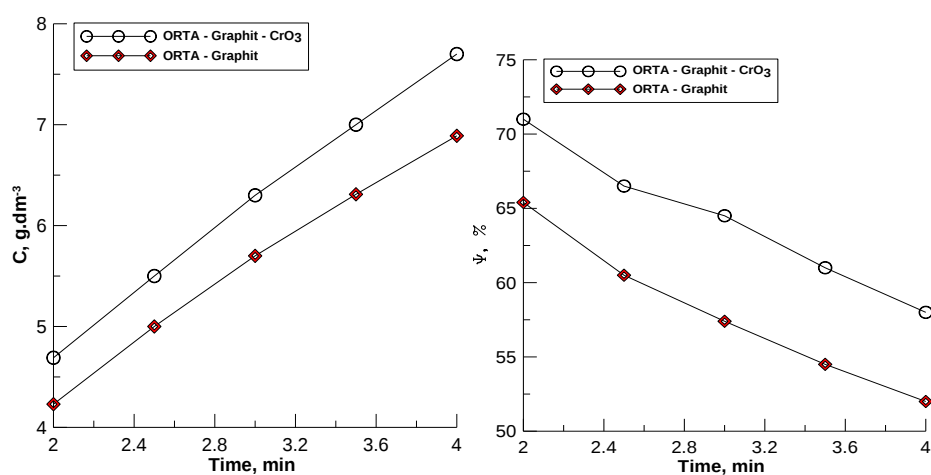
Таблица № 8 б - Количествени характеристики за системата ОРТА – Графит + CrO_3

Време	C	m	m'	$\square$	W	Кпр.	X
min	g. dm^{-3}	g	g	%	wth. g^{-1}	%	g. wth^{-1}
30	1. 54	0. 69	0. 64	94. 00	3. 12	0. 80	0. 32
60	2. 73	1. 4	1. 15	82. 30	3. 48	1. 55	0. 28
90	3. 90	2. 1	1. 64	78. 50	3. 66	2. 21	0. 27
120	4. 69	2. 78	1. 97	71. 00	4. 00	2. 66	0. 25

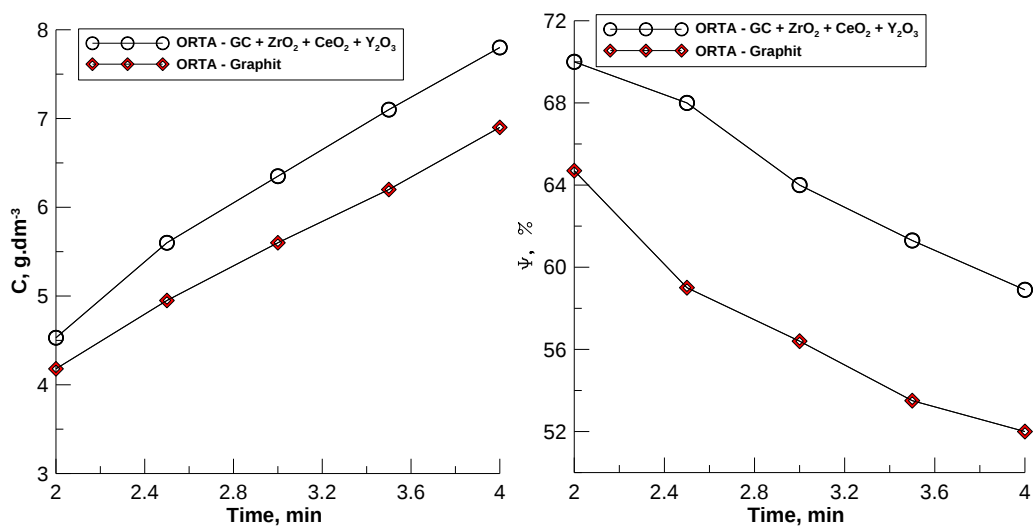
В теоретичната част на настоящата работа беше цитирана изследователска работа, свързана с използването като катод при електрохимичното получаване на NaClO на ZrO_2 , получаван термично и също така електрохимично/чрез анодно окисление на чист цирконий [29]. Работата е имала за цел намирането на алтернатива на силнотоксичния шествалентен хром, използван за предотвратяването или свеждането до минимум на протичането на реакцията на редукция на получавания NaClO . В предвид целта на настоящата работа бяха проведени експерименти свързани с влиянието на наноразмерните оксиди на циркония, церия и итрия като материали на катода върху характеристиките на процеса. В предварителни експерименти бе установено добре изразено влияние върху процеса в случая на катод от стъкловиден въглерод покрит с наноразмерен ZrO_2 с подслой от мед отложена в режим на реверсивен ток. Резултатите от по-системното изследване са представени на фиг. 25 а,б и Таблица 9а, б. При експериментите е използван ОРТА като катода в двете последователно свързани клетки – съответно ZrO_2 и графит. От получените данни се вижда че в случая на катод ZrO_2 се наблюдава повишение на добива по ток в сравнение със този в който се използва като катод-графит, след 2 часа електролиза съответните стойности възлизат на 70 % и 64,70 %. Сравняването на тези данните с получените при опитите проведени в присъствие на Na_2CrO_4 показват че и в двата случая ефектът върху добива по ток на процеса е приблизително един и същ, възлизащ на 5-6 %. Може да се направи заключение относно възможността за използването на наноразмерния на ZrO_2 , електроотложен върху стъкловиден въглерод като катода материал при процеса на електрохимичното получаване на NaClO , заменящ използването на токсичните съединения на хрома.

<u>Таблица 9 а</u> - Количествени характеристики за системата ORTA –GC – Cu -ZrO₂							
Време	C	m	m'	□	W	Кпр.	X
min	g. dm-3	g	g	%	wth. g-1	%	g. wth-1
30	1. 6	0. 69	0. 62	89. 9	3. 22	0. 83	0. 31
60	2. 56	1. 4	1. 1	78. 5	3. 03	1. 48	0. 27
90	3. 72	2. 1	1. 6	76	3. 75	2. 16	0. 26
120	4. 53	2. 78	1. 95	70	4. 1	2. 63	0. 24
<u>Таблица 9 б</u> - Количествени характеристики за системата OPTA - Графит							
Време	C	m	m'	□	W	Кпр.	X
min	g. dm-3	g	g	%	wth. g-1	%	g. wth-1
30	1. 6	0. 69	0. 62	89. 9	3. 22	0. 83	0. 31
60	2. 5	1. 4	1. 08	77	3. 7	1. 45	0. 27
90	3. 48	2. 1	1. 5	71. 4	4	2. 02	0. 25
120	4. 18	2. 78	1. 8	64. 7	4. 44	2. 41	0. 22

На фиг. 24 а,b и фиг. 25 а,b са представени зависимостите на концентрацията на NaClO и на добива по ток за изследваните случаи съответно с добавка от Na₂CrO₄ и катод от наноразмерен ZrO₂ електроотложен върху стъкловиден въглерод, но при по - продължително провеждане на процеса на електролиза - 4 часа. От получените резултати се вижда, че наблюдавания характер на зависимостите е еднакъв с аналогичните зависимости при времетраене на процеса 2 часа. Повишението на стойностите на добивите по ток е приблизително 5-6 %, налице са освен това много близки крайни концентрации на NaClO 7,7 - 7,8 g. dm⁻³ в изследваните случаи, съответно с добавка от хромат и наноразмерен катод.



Фигура 24 а, б Зависимост на концентрацията на NaClO (а) и на добива по ток (б) от времето на електролиза; $\diamond$ - ОРТА - графит $\circ$ ОРТА - графит – Na_2CrO_4



Фигура 25 а, б. Зависимост на концентрацията на NaClO (а)и на добива по ток (б) от времето на електролиза; $\diamond$ - ОРТА - графит $\circ$ ОРТА – стъкл. въглерод -Cu - ZrO_2 .

ИЗВОДИ

1. Чрез електролиза на спиртни разтвори на соли на циркония, церия и итрия са получени покрития върху стъкловиден въглерод. Проведени са изследвания чрез методите на Х-лъчева фотоелектронна микроскопия и на сканираща електронна микроскопия. Установено е, че получаваните покрития са под формата на оксиди от вида съответно ZrO_2 , CeO_2 и Y_2O_3 . Посредством СЕМ е доказано, че покритията се състоят от агломерати, градивните частици на които имат размери под 100 nm, т. е. същите са наноразмерни.
2. Снети са циклични волтаперометрични зависимости върху образци от стъкловиден въглерод с покритие от ZrO_2 и $ZrO_2 + CeO_2 + Y_2O_3$ в разтвори на 1,72 M NaCl и 1,72M NaCl + 0,07 M NaClO. Установено е, че в разтвори на 1,72M NaCl + 0,07 M NaClO върху изследваните образци се наблюдава пик на тока при потенциали - 0,6 ÷ - 0,8 V (Ag/AgCl), който съответствана редукцията на NaClO. Върху отделни образци и по-специално тези с покритие от ZrO_2 и меден подслой получено в режим на реверсивен ток, пик на редукция на NaClO отсъства.
3. В потенциодинамичен режим са получени зависимости потенциал - плътност на тока за образците от стъкловиден въглерод с покритие от оксиди на Zr, Ce и Y в разтвори на 1,72 M NaCl и 1M NaOH. И в двата изследвани разтвора поляризационните зависимости се състоят от два участъка, съответно до -1,1 V (Ag/AgCl) с малко изменение на големината на тока и след поляризации по-големи от 1,1V, където е характерно бързото повишаване на големината на тока с потенциала на катода.
4. На базата на потенциодинамичните поляризационни криви са получени съответните зависимости в координати потенциал—логаритъм от плътността на тока. От праволинейните участъци на тези зависимости са изчислени стойностите на ъгъла на наклона на правите, константата „b“ от уравнението на Тафел, за реакцията на отделяне на водород. От така изчислените стойности се вижда, че в разтвор на NaCl най-ниска стойност на константа b е налице при образец стъкловиден въглерод – 0,74, а при останалите образци не се наблюдават съществени различия, като стойностите са в относително тесен интервал 0,79-0,91. В разтвори на NaOH стойностите на константата се различават, като при образците с покритие от $ZrO_2 + CeO_2 + Y_2O_3$ същите са в интервала 0,76 – 0,94, докато при образците 1, 2 и 3 в интервала 0,67 ÷ 0,72. По-ниските стойности на константата съответстват на по-бързото нарастване

на скоростта на процеса /отделяне на водород/ с поляризацията на катода. Може да се направи заключение, че това е характерно за стъкловидния въглерод в разтвор на NaCl и за образците с покритие от ZrO_2 в разтвор на NaOH.

5. На базата на получените по опитен път потенциодинамични зависимости са построени поляризационни диаграми за изследваните образци в разтвори на 1,72 M NaCl, 1M NaOH и 1,72M NaCl +0,07 M NaClO. От така построените зависимости са изчислени стойностите на ъгъла на наклона „b“ съответно за катодните и анодните участъци, стойността на стационарния ток i_c и е определена стойността на стационарния потенциал E_c .
6. Стойностите на константата „b“ за катодните участъци са най-ниски в разтвор на NaCl, съответния интервал е 0,08-0,27. Интервалът от значения за разтворите на NaOH и NaClO е приблизително един и същ, съответно 0,16-0,37 и 0,12-0,37. За анодните участъци най-ниски стойности аналогично на катодните са получени в разтвори на NaCl - 0,07-0,35. А резултатите за разтворите на NaOH и NaClO са съответно 0,16-0,38 и 0,18 -0,39.
7. Големината на стационарния ток за изследваните разтвори в съответствие с получените резултати се изменя в следната последователност $I_{c, NaClO} > I_{c, NaOH} > I_{c, rNaCl}$
8. Стойностите на E_c за разтворите на NaOH за всички изследвани образци са приблизително еднакви - 0,4 V (Ag/AgCl). Стационарният потенциал, обаче, в разтвор съдържащ 0,07 M NaClO за образците с покритие от ZrO_2 се характеризира с невъзпроизводимост, съответните стойности за образци 1 и 3 са 0,1 V и 0,5 V. Налице е изместване на E_c към по отрицателни значения при образците с покритие от $ZrO_2 + CeO_2 + Y_2O_3$, освен това същият клони към една и съща стойност 0,10-0,15 V Ag/AgCl за трите изследвани разтвора.
9. Определена е токовата използваемост на реакцията на отделяне на водород в разтвор на 1,72M NaCl +0,07 M NaClO за образци от стъкловиден въглерод с покрития от ZrO_2 и $ZrO_2 + CeO_2 + Y_2O_3$. Установено е, че стойностите на токовата използваемост са различни като за изследваните образци се изменят в интервала 57,4 – 95,6 %. Максималната стойност 95,6 % е налице при образец 3 – покритие от ZrO_2 върху стъкловиден въглерод с подслой от мед отложена от кисел електролит в режим на реверсивен ток.
10. Проведени са експерименти относно получаването на NaClO чрез електролиза на разтвор на NaCl при различен материал на катода – графит, желязо, стъкловиден въглерод и при наличие на добавки от хромати. На базата на

получените данни са изчислени количествените характеристики на процеса-добив по ток, специфичен разход на електрическа енергия, коефициент на превръщане, специфичен добив. Установено е, че вида на катодния материал при един и същ материал на анода/графит/ оказва влияние върху характеристиките на процеса на получаване. От изследваните катодни материали най –добри резултати са налице при катоди от графит, а в края на процеса, добивите по ток възлизат на 62-64 %. Положително влияние оказва добавката от Na_2CrO_4 , $0,5 \text{ g. dm}^{-3}$, която увеличава токовата използваемост в сравнение със случая на катод-графит и отсъствие на добавка с 5-6 %.

11. Проведеното сравнение с количествените характеристики на процеса на получаване на NaClO с катод от наноразмерен ZrO_2 (образец 3) показва аналогични стойности на количествените характеристики на процеса на получаване с тези получени при катод графит и добавки към разтвора на хромати. Така например в края на процеса с времетраене 4 часа стойностите на добивите по ток са съответно 52,0 и 52,1 %.
12. На базата на данните от експериментите описани в т. 11 е направено заключението, че наноразмерно покритие върху стъкловиден въглерод получено при наличието на меден подслой отложен в режим на реверсивен ток може да бъде алтернатива на използването за инхибирането на процеса на катодната редукция на получаваания хипохлорит на съединенията на шествалентния хром (Cr^{6+}).

ПРИНОСИ

1. Получени са нови електродни материали на база стъкловиден въглерод модифициран с покрития от цирконий, церий и итрий чрез електролиза на етанолни разтвори на техни соли. Посредством сканираща електронна микроскопия е доказано, че покритията се състоят от агломерати, градивните частици, които имат размери под 100 nm или същите представляват наноструктури.
2. Проведени са електрохимично охарактеризиране на покритията в разтвори на NaCl, NaOH и NaCl + NaClO, оценка на каталитичната им активност по отношение на водородната реакция и на тяхната химическа устойчивост.
3. Получени са данни за някои основни параметри на процеса на електрохимично получаване на натриев хипохлорит – токова използваемост, специфичен разход на електрическа енергия, коефициент на превръщане и специфичен добив, като е доказано е, че най-добри характеристики на процеса са налице при използването на катод от наноразмерен ZrO_2 отложен върху стъкловиден въглерод. Направен е извод, че наноразмерният ZrO_2 , получен чрез електроотлагане от етанолен разтвор върху стъкловиден въглерод, с предварителен меден подслой отложен в режим на реверсивен ток, може да бъде алтернатива на токсичните съединения на хрома при явяването на проблема, свързан с инхибирането на страничната реакция на катодна редукция на натриевия хипохлорит.

ПУБЛИКАЦИИ В СПИСАНИЯ С ИМПАКТ-ФАКТОР

1. L. N. PETKOV, K. SV. YOSIFOV , A. TS. TSANEV , D. STOYCHEV , Glassy carbon (GS) electrode modified with electrodeposited ZrO₂ and ZrO₂ + CeO₂ + Y₂O₃ nanostructures as a cathode in the obtaining of active chlorine, Bull. Chem. Comm., 45 , special issue A , 2013, PP. 122 - 128

ДОКЛАДИ НА МЕЖДУНАРОДНИ КОНФЕРЕНЦИИ

1. L. PETKOV, K. YOSIFOV, Electrodeposited nanostructure coatings of cerium ,zirconium and yttrium onto steel and glassy carbon ,16-th Int. Conf. ” Materials, Methods and Technologies “,11-14 .06 2014, Ellenite Holl. Village , Bulgaria

ДОКЛАДИ НА НАЦИОНАЛНИ КОНФЕРЕНЦИИ С МЕЖДУНАРОДНО УЧАСТИЕ

1. K. YOSIFOV, L. PETKOV, D. STOYCHEV, Electrodeposited nanostructures , Sofia Electrochemistry days, 10 -13 . 2012, Sofia
2. Катодни материали при електрохимичното получаване на активен хлор, Науч - на конференция на Русенски университет – филиал Разград, 31.10 - 1.11.2014

ДОКЛАДИ НА УНИВЕРСИТЕТСКИ КОНФЕРЕНЦИИ

- 1.K. ЙОСИФОВ, Л. ПЕТКОВ, Физикохимично охарактеризиране на наноструктурни оксиди на церий , цирконий и итрий, 10-та Юбилейна постерна сесия за млади учени , докторанти и студенти ,17.05.2013 , ХТМУ, София
- 2.Д. АТАНАСОВА, K. ЙОСИФОВ, Н. ДИМИТРОВА, Л. ПЕТКОВ, Катодни материали при електрохимичното получааване на активен хлор , Постерна научна сесия за млади учени и докторанти, 22.05.2014, ХТМУ, София
- 3.K. ЙОСИФОВ, Л. ПЕТКОВ, Изследване на процеса на електрохимично получаване на натриев хипохлорит , 2-ра Научна сесия на ПУ , Паисий Хилендарски „Предизвикателствата в химията, 21-22.11.2014, Пловдив

ДОКЛАДИ НА НАУЧНИ КОНФЕРЕНЦИИ НА БАН

1. ЙОСИФОВ, K., Л. ПЕТКОВ ,Електрохимично охарактеризиране на наноструктури от оксиди на церий , цирконий и итрий върху стъкловиден въглерод , 2-ри Научен семинар на ИФХ –БАН , 9-11.04.2013,София