

Облікова картка дисертації

I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0520U100489

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 23-09-2020

Статус: Захищена

Реквізити наказу МОН / наказу закладу:



II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Гиренко Дмитро Вадимович

2. Girenko Dmitriy

Кваліфікація: к. х. н., 02.00.05

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Вид дисертації: доктор наук

Аспірантура/Докторантура: ні

Шифр наукової спеціальності: 02.00.05

Назва наукової спеціальності: Електрохімія

Галузь / галузі знань: Не застосовується

Освітньо-наукова програма зі спеціальності: Не застосовується

Дата захисту: 18-09-2020

Спеціальність за освітою: хімія

Місце роботи здобувача: Державний вищий навчальний заклад "Український державний хіміко-технологічний університет"

Код за ЄДРПОУ: 02070758

Місцезнаходження: просп. Гагаріна, 8, м. Дніпро, Дніпропетровський р-н., Дніпропетровська обл., 49005, Україна

Форма власності:

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

III. Відомості про організацію, де відбувся захист

Шифр спеціалізованої вченої ради (разової спеціалізованої вченої ради): Д 08.078.01

Повне найменування юридичної особи: Державний вищий навчальний заклад "Український державний хіміко-технологічний університет"

Код за ЄДРПОУ: 02070758

Місцезнаходження: просп. Гагаріна, 8, м. Дніпро, Дніпропетровський р-н., Дніпропетровська обл., 49005, Україна

Форма власності:

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

IV. Відомості про підприємство, установу, організацію, в якій було виконано дисертацію

Повне найменування юридичної особи: Державний вищий навчальний заклад "Український державний хіміко-технологічний університет"

Код за ЄДРПОУ: 02070758

Місцезнаходження: просп. Гагаріна, 8, м. Дніпро, Дніпропетровський р-н., Дніпропетровська обл., 49005, Україна

Форма власності:

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

V. Відомості про дисертацію

Мова дисертації:

Коди тематичних рубрик: 61.31.55, 31.15.33

Тема дисертації:

1. Електрокаталітичні процеси в низькоконцентрованих розчинах NaCl
2. Electrocatalytic processes in low-concentration NaCl solutions

Реферат:

1. Дисертаційна робота присвячена встановленню закономірностей електрокаталітичних процесів, що реалізуються в низькоконцентрованих розчинах NaCl і розробка на цій основі ефективних електрокаталізаторів синтезу натрію гіпохлориту. Показано, що електрокаталітична активність електродів за відношенням до анодних процесів в низькоконцентрованих хлоридних розчинах зумовлена міцністю зв'язку хемосорбованих оксигенвмісних частинок різної природи з поверхнею анода. Участь в окисленні Cl⁻ лабільних оксигенвмісних частинок збільшує швидкість утворення гіпохлориту і веде до гальмування небажаних реакцій виділення кисню і синтезу хлоратів та хлоритів. Здійснені дослідження кінетичних закономірностей синтезу натрію гіпохлориту в низькоконцентрованих розчинах NaCl дозволили провести

кореляцію між селективністю за відношенням до утворення NaClO та NaClO_3 , і активністю електрокаталізатора до реакції виділення кисню в фонових розчинах. Одержані кореляції виконуються як для оксидних, так і для металевих електрокаталізаторів і вказують на те, що процеси окислення Cl^- і утворення O_2 перебігають через однакові стадії та є пов'язаними. Залежність виходу за струмом NaClO в низькоконцентрованих розчинах NaCl від поляризації РВК в фонових розчинах має вулканоподібний характер. При цьому, $\text{BC}(\text{NaClO}) > 90\%$ та $\text{BC}(\text{NaClO}_3) < 1\%$ реалізується на анодах, на яких у $1,0 \text{ M HClO}_4$ при 20 mA/cm^2 для металевих композиційних електрокаталізаторів це $1,56\text{--}1,66 \text{ V}$, а для оксидних з розвинутою поверхнею $1,49\text{--}1,58 \text{ V}$. Помітне утворення хлоратів має місце тільки на анодах, де в $1,0 \text{ M HClO}_4$ потенціал РВК більший за $1,66 \text{ V}$ для металевих, або $1,58 \text{ V}$ для оксидних електрокаталізаторів. На таких поверхнях, завдяки утворенню частинок більш високих енергій, реалізується одночасно виділення кисню, синтез HClO і ClO^- та подальше їх перетворення у ClO_2^- та ClO_3^- . На основі цієї залежності були запропоновані параметри управління електрокаталітичною активністю і селективністю електродних матеріалів за відношенням до цільового процесу. Згідно з рентгеноструктурним аналізом, паладій в термообробленому електрокаталітичному покритті на основі металів Ti/Pd і Ti/Pt-Pd і оксидних $\text{Ti/SnO}_2\text{-Pd}$ і $\text{Ti/SnO}_2\text{-Pt-Pd}$ знаходиться у вигляді оксиду PdO . Методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії показано, що поверхня PdO має високу спорідненість до гідроксилювання – адсорбції H_2O і OH^- . В синтезі натрію гіпохлориту в низькоконцентрованих розчинах NaCl за використання оксидних анодів максимальну ефективність продемонстрували електрокаталізатори на основі SnO_2 , модифікованого одночасно $\text{Pd}(5\text{--}15 \text{ ат.}\%)$ і $\text{Pt}(5\text{--}10 \text{ ат.}\%)$. В роботі розроблений спосіб одержання високоєфективного металевого анода для синтезу натрію гіпохлориту в низькоконцентрованих розчинах NaCl , що полягає в електрохімічному нанесенні на титан послідовно $1\text{--}2 \text{ mg/cm}^2$ платини, $0,5\text{--}1,0 \text{ mg/cm}^2$ паладію та подальшій термообробці при $500\text{--}5300\text{C}$. На таких анодах в $0,15 \text{ M NaCl}$ при густині струму $40\text{--}50 \text{ mA/cm}^2$ електроліз протікає з $\text{BC}(\text{NaClO}) = 94\text{--}96\%$ при $\text{BC}(\text{NaClO}_3) < 0,5\%$. Показано, що на відновленій поверхні платини та платинованого титану вихід за струмом гіпохлориту досягає 90% . У даних умовах хлорати практично не утворюються. Зміна полярності двох однакових електродів із заданою скважністю створює умови для синтезу гіпохлориту натрію на активній поверхні платини. При цьому $\text{BC}(\text{NaClO})$ збільшується майже в 2 рази, а $\text{BC}(\text{NaClO}_3)$ зменшується майже в 5 разів. Ключові слова: натрію гіпохлорит, гіпохлоритна кислота, активний хлор, електрокаталіз, електрохімічна кінетика, анодні процеси, електросинтез.

2. The thesis is devoted to the establishment of regularities of electrocatalytic processes in low-concentration NaCl solutions, and to the development on this basis of the effective electrocatalysts for the synthesis of sodium hypochlorite. It is shown that the electrocatalytic activity of the electrodes in relation to anode processes in low-concentration chloride solutions is attributed to the strength of the bond of chemisorbed oxygen-containing particles of different nature with the anode surface. Participation of labile oxygen-containing particles in the oxidation of Cl^- increases the rate of hypochlorite formation and leads to inhibition of undesirable reactions of oxygen evolution and formation of chlorates and chlorites. Studies of the kinetic regularities of synthesis of sodium hypochlorite in low-concentration NaCl solutions allowed to establish the correlation between selectivity for the formation of NaClO and NaClO_3 , and the activity of the electrocatalyst to the reaction of oxygen evolution in bulk solutions. The obtained correlations are for both oxide and metal electrocatalysts and indicate that the oxidation processes of Cl^- and the formation of O_2 go through the same stages and are related. The found correlations are volcano-curve, which indicates participation of oxygen-containing particles in the formation of HClO or ClO^- , the presence of which on the surface causes the OER to flow in a certain region of potentials. In this case, $\text{CE}(\text{NaClO}) > 90\%$ and $\text{CE}(\text{NaClO}_3) < 1\%$ is realized on the anodes on which in 1.0 M HClO_4 at 20 mA/cm^2 for metal composite electrocatalysts it is $1.56\text{--}1.66 \text{ V}$, and for oxide electrocatalysts with a developed surface it is $1.49\text{--}1.58 \text{ V}$. Significant formation of chlorates, however, occurs only at the anodes where in 1.0 M HClO_4 the OER potential is greater than 1.66 V for metal, or 1.58 V for oxide electrocatalysts. In this work has been developed the method of obtaining the highly efficient metal anode for the synthesis of sodium hypochlorite in low-concentration NaCl solutions, which consists in electrochemical deposition of $1\text{--}2 \text{ mg/cm}^2$ of platinum, $0.5\text{--}1.0 \text{ mg/cm}^2$ of palladium and subsequent heat treatment at $500\text{--}5300\text{C}$. On these anodes during the electrolysis of 0.15 M NaCl , the current efficiency of

NaClO is 94-96% with a current efficiency of NaClO₃ less than 0.5%. According to X-ray diffraction analysis, palladium in the heat-treated electrocatalytic coating based on metals Ti/Pd and Ti/Pt-Pd and oxide Ti/SnO₂-Pd and Ti/SnO₂-Pt-Pd is in the form of PdO oxide. X-ray photoelectron spectroscopy has shown that the PdO surface has a high affinity for hydroxylation - adsorption of H₂O and OH-. Most likely, this property of palladium compounds provides its high electrocatalytic activity in the reaction of formation of hypochlorite, where labile oxygen-containing particles participate. Electrocatalysts based on SnO₂ modified simultaneously with Pd (5-15 at.%) and Pt (5-10 at.%) demonstrated maximum efficiency in the synthesis of sodium hypochlorite in low-concentration NaCl solutions when using oxide anodes. It is shown that on the reduced surface of platinum and platinum-plated titanium the current efficiency of hypochlorite reaches 90%. Thus, platinum-plated titanium electrodes with a surface platinum content of 2 mg/cm² can be used in non-diaphragm electrolyzers of flow and storage type for electrolysis of low-concentration NaCl solutions to obtain NaClO solutions not contaminated with unwanted impurities. The electrolysis must be carried out in the modes of periodic reverse current at current densities of 20-40 mA/cm². In this case CE (NaClO) can be 1.5 times increased, and CE (NaClO₃) is almost 5 times reduced. To increase the selectivity of NaClO synthesis it is advisable to use platinum-plated porous titanium heat-treated at 4000C as electrodes. Key words: sodium hypochlorite, hypochloric acid, active chlorine, electrocatalysis, electrochemical kinetics, anodic processes, electrosynthesis.

Державний реєстраційний номер ДіР:

Пріоритетний напрям розвитку науки і техніки:

Стратегічний пріоритетний напрям інноваційної діяльності:

Підсумки дослідження:

Публікації:

Наукова (науково-технічна) продукція:

Соціально-економічна спрямованість:

Охоронні документи на ОПВ:

Впровадження результатів дисертації:

Зв'язок з науковими темами:

VI. Відомості про наукового керівника/керівників (консультанта)

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Веліченко Олександр Борисович

2. Velichenko Alexander Borisovich

Кваліфікація: д.х.н., 02.00.05

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Веліченко Олександр Борисович

2. Velichenko Oleksandr B.

Кваліфікація: д.х.н., 02.00.05

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

VII. Відомості про офіційних опонентів та рецензентів

Офіційні опоненти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Варгалюк Віктор Федорович

2. Vargalyuk Viktor F.

Кваліфікація: д. х. н., 02.00.05

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Пірський Юрій Кузьмич

2. Pirskyy Yuriy Kuzmich

Кваліфікація: д. х. н., 02.00.05

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Тульський Геннадій Георгійович

2. Tulskii Gennadiy Georgijovych

Кваліфікація: д. т. н., 05.17.03

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Рецензенти

VIII. Заключні відомості

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові
голови ради**

Данилов Фелікс Йосипович

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові
головуючого на засіданні**

Данилов Фелікс Йосипович

**Відповідальний за підготовку
облікових документів**

Реєстратор

**Керівник відділу УкрІНТЕІ, що є
відповідальним за реєстрацію наукової
діяльності**



Юрченко Т.А.