

УДК 661.872+544.6+661.4

doi:10.20998/2413-4295.2017.07.24

## НОВЫЕ РЕШЕНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ФЕРРАТОВ(VI) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДИФИЦИРОВАННЫХ SnO<sub>2</sub>-ЭЛЕКТРОДОВ

Д. А. ГОЛОВКО<sup>1\*</sup>, Д. В. ГИРЕНКО<sup>2</sup>, И. Д. ГОЛОВКО<sup>3</sup>

<sup>1</sup> кафедра Технологии неорганических веществ и экологии, ГВУЗ "УГХТУ", Днепрпетровск, УКРАИНА

<sup>2</sup> кафедра Физической химии, ГВУЗ "УГХТУ", Днепрпетровск, УКРАИНА

<sup>3</sup> кафедра Аналитической химии и химической технологии пищевых добавок и косметических средств, ГВУЗ "УГХТУ", Днепрпетровск, УКРАИНА

\*e-mail: golovkod@mail.ru

**АННОТАЦИЯ.** Изучены особенности образования ферратов(VI) из соединений Fe(III) в растворах с различным ионным составом на инертных SnO<sub>2</sub>-электродах, легированных Ru, Pt, Pd и Sb. Установлено, что изменением природы и содержания легирующего металла можно целенаправленно регулировать электро-каталитические свойства анодов, в частности величину перенапряжения выделения O<sub>2</sub>. Показана принципиальная возможность электрохимического окисления на поверхности электрода и химического окисления в объеме раствора частиц Fe(OH)<sub>3</sub> и Fe(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>. Разработаны рекомендации для синтеза ферратов(VI) с использованием анодов, обеспечивающих длительный режим работы без ухудшения их эксплуатационных характеристик.

**Ключевые слова:** технология; окисление Fe(III); феррат(VI); инертный электрод; кислород; гипохлорит

## NEW SOLUTIONS IN THE FERRATES(VI) PROCESS WITH THE USE OF SnO<sub>2</sub>-MODIFIED ELECTRODES

D. GOLOVKO<sup>1</sup>, D. GIRENKO<sup>2</sup>, I. GOLOVKO<sup>3</sup>,

<sup>1</sup> Inorganic Substances Department, Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, UKRAINE

<sup>2</sup> Department of Physical Chemistry, Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, UKRAINE

<sup>3</sup> Department of Analytical Chemistry and Food Additives and Cosmetics, Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, UKRAINE

**ABSTRACT** Disadvantages of traditional synthesis methods of ferrates (VI) - promising green oxidants - stimulate the search of new technological solutions which meet the requirements of modern production. The purpose of this work was to study the ferrates (VI) formation from Fe (III) compounds in solutions with different pH on inert SnO<sub>2</sub> electrodes doped with Pt, Ru, Pd, and Sb. The influence of the nature and the content of the alloying metal on the electrocatalytic properties of the electrode was studied by the stationary voltammetry method, as well as by determining the current yields of hypochlorite and sodium chlorate during the electrolysis of a slightly alkaline NaCl solution. Coatings based on SnO<sub>2</sub>, doped with palladium and platinum, show maximal electrocatalytic activity according to ClO<sup>-</sup> synthesis. It has been established that the oxygen evolution overvoltage on the electrodes with comparable dopant concentrations increases in the Ru-Pd-Pt-Sb series. It has been shown that for effective synthesis of ferrates (VI), flat Ti anodes of a large area with an electroactive layer based on SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> should be used. It is noted that electrochemical oxidation of Fe (III) in Fe (VI) is more energetically favorable on these electrodes than O<sub>2</sub> evolution, which opens up new possibilities for these processes in ferrate (VI) synthesis technology. We have shown the principal possibility of increasing the productivity of the Fe (VI) process due to the direct interaction of the Fe(OH)<sub>3</sub> and Fe(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> particles in the solution volume with ClO<sup>-</sup> anions generated on an inert electrode when Cl<sup>-</sup> anions are preliminarily added to the system. Technological solutions have been proposed to increase the life of inert electrodes when 5-10% TiO<sub>2</sub> is introduced into the SnO<sub>2</sub> matrix, providing a long-term operating mode without degradation of their performance characteristics.

**Keywords:** technology; oxidation of Fe (III); ferrate (VI); inert electrode; oxygen; hypochlorite

### Введение

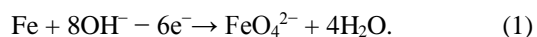
Соединения Fe(VI) (ферраты) – это новый класс сильных окислителей, применение которых не наносит ущерба окружающей среде. Благодаря их уникальным свойствам, ферраты являются перспективными реагентами для очистки воды и используются в качестве катодного материала супержелезных аккумуляторов [1-4].

Получают ферраты(VI) двумя наиболее распространенными способами – гипохлоритным

(химическим) и электрохимическим с применением Fe-содержащих растворимых анодов [3,5].

Современные синтезы соединений Fe(VI) гипохлоритным способом основаны на окислении кристаллогидратов солей железа(III) (чаще всего нитратов) в щелочной среде [3]. Однако для этой технологии характерно использование весьма опасных веществ, в частности хлора для получения гипохлорита, а также большое количество отходов, из-за чего она подвергается обоснованной критике [3,6]. Напротив, электрохимическая технология считается экологически наиболее безопасной.

Традиционно для получения ферратов этим способом используют т.н. жертвенные аноды, которые изготовлены из Fe-содержащих электропроводных материалов (чистое железо, чугуны, стали и др.). В результате процесса транспассивного анодного растворения в щелочной среде железо переходит в раствор в виде оксоаниона феррата  $\text{FeO}_4^{2-}$ :

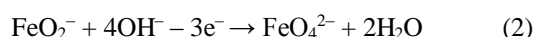


К недостаткам таких процессов, прежде всего, следует отнести большие энергозатраты, которые обусловлены как переносом 6 электронов для осуществления перехода  $\text{Fe}^0 \rightarrow \text{Fe(VI)}$  при образовании целевого продукта, так и протеканием побочной реакции электрохимического выделения кислорода. Кроме того, образование анодного шлама в результате неравномерного растворения электродов и неизбежная глубокая их пассивация предопределяют периодичность процесса (1) при длительном электролизе [6].

Поэтому в последнее время значительно возрос интерес к другому типу анодов – инертным электродам (в зарубежной литературе их называют размерно-стабильным анодами DSA), применение которых считается перспективным для получения ферратов в водных растворах и расплавах гидроксидов щелочных металлов, а также в супержелезных аккумуляторах [7-10]. В качестве DSA предложены: платина [5], алмазный электрод допированный бором (BDD) [8-10] и модифицированный сурьмой диоксид олова [7].

Практический интерес к анодным материалам на основе  $\text{SnO}_2$  обусловлен их высокой химической устойчивостью как в кислых, так и щелочных средах и ярко выраженной электрокаталитической активностью в реакциях окисления [11]. Для существенного увеличения электропроводности диоксида олова (чистый  $\text{SnO}_2$  – полупроводник с шириной запрещенной зоны 3,6 эВ) и придания ему других свойств его допируют различными элементами (сурьмой, фтором и др.) [12]. Так например, атомы Sb(III) в условиях пиролитического нанесения покрытия замещают в кристаллической решетке атомы Sn(IV), создавая при этом достаточную концентрацию носителей электрического заряда [13].

Образование  $\text{Fe(VI)}$  на DSA, согласно [5], протекает по следующей схеме:



Такие процессы имеют ряд преимуществ. Для них характерно уменьшение энергозатрат в два раза на основную реакцию  $\text{Fe(III)} \rightarrow \text{Fe(VI)}$  и отсутствие непроизводительных потерь железа. Кроме того, электроокисление  $\text{Fe(III)}$  на DSA может быть организовано в непрерывном режиме работы.

Вместе с тем, получение ферратов с использованием DSA имеет некоторые недостатки и нерешенные вопросы. В случае промышленной реализации процессов на основе DSA одним из главных факторов, определяющих себестоимость ферратов, будет цена анодов. Очевидно, что в этом случае применение BDD и Pt с экономической точки зрения нецелесообразно. Поэтому для практических нужд перспективным является  $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{Ti}$  электрод, рекомендованный в [7], главным достоинством которого является высокое перенапряжение выделения кислорода  $\eta(\text{O}_2)$ . В этой связи актуальным представляется проведение исследований, направленных на изучение возможности использования DSA на основе  $\text{SnO}_2/\text{Ti}$  с другими модифицирующими компонентами.

При этом необходимо обратить внимание, что работают DSA в весьма агрессивных условиях – они контактируют с концентрированными растворами и расплавами щелочей, содержащими оксоанионы  $\text{FeO}_4^{2-}$ . Исследования по повышению стабильности DSA в таких условиях ранее не проводились. Следовательно, необходимы дополнительные эксперименты, поскольку надежных данных и систематических исследований в области синтеза ферратов(VI) с использованием DSA явно недостаточно.

#### Цель работы и задачи исследования

Целью работы являлось изучить особенности образования соединений  $\text{Fe(VI)}$  в растворах с различным ионным составом на DSA, содержащих матрицу из  $\text{SnO}_2$ , модифицированную различными по свойствам металлами.

Для выполнения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Усовершенствовать пиролитическую технологию получения DSA с модифицированной матрицей из диоксида олова на титановой основе.
2. Исследовать закономерности выделения кислорода, образования гипохлорита, а также электрохимического и химического окисления  $\text{Fe(III)}$  на электродной поверхности и в объеме раствора.
3. Разработать практические рекомендации для технологии получения ферратов(VI) с использованием DSA на основе композита  $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ .

#### Методика эксперимента

Каталитические покрытия наносили методом пиролиза на предварительно обезжиренную в 4 М NaOH и протравленную в 10% растворе щавелевой кислоты титановую (BT1-0) пластину площадью 5 см<sup>2</sup> в соответствии с рекомендациями [7]. Поверхность получаемых покрытий изучалась методом рентген-фотоэлектронной спектроскопии (РФС) на электронном спектрометре Quanterta II, (Physical Electronics, USA) оснащенным AlK $\alpha$  источником

монохроматического рентгеновского излучения (1486,6 эВ, 15 кВ, 25 Вт).

Реактивы, применяемые для исследований имели квалификацию чистоты не ниже х.ч. Растворы готовили на бидистиллированной воде.

Поляризационные измерения проводили с помощью потенциостата ПИ-50-1 и программатора ПР8 в термостатированной ячейке. Все потенциалы в статье приведены относительно электрода сравнения  $\text{Ag|AgCl}$  в насыщенном  $\text{KCl}$ .

Ресурсные испытания анодов проводили в растворе 0,3 М  $\text{NaCl}$  при плотности тока  $200 \text{ mA/cm}^2$  в термостатированной ячейке при температуре  $30^\circ\text{C}$ . Критерием разрушения анодов служил существенный рост потенциала электрода. Полученные покрытия испытывали также в щелочных растворах (1-14 М  $\text{NaOH}$ ) в присутствии генерируемых анионов  $\text{FeO}_4^{2-}$ .

Сравнительную каталитическую активность полученных образцов анодов ( $5 \text{ cm}^2$ ) по отношению к реакции синтеза гипохлорита натрия оценивали путем электролиза 0,3 М раствора  $\text{NaCl}$  объемом 300 мл в ячейке без диафрагмы. Время электролиза составляло 40 мин при температуре  $20^\circ\text{C}$ . Перемешивание осуществлялось магнитной мешалкой.

Концентрацию  $\text{ClO}^-$  и  $\text{ClO}_3^-$  в получаемых растворах определяли методом йодометрического титрования [14]. Определение концентрации анионов  $\text{FeO}_4^{2-}$  проводили по методикам, приведенным в [15]. Измерения оптической плотности выполняли на спектрофотометре UV-5800PC.

### Изложение основного материала

**Получение покрытий.** На первом этапе исследований пиролитическим путем на титановую подложку были нанесены многослойные  $\text{SnO}_2$ -покрытия, модифицированные различными элементами, выбранных таким образом, чтобы полученные электроды отвечали технологиям DSA.

Как показал опыт получения подобных покрытий, в процессе нанесения первых слоев происходит существенное окисление титановой подложки совместно с формированием покрытия. Особенно активно этот процесс протекает при температурах пиролиза выше  $500^\circ\text{C}$ . При этом снижается адгезия покрытия и растет переходное сопротивление, обусловленное наличием оксидного слоя на поверхности титана. Для уменьшения этого негативного эффекта под основное покрытие наносился подслой (2 слоя)  $\text{TiO}_2\text{-PtO}_x$ . Покровный раствор (БР1) для подслоя готовился путем смешивания  $1 \text{ cm}^3 \text{ TiCl}_4$  и  $4 \text{ cm}^3 \text{ n-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ . В полученный алкоголь вводили раствор 1,0 г  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в  $2 \text{ cm}^3 \text{ HCl}$  (конц.). Термообработку первого слоя проводили в течении 3 мин, а второго в течении 5 минут при температуре  $420^\circ\text{C}$ .

В качестве базового покровного раствора (БР2) использовался раствор  $\text{SnCl}_4$  в  $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ , который получали путем растворения  $5 \text{ cm}^3 \text{ SnCl}_4$  при

охлаждении в  $15 \text{ cm}^3$  *n*-бутанола. Для улучшения адгезии и эксплуатационных свойств каталитического покрытия целесообразно в данный раствор вводить БР1 в соотношении 10:1. Для модифицирования покрытий в базовый раствор вводили расчетные количества добавок  $\text{RuCl}_3$ ,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{PdCl}_2$  или  $\text{SbCl}_3$  в  $\text{HCl}$  (конц.).

Слои наносились кистью с последующей сушкой при температуре  $80\text{-}90^\circ\text{C}$  в течение 10 минут. Далее следовала термическая обработка анода в муфельной печи 5 мин при температуре  $450^\circ\text{C}$ . После нанесения 10 слоев проводили термообработку в течение 20 минут при  $500^\circ\text{C}$ .

Для удаления из покрытия остатков покровного раствора электрод поляризовали в 0,3 М  $\text{NaCl}$  в течение 30 мин при  $i = 50 \text{ mA/cm}^2$ . Далее анод отмывался бидистиллированной водой, сушился при температуре  $80\text{-}90^\circ\text{C}$  и подвергался финальной термообработке 20 мин при  $500^\circ\text{C}$ .

Предложенная методика позволяет осаждать воспроизводимые, компактные, однородные, матовые покрытия с высокой адгезией к подложке. При легировании платиной покрытия имеют темно-серый,  $\text{Ru}$  и  $\text{Pd}$  – черный, а  $\text{Sb}$  – серо-голубой цвет.

Поверхность DSA образцов изучали методом рентген-фотоэлектронной спектроскопии и на рис. 1. представлены в качестве примера типичные РФС спектры для электрода  $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2\text{-PtO}_x$ . Методом РФС было определено содержание (ат.%) легирующих элементов в поверхностном слое DSA, значения которых приведены в скобках в обозначениях покрытий.

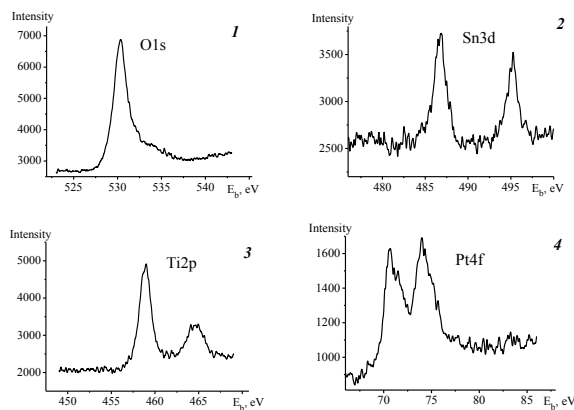


Рис. 1 – РФС спектры поверхности покрытия  $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2\text{-PtO}_x$ : 1 –  $\text{O1s}$ ; 2 –  $\text{Sn3d}$ ; 3 –  $\text{Ti2p}$ ; 4 –  $\text{Pt4f}$

**Исследование электрокаталитических свойств DSA.** Изучение каталитической активности анодных материалов по отношению к различным процессам (реакций выделения кислорода (РВК), образования гипохлорит-аниона и аниона феррата  $\text{FeO}_4^{2-}$ ) проводили в растворах с различным ионным составом в присутствии соединений  $\text{Fe(III)}$  ( $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^-$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ). Некоторые результаты этих исследований представлены на рис. 2 и 3.

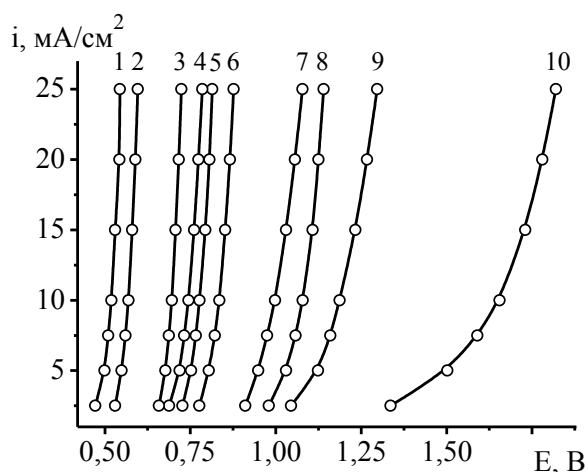


Рис. 2 – Стационарные поляризационные кривые в 1М NaOH на анодах: 1 – Ti/SnO<sub>2</sub>-Ru(20); 2 – Ti/SnO<sub>2</sub>-Pt(13)-Ru(14); 3 – Ti/ SnO<sub>2</sub>-Pd(19); 4 – Ti/ SnO<sub>2</sub>-Pt(8)-Pd(12); 5 – Ti/SnO<sub>2</sub>-Pt(18); 6 – Ti/ SnO<sub>2</sub>-Pt(3); 7 – Ti/ SnO<sub>2</sub>-Sb(6)-Pt(5); 8 – Pt; 9 – Ti/ SnO<sub>2</sub>-Sb(6); 10 – Ti/ SnO<sub>2</sub>-Sb(2)

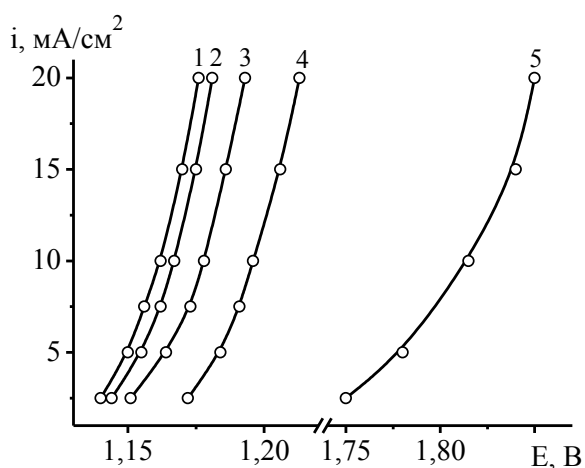
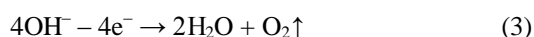
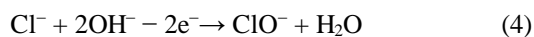


Рис. 3 – Стационарные поляризационные кривые в 0,3 М NaCl (pH=9,0) на анодах: 1 – Ti/SnO<sub>2</sub>-Pd(19); 2 – Ti/SnO<sub>2</sub>-Pt(8)-Pd(12); 3 – Ti/SnO<sub>2</sub>-Pt(18); 4 – Ti/ SnO<sub>2</sub>-Pt(3); 5 – Pt

Основным процессом, протекающим на поверхности DSA в щелочной среде при анодной поляризации, является электрохимическое выделение кислорода:



При электролизе водных растворов NaCl протекает окисление хлорида до аниона гипохлорита:



Для многих технологий более глубокое окисление является нежелательным процессом,

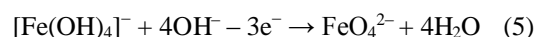
поэтому должны приниматься меры по минимизации побочных процессов, в частности образования хлоратов. В табл. 1 показано влияние природы и содержания легирующей добавки в покрытии Ti/SnO<sub>2</sub> на выходы по току гипохлорита и хлората.

Таблица 1 – Выход по току NaClO и NaClO<sub>3</sub> при стационарном электролизе в 0,3 М NaCl (pH=9,0) на SnO<sub>2</sub>-анодах. Плотность тока 40 мА/см<sup>2</sup>.

Анод	ВТ(NaClO), %	ВТ(NaClO <sub>3</sub> ), %
Ti/SnO <sub>2</sub> -Pd(19)	95,2	1,0
Ti/SnO <sub>2</sub> -Pt(8)-Pd(12)	93,1	1,1
Ti/SnO <sub>2</sub> -Pt(18)	64,2	5,5
Ti/SnO <sub>2</sub> -Pt(3)	56,3	6,6
Pt	35,3	10,6

### Электроокисление Fe(III) в Fe(VI) на DSA.

Изучение электрокаталитических свойств полученных покрытий по отношению к реакции образования соединений Fe(VI):



и доказательство осуществления прямого перехода Fe(III)→Fe(VI) на поверхности DSA в процессе анодной поляризации проводили в ходе регистрации инверсионных вольтамперных зависимостей  $i=f(E)$ , что рекомендовано в [7]. Как следует из анализа потенциодинамических кривых, полученных на электродах с высоким  $\eta(\text{O}_2)$  (рис. 4), на обратном ходе поляризационной кривой проявляется характерный катодный пик, который обычно и связывают с наличием в системе соединений Fe(VI) [7].

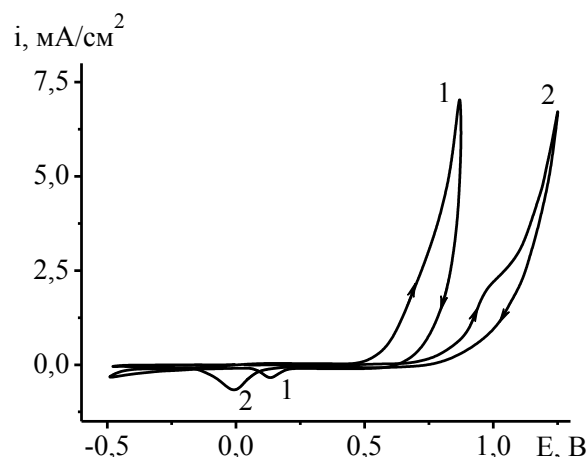


Рис. 4 – Инверсионные вольтамперограммы в 14 М NaOH,  $1,7 \cdot 10^{-4}$  М  $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^-$  на электродах: 1 – Pt, 2 – Ti/ SnO<sub>2</sub>-Sb(2).  $dE/dt=100$  мВ/с.

О количественных показателях процесса (5) судили по данным стационарного электролиза. Интенсивное образование кислорода и весьма слабое

розовое окрашивание раствора, регистрируемое в приэлектродном пространстве, свидетельствует о низких значениях выхода по току Fe(VI), что и подтверждают данные, представленные в табл. 2.

Таблица 2 – Выход по току феррата(VI) при стационарном электролизе в 14 М NaOH,  $1,7 \cdot 10^{-4}$  М Fe(III) на различных DSA.  $i=40$  мА/см<sup>2</sup>.

Анод	ВТ(FeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ), %
Pt	0,7
Ti/ SnO <sub>2</sub> -Pt(3)	0,4
Ti/ SnO <sub>2</sub> -Sb(6)-Pt(5)	0,5
Ti/ SnO <sub>2</sub> -Sb(6)	1,1
Ti/ SnO <sub>2</sub> -Sb(2)	1,9

Небольшие значения ВТ во многом обусловлены низкой концентрацией исходных железосодержащих частиц.

**Химическое окисление Fe(III) в FeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.** Было обнаружено, что в процессе электролиза щелочных растворов [Fe(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> после введения в систему хлорид ионов, электролит интенсивно окрашивается в характерный для соединений Fe(VI) пурпурный цвет. Причем в аналогичных условиях, но в отсутствии анионов Cl<sup>-</sup>, как было описано выше, такие концентрации соединений Fe(VI) не достигаются. Для определения концентрации FeO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и степени превращения (α) Fe(III) в Fe(VI) в щелочных растворах, содержащих NaCl, был использован спектрофотометрический метод анализа. Электронные спектры поглощения растворов при различной длительности электролиза на электроде с лучшими значениями ВТ(ClO<sup>-</sup>) представлены на рис. 5б.

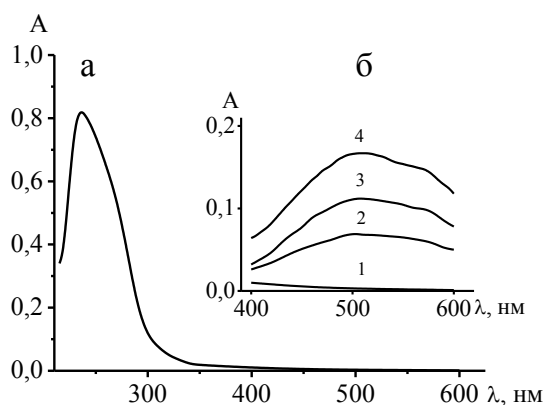


Рис.5 – Электронные спектры поглощения растворов 8 М NaOH: а –  $1,7 \cdot 10^{-4}$  М [Fe(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>; б – 0,3 М NaCl,  $1,7 \cdot 10^{-4}$  М [Fe(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>.  $I = 40$  мА/см<sup>2</sup>.  
Время электролиза, мин.: 1- 0; 2-10; 3-15; 4-20. Анод Ti/SnO<sub>2</sub>-Pd(19)

Как следует из рис. 5б, увеличение времени анодной поляризации электродов постоянным током приводит к росту оптической плотности (А) раствора. Поскольку поглощение гидроксокомплексов Fe(III)

при  $\lambda > 350$  нм практически отсутствует (рис. 5а), то увеличение А в видимой области спектра (рис. 5б) в ходе электролиза обусловлено только повышением концентрации FeO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (табл.3), которая рассчитывалась по известному значению молярного коэффициента светопоглощения  $\epsilon = 1070$  М<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup> при  $\lambda=505$  нм.

Таблица 3 – Зависимость концентрации FeO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и степени превращения (α) от продолжительности электролиза в 8 М NaOH; C<sup>0</sup><sub>NaCl</sub>=0,3 М; C<sup>0</sup><sub>Fe(III)</sub> =  $1,7 \cdot 10^{-4}$  М на Ti/SnO<sub>2</sub>-Pd(19).  $i=40$  мА/см<sup>2</sup>.

Время, мин	0	10	15	20
C(Fe <sup>VI</sup> )·10 <sup>4</sup> , М	0	0,64	1,05	1,56
α, %	0	37,6	61,8	92,0

Для уменьшения переходного сопротивления и улучшение адгезии покрытия к поверхности титана наносили подслои TiO<sub>2</sub>-Pt(10). Формирование на поверхности Ti подобного подслоя позволило улучшить как ресурс анодов, так и воспроизводимость состава и свойств получаемых покрытий.

Введение в состав БР1 TiCl<sub>4</sub> позволило улучшить эксплуатационные характеристики малоизнашиваемых анодов (Ti/ SnO<sub>2</sub>-Sb(2) и Ti/SnO<sub>2</sub>-Pd(19)). После 200 часов эксплуатации не обнаружено растрескивания, вздутия, отслаивания покрытий и изменения их электрокаталитических свойств. Присутствие в покрытии TiO<sub>2</sub> положительно влияет на стабильность потенциала в процессе анодной поляризации.

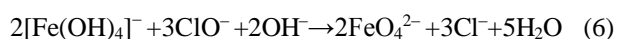
### Обсуждение результатов

В отличие от микроанода (1 мм<sup>2</sup>), описанного в [7], и пригодного только в лабораторных целях, нами разработана оригинальная методика нанесения электроактивных слоев на большие плоские подложки, которая может быть применима для получения электродов в промышленных масштабах.

Как следует из анализа вольтамперных кривых в 1 М NaOH, модифицирование SnO<sub>2</sub>-покрытий позволило существенно изменить его электрокаталитическую активность по отношению к реакции (3). В порядке увеличения η(O<sub>2</sub>) покрытия можно расположить в следующий ряд: SnO<sub>2</sub>-Ru; SnO<sub>2</sub>-Pd; SnO<sub>2</sub>-Pt; SnO<sub>2</sub>-Sb (Рис. 1). Поэтому в качестве перспективного электродного материала для прямого электросинтеза ферратов (реакция 5) был выбран анод Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb(2), для которого было установлено максимальное η(O<sub>2</sub>). Важно также отметить, что это покрытие не содержит в своем составе дорогостоящих компонентов. Как видно из рис. 4, высота пика, фиксируемого на катодных сканах, больше на модифицированном сурьмой SnO<sub>2</sub>-электроде (кривая 2) по сравнению с Pt (кривая 1), что обусловлено образованием большого количества соединений Fe(VI). Следовательно, преимущества такого анода в большей степени могут быть

реализованы при проведении электролиза в потенциостатических условиях, т.е. при  $E = \text{Const}$ . При гальваностатическом электролизе небольшие значения  $ВТ(Fe(VI))$  (табл. 2) обусловлены низкой растворимостью соединений  $Fe(III)$  в электролите, поэтому недостатком процесса при  $i = \text{Const}$  является не только выделение кислорода, но и значительный массоперенос  $[Fe(OH)_4]^-$ , быстро приводящий к явлению концентрационной поляризации. Одним из решений данной проблемы может быть увеличение концентрации соединений  $Fe(III)$  в системе, например при переходе от истинных растворов к суспензии  $Fe(OH)_3$ . Результаты исследований в этом направлении будут представлены в дальнейшем.

Также весьма плодотворным может быть новый подход, предполагающий химическое окисление соединений  $Fe(III)$  электрохимически генерированными *in situ* на DSA анионами  $ClO^-$ :



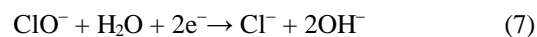
В свою очередь, образование  $ClO^-$ , протекающее в соответствии с реакцией (4), не должно осложняться образованием  $O_2$  по реакции (5) и побочных продуктов типа  $ClO_3^-$ , оказывающего негативное влияние на стабильность соединений  $Fe(VI)$ . Очевидно, что в этом случае требовалась разработка покрытий, обеспечивающих наибольший  $ВТ$  по гипохлориту.

Для синтеза  $NaClO$  были испытаны аноды  $SnO_2$ , легированные платиной и палладием. В растворе 0,3 М  $NaCl$  (рН 9,0) на покрытии  $SnO_2$ - $Pd(19)$  наблюдается при  $i = \text{const}$  наименьшая поляризация (рис. 3). Введение  $Pt$  в данное покрытие приводит к незначительному росту поляризации электрода. Данные рис.3 указывают на существенный рост электрокаталитической активности  $SnO_2$  при модифицировании металлами платиновой группы. Природа легирующего элемента в большей степени влияет на селективность катализатора по отношению к реакции синтеза гипохлорит иона (реакция 4). Так, стационарный электролиз раствора 0,3 М  $NaCl$  показал, что максимальный выход по току  $ClO^-$  и минимальный  $ВТ(ClO_3^-)$  наблюдается на покрытиях  $SnO_2$ , легированных  $Pd$  (табл. 1). Введение в покрытие  $Pt$  уменьшает  $ВТ(ClO^-)$  и увеличивает  $ВТ(ClO_3^-)$ . Для синтеза ферратов был выбран анод  $Ti/SnO_2$ - $Pd(19)$ , не содержащий в своем составе более дорогой  $Pt$  и обеспечивающий  $ВТ(ClO^-) = 95,3\%$ . Данные рис. 5 подтвердили правильность выбранного подхода – окисление гидроксоферратов(III) (реакция 6) протекало быстро и достаточно полно (табл. 3). Как было установлено в ходе дополнительных экспериментов анионы  $ClO^-$  можно использовать в качестве эффективного окислителя когда соединения  $Fe(III)$  содержатся в растворе не только в истинной форме, но и в виде суспензии гидроксида железа(III).

Следует добавить, что поиску эффективных окислителей для синтеза соединений  $Fe(VI)$  уделяется повышенное внимание, так, в частности, для окисления гидроксокомплексов [16] и суспензии гидроксида железа(III) [17] рекомендуется использовать озон, что обусловлено его высокой реакционной способностью и большим значением редокс-потенциала  $E(O_3/O_2) = 1,24$  В. Кроме того, при синтезе с участием  $O_3$  не происходит накопления посторонних анионов, например хлоридов, как в случаях использования  $Cl_2$  или  $ClO^-$ . Однако низкая растворимость и высокая скорость разложения озона в концентрированных щелочных растворах существенно ограничивают выход целевого продукта. Так, за 30 минут непрерывного барботирования озона достигнута ~70% степень превращения  $[Fe(OH)_4]^-$  [16], а выход  $Fe(VI)$  по данным [17] колеблется в пределах от 8 до 18% в зависимости от времени барботаж  $O_3$  в суспензию  $Fe(OH)_3$  (от 30 до 120 мин).

Существенным преимуществом предложенного технологического решения, основанного на применении в качестве окислителя для  $Fe(III)$  электрохимически генерированных анионов гипохлорита, является простота управления процессом синтеза ферратов, а также возможность варьирования в широких пределах скоростью и количеством образующихся  $ClO^-$  и  $FeO_4^{2-}$ .

Кроме того окислительно-восстановительный потенциал для реакции



также высок и составляет 0,89 В, а стабильность  $ClO^-$  при переходе из кислой в щелочную среду даже возрастает без существенного снижения его реакционной активности. Одним из главных достоинств применения таких процессов является экономическая составляющая – к настоящему времени гипохлорит является самым доступным и дешевым окислителем. Поэтому использование анионов  $ClO^-$ , электрохимически генерированных на DSA для получения ферратов(VI) путем окисления соединений  $Fe(III)$ , является более целесообразным по сравнению с другими окислителями, применяемыми в традиционных синтезах соединений  $Fe(VI)$ .

## Выводы

1. Усовершенствована технология получения DSA на основе диоксидов олова, легированных оксидами рутения, платины, палладия и сурьмы. Введение в покрытие дополнительно  $TiO_2$  положительно влияет на стабильность характеристик анода в условиях синтеза ферратов(VI).

2. Изучено выделение кислорода на полученных анодах в растворах  $NaOH$ . Показано, что перенапряжение выделения кислорода, при сопоставимых концентрациях легирующей добавки в покрытии, увеличивается в ряду  $Ru-Pd-Pt-Sb$ .

Следовательно, изменением природы и содержания легирующего металла можно целенаправленно регулировать электрокаталитические свойства DSA.

3. Изучены закономерности окисления  $\text{Cl}^-$  на модифицированных  $\text{SnO}_2$ -покрытиях. Показано, что легирование палладием позволяет проводить синтез  $\text{NaClO}$  в растворе 0,3 М  $\text{NaCl}$  с выходом по току более 90%.

5. Продемонстрирована принципиальная возможность электрохимического окисления на поверхности DSA и химического окисления в объеме раствора частиц  $\text{Fe(III)}$  различной природы. Разработаны практические рекомендации для синтеза ферратов(VI) с использованием DSA, обеспечивающих длительный режим работы без ухудшения их эксплуатационных характеристик.

#### Список литературы

1. **Yates, B.** Engineering aspects of ferrate in water and wastewater treatment – a review / **B. J. Yates, R. Zboril, V. K. Sharma** // *Journal of Environmental Science and Health, Part A*. – 2014. – Vol. 49, № 14. – P. 1603-1614. – doi: 10.1080/10934529.2014.950924.
2. **Yang, X.** Effect of pH on the formation of disinfection byproducts in ferrate(VI) pre-oxidation and subsequent chlorination / **X. Yang, W. Gan, X. Zhang** [et al.] // *Separ. Purif. Tech.* – 2015. – vol.156, part 3. – P. 980-986. – doi: 10.1016/j.seppur.2015.09.057.
3. **Sharma, V. K.** Ferrates: Synthesis, Properties, and Applications in Water and Wastewater Treatment / **V.K. Sharma** // ACS Symposium Series, 2008. – 524 p. – doi: 10.1021/bk-2008-0985.
4. **Farmand, M.** Super-iron nanoparticles with facile cathodic charge transfer / **M. Farmand, D. Jiang, B. Wang** [et al.] // *Electrochem. Comm.* – 2011. – vol.13, №9. – P. 909-912. – doi:10.1016/j.elecom.2011.03.039.
5. **Macova, Z.** Research progress in the electrochemical synthesis of ferrate(VI) / **Z. Macova, K. Bouzek, J. Hives** [et al.] // *Electrochimica acta*. – 2009. – vol. 54. – P. 2673-2683. – doi:10.1016/j.electacta.2008.11.034.
6. **Головко, Д. А.** Усовершенствование технологии получения ферратов щелочных металлов / **Д. А. Головко, Е. А. Беляновская, И. Д. Головко** // *Наукові праці ОНАХТ*. – 2012. – вип. 41, Т.2. – С.211-215.
7. **Zhang, C.-Zh.** Electrochemical generation of ferrate on  $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{Ti}$  electrodes in strong concentration basic condition / **C.-Zh. Zhang, Z. Liu, F. Wu** [et al.] // *Electrochem. Comm.* – 2004. – Vol. 6, № 11. – P. 1104-1109. – doi:10.1016/j.elecom.2004.08.011.
8. **Lee, J.** Electrochemical generation of ferrate in acidic media at boron doped diamond electrodes / **J. Lee, D. Truk, A. Fujishima** [et al.] // *Chem. Commun.* – 2002. – №5. – P.486-487. – doi:10.1039/B111317H.
9. **Sánchez-Carretero, A.** Improvements in the electrochemical production of ferrate with conductive diamond anodes using goethite as raw material and ultrasound / **A. Sánchez-Carretero, C. Sáez, P. Cañizares** [et al.] // *Industrial and engineering chemistry research*. – 2011. – vol.50. – P. 7073-7076. – doi:10.1021/ie101438e.
10. **Čekerevac, M.** Ferrate(VI) synthesis at boron-doped diamond anode / **M. Čekerevac, L. Nikolić-Bujanović, A. Jokić** [et al.] // *J. Serb. Chem. Soc.* – 2013. – vol. 78. №2. – P. 265-279. – doi:10.2298/JSC120309108C.

11. **Yao, P.** Active  $\text{Ti/SnO}_2$  anodes for pollutants oxidation prepared using chemical vapor deposition / **P. Yao, X. Chen, H. Wu, D. Wang** // *Surf. Coat. Tech.* – 2008. – vol. 202. – № 16. – P. 3850-3855. – doi:10.1016/j.surfcoat.2008.01.02.
12. **Adams, B.** Design and electrochemical study of  $\text{SnO}_2$ -based mixed oxide electrodes / **B. Adams, M. Tian, A. Chen** // *Electrochim. Acta*. – 2009. – vol. 54. – P. 1491-1498. – doi:10.1016/j.electacta.2008.09.034.
13. **Batzill, M.** The surface and materials science of tin oxide / **M. Batzill, U. Diebold** // *Prog. Surf. Sci.* – 2005. – vol. 79. – P. 47-154. – doi:10.1016/j.progsurf.2005.09.002.
14. **Гиренко, Д. В.** Определение микроколичеств хлоратов в растворах гипохлорита натрия медицинского назначения / **Д. В. Гиренко, Е. Ю. Васькевич, Н. В. Николенко** // *Вопр. химии и хим. технологий*. – 2016. – № 2. – С.14-18.
15. **Golovko, D.** Determination of submillimolar concentration of ferrate(VI) in alkaline solutions by amperometric titration / **D. Golovko, V. K. Sharma, O. Pavlova** [et al.] // *Centr. Europ. J. Chem.* – 2011. – vol. 9, №5. – P.808-812. – doi: 10.2478/s11532-011-0069-8.
16. **Perfiliev, Yu. D.** Formation of iron(VI) in ozonolysis of iron(III) in alkaline / **Yu. D. Perfiliev, E. M. Benko, D. A. Pankratov** [et al.] // *Inorg. Chim. Acta*. – 2007. – Vol. 360. – P. 2789-2791. – doi:10.1016/j.ica.2006.11.019.
17. **Shilov, V. P.** Oxidation of  $\text{Fe(III)}$  to  $\text{Fe(VI)}$  by ozone in alkaline solutions / **V. P. Shilov, A. V. Gogolev** // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2010. – Vol.80, № 5. – P. 725-728. – doi:10.1134/S107036321005004X.

#### Bibliography (transliterated)

1. **Yates, B., Zboril, R., Sharma, V. K.** Engineering aspects of ferrate in water and wastewater treatment – a review. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 2014, **49**, (14), 1603–1614, doi:10.1080/10934529.2014.950924.
2. **Yang, X., Gan, W., Zhang, X.** [et al.] Effect of pH on the formation of disinfection byproducts in ferrate(VI) pre-oxidation and subsequent chlorination. *Separ. Purif. Tech.*, 2015, **156**(3), 980-986, doi:10.1016/j.seppur.2015.09.057.
3. **Sharma, V. K.** Ferrates: Synthesis, Properties, and Applications in Water and Wastewater Treatment ACS Symposium Series, 2008, 524 p., doi:10.1021/bk-2008-0985.
4. **Farmand, M., Jiang, D., Wang, B.** [et al.] Super-iron nanoparticles with facile cathodic charge transfer. *Electrochem. Comm.*, 2011, **13**(9), 909-912, doi:10.1016/j.elecom.2011.03.039.
5. **Macova, Z., Bouzek, K., Hives, J.** [et al.] Research progress in the electrochemical synthesis of ferrate(VI) *Electrochimica acta*, 2009, **54**, 2673–2683, doi:10.1016/j.electacta.2008.11.034.
6. **Golovko, D., Belyanovskaya, E., Golovko, I.** Usovershenstvovanie tehnologii polucheniya ferratov shchelochnykh metallov [Improvement of technology for the production of alkali metal ferrates], *Naukovi praci ONAKhT [Scientific works of ONAHT]*, 2012, **41**(2), 211-215.
7. **Zhang, C.-Zh. Liu, Z., Wu, F.** [et al.] Electrochemical generation of ferrate on  $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{Ti}$  electrodes in strong concentration basic condition. *Electrochem. Comm.*, 2004, **6**(11), 1104 – 1109, doi:10.1016/j.elecom.2004.08.011.
8. **Lee, J., Truk, D., Fujishima, A.** [et al.] Electrochemical generation of ferrate in acidic media at boron doped diamond electrodes. *Chem. Commun.* 2002, **5**, 486-487, doi:10.1039/B111317H.

9. **Sánchez-Carretero, A., Sáez, C., Cañizares, P., Cotillas S.** [et al.] Improvements in the electrochemical production of ferrate with conductive diamond anodes using goethite as raw material and ultrasound. *Industrial and engineering chemistry research*, 2011, **50**, 7073-7076, doi:10.1021/ie101438e.
10. **Čekerevac, M., Nikolić-Bujanović, L., Jokić, A.** [et al.] Ferrate(VI) synthesis at boron-doped diamond anode. *J. Serb. Chem. Soc.*, 2013, **78(2)**, 265-279, doi:10.2298/JSC120309108C.
11. **Yao, P., Chen, X., Wu, H., Wang, D.** Active Ti/SnO<sub>2</sub> anodes for pollutants oxidation prepared using chemical vapor deposition. *Surf. Coat. Tech.*, 2008, **202(16)**, 3850-3855, doi:10.1016/j.surfcoat.2008.01.02.
12. **Adams, B., Tian, M., Chen, A.** Design and electrochemical study of SnO<sub>2</sub>-based mixed oxide electrodes. *Electrochim. Acta*, 2009, **54**, 1491-1498, doi: 10.1016/j.electacta.2008.09.034.
13. **Batzill, M., Diebold, U.** The surface and materials science of tin oxide // *Prog. Surf. Sci.*, 2005, **79**, 47-154, doi:10.1016/j.progsurf.2005.09.002.
14. **Girenko D., Vashkevich H., Nikolenko N.**, Opredeleniye mikrokolichestv khloratov v rastvorakh gipokhlorigo natriya meditsinskogo naznacheniya [Determination of chlorate trace amounts in sodium hypochlorite solutions for medical purposes] // *Voprosy khimii i khimicheskoy tekhnologii [Questions of chemistry and chemical technology]*, 2016, **2**, 14-18.
15. **Golovko, D., Sharma, V. K., Pavlova, O.** [et al.] Determination of submillimolar concentration of ferrate(VI) in alkaline solutions by amperometric titration. *Centr. Europ. J. Chem.*, 2011, **9(5)**, 808-812, doi: 10.2478/s11532-011-0069-8.
16. **Perfiliev, Yu. D., Benko, E. M., Pankratov, D. A.** [et al.] Formation of iron(VI) in ozonolysis of iron(III) in alkaline. *Inorg. Chim. Acta*, 2007, **360**, 2789-2791, doi: 10.1016/j.ica.2006.11.019.
17. **Shilov, V. P., Gogolev, A. V.** Oxidation of Fe(III) to Fe(VI) by ozone in alkaline solutions. *Russian Journal of General Chemistry*, 2010, **80(5)**, 895-898, doi: 10.1134/S107036321005004X.

#### Сведения об авторах (About authors)

**Головко Дмитрий Аркадьевич** – кандидат химических наук, доцент, Государственное высшее учебное заведение "Украинский государственный химико-технологический университет", доцент кафедры Технологии неорганических веществ, г. Днепрпетровск, Украина; e-mail: golovkod@mail.ru.

**Dmitriy Golovko** – Ph. D., Associated Professor, Inorganic Substances Department, Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, Ukraine; e-mail: golovkod@mail.ru.

**Гиренко Дмитрий Владимирович** – кандидат химических наук, доцент, Государственное высшее учебное заведение "Украинский государственный химико-технологический университет", доцент кафедры Физической химии, г. Днепрпетровск, Украина; e-mail: dvgir@mail.ru.

**Dmitriy Girenko** – Ph. D., Associated Professor, Department of Physical Chemistry, Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, Ukraine; e-mail: dvgir@mail.ru.

**Головко Игорь Дмитриевич** – Государственное высшее учебное заведение "Украинский государственный химико-технологический университет", ассистент кафедры Аналитической химии и химической технологии пищевых добавок и косметических средств, г. Днепрпетровск, Украина; e-mail: e20@ua.fm.

**Igor Golovko** – assistant, Department of Analytical Chemistry and Food Additives and Cosmetics, Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, Ukraine; e-mail: e20@ua.fm.

Пожалуйста, ссылайтесь на эту статью следующим образом:

**Головко, Д. А.** Новые решения в технологии получения ферратов(VI) с использованием модифицированных SnO<sub>2</sub>-электродов / **Д. А. Головко, Д. В. Гиренко, И. Д. Головко** // *Вестник НТУ «ХПИ»*, Серия: Новые решения в современных технологиях. – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2017. – № 7 (1229). – С. 173-180. – doi:10.20998/2413-4295.2017.07.24.

Please cite this article as:

**Golovko, D., Girenko, D., Golovko, I.** New solutions in the ferrates(VI) process with the use of SnO<sub>2</sub>-modified electrodes. *Bulletin of NTU "KhPI". Series: New solutions in modern technologies.* – Kharkiv: NTU "KhPI", 2017, **7** (1229), 173-180, doi:10.20998/2413-4295.2017.07.24.

Будь ласка, посилайтесь на цю статтю наступним чином:

**Головко, Д. А.** Нові рішення у технології одержання фератів(VI) із використанням модифікованих SnO<sub>2</sub>-електродів / **Д. А. Головко, Д. В. Гиренко, І. Д. Головко** // *Вісник НТУ «ХПІ»*, Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 7 (1229). – С. 173-180. – doi:10.20998/2413-4295.2017.07.24.

**АНОТАЦІЯ** Вивчено особливості утворення фератів(VI) зі сполук Fe(III) у розчинах із різним іонним складом на інертних SnO<sub>2</sub>-електродах, легуваних Ru, Pt, Pd и Sb. Встановлено, що зміною природи та вмісту легуючого металу можна цілеспрямовано регулювати електрокаталітичні властивості анодів, зокрема величину перенапруги виділення O<sub>2</sub>. Показано принципову можливість електрохімічного окислення на поверхні електроду та хімічного окислення в об'ємі розчину часток Fe(OH)<sub>3</sub> та Fe(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>. Розроблено рекомендації для синтезу фератів(VI) із використанням анодів, що забезпечують тривалий робочий режим без погіршення експлуатаційних характеристик.

**Ключові слова:** технологія; окислення Fe(III); ферат(VI); інертний електрод; кисень; гіпохлорит

Поступила (received) 10.03.2017