

РОЗДІЛ III. ХІМІЧНІ ТА ХАРЧОВІ ТЕХНОЛОГІЇ

DOI: [https://doi.org/10.25140/2411-5363-2025-4\(42\)-294-302](https://doi.org/10.25140/2411-5363-2025-4(42)-294-302)

УДК 621.357

**Олександр Юрійович Бровін¹, Юлія Іванівна Коваленко², Сергій Анатолійович Лещенко³,
Світлана Германівна Дерібо⁴, Наталя Анатоліївна Чорна⁵**

¹кандидат технічних наук, доцент кафедри технічної електрохімії

Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут"

E-mail: oleksandr.brovin@khp.edu.ua. ORCID <https://orcid.org/0000-0002-9064-1199>. ResearcherID: HHM-4978-2022
SCOPUS Author ID: 57220217768

²кандидат технічних наук, старший науковий співробітник кафедри технічної електрохімії

Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут"

E-mail: yuliia.kovalenko@khp.edu.ua. ORCID <https://orcid.org/0000-0002-7523-8545>. ResearcherID: PDW-4006-2025
SCOPUS Author ID: 59295257300

³кандидат технічних наук, доцент, завідувач кафедри технічної електрохімії

Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут"

E-mail: serhii.leshchenko@khp.edu.ua. ORCID <https://orcid.org/0000-0003-2918-9575>. ResearcherID: PDW-7196-2025
SCOPUS Author ID: 8975907100

⁴кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри технічної електрохімії

Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут"

E-mail: svitlana.deribo@khp.edu.ua. ORCID <https://orcid.org/0000-0002-1790-9857>. ResearcherID: PCT-8815-2025
SCOPUS Author ID: 6507471701

⁵кандидат технічних наук, старший науковий співробітник відділу термогазодинаміки енергетичних машин

Інститут енергетичних машин і систем ім. А. М. Підгорного НАН України

E-mail: nataliyachernaya7@gmail.com. ORCID <https://orcid.org/0000-0002-9161-0298>. ResearcherID: T-8667-2018
SCOPUS Author ID: 57190837440

ВПЛИВ СКЛАДУ АКТИВНОГО ШАРУ ОКСИДНОГО КОБАЛЬТ- ТИТАНОВОГО АНОДА НА КІНЕТИКУ РЕАКЦІЇ ВИДІЛЕННЯ ХЛОРУ

Для електролізу розчинів хлоридів пропонується металоксидний анод з активним каталітичним шаром із суміші оксиду кобальту (Co_3O_4) та оксиду титану (TiO_2), нанесених на проміжний шар діоксиду рутенію (RuO_2) на титановій основі. Основна мета - дослідження впливу складу активного шару на кінетику реакції виділення хлору та визначення природи поляризації в концентрованих розчинах NaCl . Аналіз експериментальних даних поляризаційних гальваностатичних вимірювань у розчинах показує, що омичний спад потенціалу при густині струму до $0,04 \dots 0,06 \text{ A/cm}^2$ є незначним і не має істотного впливу на значення потенціалу анода. Перенапряга виділення хлору на покриттях $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ при густині струму $0,1 \text{ A/cm}^2$ не перевищує 60 мВ . За допомогою температурно-кінетичного методу встановлено кореляцію між енергією активації та перенапрягою. Висока ефективна енергія активації при перенапрязі вище 95 мВ вказує на електрохімічну природу поляризації. В умовах, що імітують промисловий електроліз розчину NaCl , кінетика реакції виділення хлору на покриттях $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ обмежується розрядом хлоридних аніонів.

Ключові слова: електроліз; малозношуваний анод; оксид кобальту; реакція виділення хлору; кінетика; поляризаційні дослідження

Рис.: 6. Табл.: 1. Бібл.: 9.

Актуальність теми дослідження. Практичне використання процесів електролізу водних розчинів хлоридів обмежується через відсутність дешевого й доступного малозношуваного анодного матеріалу. Одним із таких процесів є електрохімічний синтез розчинів гіпохлориту натрію. Цей процес дозволяє отримувати розведений водний розчин NaClO , який є потужним окисником і застосовується для відбілювання, дезінфекції і обробки питної води в централізованих/локальних системах водопостачання. Поширеним промисловим рішенням для електролізу концентрованих розчинів хлоридів є малозношуваний композиційні оксидні рутенійово-титанові аноди (ОРТА), що складаються з титанової основи, на яку нанесено каталітично активний шар з діоксиду рутенію (RuO_2 , 30 %мол.) і діоксиду титану (TiO_2 , 70 %мол.). Однак ОРТА містять значну кількість рутенію (в перерахунку на метал до $6 \dots 10 \text{ г/м}^2$), мають високу вартість і демонструють обмежену стійкість під час

електролізу розведених розчинів NaCl із концентрацією менше ніж 2 моль/дм³. Тому розробка малозношуваних анодів із каталітично активним шаром, що не містить металів платинової групи, є, безумовно, актуальним науково-технічним завданням.

Постановка проблеми. Альтернативою ОРТА можуть бути оксидно-металеві малозношувані аноди, каталітично активним компонентом яких є оксид кобальту Co₃O₄. Цей оксид має високу селективність щодо реакції виділення хлору й достатньо високу електропровідність. Практичному застосуванню оксидно-кобальтових електродів заважає декілька недоліків: погане зчеплення Co₃O₄ з титановою основою, виникнення і зростання перехідного опору на межі оксидного шару й титанової основи при анодній поляризації, значний знос в умовах електролізу в кислих розчинах і відносно малий термін експлуатації. У роботі пропонується використання каталітично активного покриття з оксиду кобальту Co₃O₄ і оксиду титану TiO₂, нанесеного на титанову основу з тонким проміжним шаром RuO₂/TiO₂ (у перерахунку на металевий рутеній 0,1...0,5 г/м²). Композиційне покриття з оксидів Co₃O₄ і TiO₂ можна отримати методом термічного розкладу покривних розчинів, що містять нітрат кобальту (II) і хлорид титану (IV). Оксид кобальту у вигляді шпінелі Co₃O₄ забезпечує електрокаталітичну активність щодо анодного окиснення аніона хлориду до хлору за реакцією (1), яку також називають реакцією виділення хлору:



Оксид титану TiO₂ є хімічно інертним і забезпечує підвищену стійкість до зносу в агресивних умовах тривалої анодної поляризації. Дослідження кінетики реакції виділення хлору на запропонованих композиційних оксидних кобальт-титанових анодах (Co₃O₄/TiO₂[RuO₂/TiO₂]Ti) дозволить встановити вплив складу активного оксидного шару (Co₃O₄/TiO₂) на електрокаталітичну активність і визначити природу уповільненої стадії, тобто природу поляризації.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Електроліз розчинів хлоридів лужних металів є одним із найбільш енергоємних та масштабних процесів промислового електрохімічного синтезу. Найважливішим елементом цієї технології є анодний матеріал. З моменту створення композиційних малозношуваних анодів у другій половині ХХ століття еталоном залишаються оксиди металів платинової групи, зокрема діоксид рутенію (RuO₂) та діоксид іридію (IrO₂), нанесені на титанову основу. Ці матеріали демонструють низьку перенапругу виділення хлору та високу стабільність у жорстких умовах анодної поляризації. Проте висока вартість і дефіцитність металів платинової групи стимулюють пошук альтернативних електрокаталізаторів реакції утворення хлору. Оксид кобальту (Co₃O₄) зі структурою шпінелі є одним з найбільш перспективних кандидатів серед неплатинових металів завдяки своїй високій корозійній стійкості в нейтральних і лужних середовищах та задовільній активності в кислих хлоридних розчинах.

У фундаментальних роботах [1; 2] проаналізовано науково-технічний ефект від створення малозношуваних анодів, який іноді називають поворотним моментом електрохімії ХХ сторіччя. Відзначено, що фундаментальна наука фокусується на зниженні перенапруги й каталітичній активності, тобто зниженні енергії активації реакції, а промисловість фокусується на зниженні загальної напруги на комірці електролізера і стабільності характеристик у часі. На підставі аналізу попередніх досліджень встановлено, що для успішного промислового використання стабільність матеріалу й конструкційні можливості часто важливіші за чисту електрокаталітичну активність. Визначено можливість використання індивідуальних оксидів перехідних металів, зокрема Co₃O₄, і складніших композиційних систем для електрокаталізу широкого кола реакцій завдяки здатності змінювати ступінь окислення поверхні оксиду.

У роботі [3] було досліджено кінетику виділення хлору і кисню на чистому, термічно утвореному оксиді кобальту Co_3O_4 зі структурою шпінелі в розведених і концентрованих хлоридних розчинах. Тафелівські нахили для всіх зразків були близькі до 60 мВ. Також встановлено, що використання нітратних сполук кобальту дає більш компактні плівки, тоді як органічні сполуки кобальту створюють більш пористі структури.

Дослідження [4] було присвячено введенню Co_3O_4 у структуру класичних ОРТА для здешевлення. Ключовим аспектом дослідження є встановлення впливу складу, зокрема, мольного співвідношення компонентів, на електрокаталітичну активність і стабільність електрода в умовах тривалої анодної поляризації. Авторами встановлено, що додавання Co_3O_4 у кількості до 30-40 % мол. не призводить до погіршення електрокаталітичної активності в реакції виділення хлору в порівнянні з ОРТА, а нахил Тафеля залишається близьким до 30-40 мВ.

У роботі [5] досліджено електрокаталітичну активність оксидів кобальту Co_3O_4 , електрохімічно отриманих на поверхні поруватого нікелевого сплаву. Методом електрохімічної імпедансної спектроскопії було встановлено, що збільшення концентрації кисневих вакансій призводить до помітного зниження опору змінного струму та зростання густини струму, тобто підвищена дефектність структури шпінелі позитивно впливає на електропровідність і знижує перенапругу.

Автори дослідження [6] фіксують зміну парадигми в галузі електрокаталітичного виділення хлору й обґрунтовують необхідність переходу до матеріалів без вмісту металів платинової групи, серед яких оксид кобальту Co_3O_4 посідає одне з ключових місць.

Більшість досліджень сходяться на тому, що реакція виділення хлору на термічно утвореному Co_3O_4 зі структурою шпінелі відбувається за механізмом Фольмера-Гейровського [7] або Фольмера-Тафеля [8], залежно від потенціалу та структури поверхні. Тафелівські нахили для чистого Co_3O_4 зазвичай знаходяться в діапазоні 40-60 мВ, що вище, ніж у еталонних ОРТА (30 мВ). Це вказує на те, що лімітуючою стадією є перенос другого електрона або рекомбінація. Термічно утворений Co_3O_4 є напівпровідником р-типу, що знижує його ефективність при високих густинах струму. Для вирішення цієї проблеми можна створювати багатокомпонентні оксидні системи зі значним (>20 мол%) вмістом Co_3O_4 .

Виділення недосліджених частин загальної проблеми. Процес анодного окиснення аніона хлориду до хлору на анодах ОРТА є надзвичайно важливим для промислового електролізу і привертає увагу великої кількості дослідників. Кількість публікацій щодо вивчення кінетики реакції виділення хлору на поверхні термічно отриманого оксиду кобальту Co_3O_4 значно менша, а дослідження кінетики виділення хлору на активних композиційних покриттях, що містять Co_3O_4 і TiO_2 , взагалі відсутні.

Мета дослідження – вивчення впливу складу каталітично активного оксидного шару $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ на кінетику реакції виділення хлору в концентрованих хлоридних розчинах.

Виклад основного матеріалу. Процеси електролізу водних розчинів хлоридів відбуваються в стаціонарному режимі, тому для вивчення кінетичних параметрів реакції виділення хлору на малозношуваних оксидно-металевих анодах найчастіше використовується метод стаціонарної вольтамперметрії. Дослідження кінетики електрохімічного виділення газів взагалі та хлору зокрема пов'язані з низкою труднощів: впливом омичної складової ($\Delta E_{\text{ом}}$) на значення анодного потенціалу, значним газонаповненням та екрануванням бульбашками газу поверхні електрода. Поляризаційні вимірювання при дослідженні електрокаталітичних властивостей покриттів на основі оксидів кобальту та титану $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ відбувались як без урахування омичної складової, так і комутаційним методом, що дозволяє враховувати внесок $\Delta E_{\text{ом}}$ у значення анодного потенціалу. Вольтамперметричні вимірювання проводилися в діапазоні температур від 293 до 369 К з точністю $\pm 0,5\text{K}$.

Результати гальваностатичних поляризаційних вимірювань на $\text{Co}_3\text{O}_4[\text{RuO}_2/\text{TiO}_2]\text{Ti}$ і $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2[\text{RuO}_2/\text{TiO}_2]\text{Ti}$ -электродах з різним вмістом Co_3O_4 у концентрованих хлоридних розчинах, насичених хлором, наведено на рис. 1.

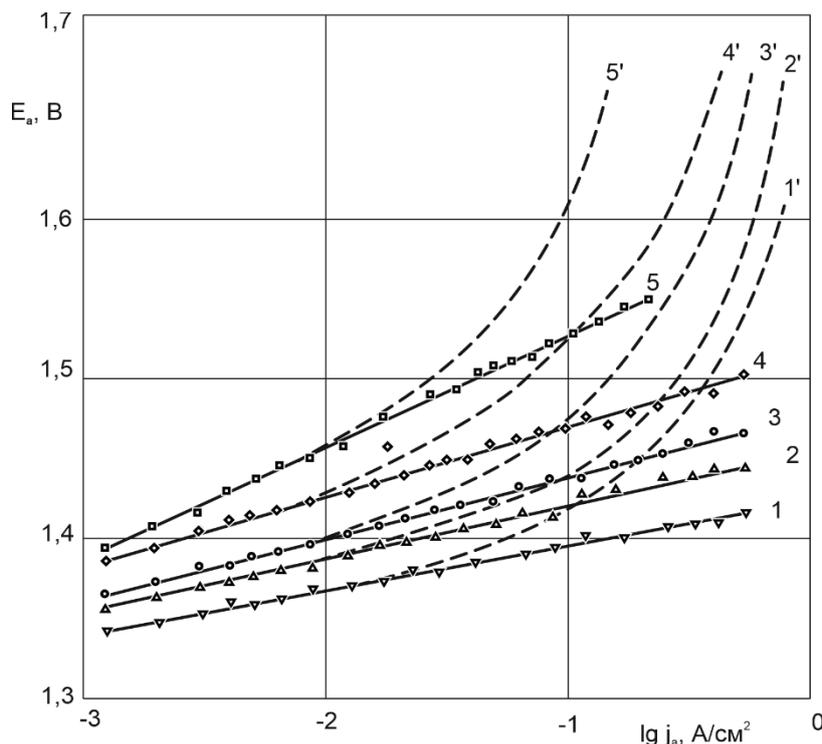


Рис. 1. Графічна інтерпретація результатів гальваностатичних поляризаційних вимірювань на Co_3O_4 і Co_3O_4/TiO_2 -покриттях із різним вмістом Co_3O_4 у розчинах $NaCl$ 4,8М насичених хлором при 343К і $pH = 3,5$ з урахуванням $\Delta E_{ом}$ (1, 2, 3, 4, 5) і без урахування $\Delta E_{ом}$ (1', 2', 3', 4', 5'): 1,1' – Co_3O_4 (100 %мол.); 2,2' – Co_3O_4/TiO_2 (30 %мол./70 %мол.); 3,3' – Co_3O_4/TiO_2 (25 %мол./75 %мол.); 4,4' – Co_3O_4/TiO_2 (21 %мол./79 %мол.) і 5,5' – Co_3O_4/TiO_2 (16 %мол./84 %мол.)

Джерело: розроблено авторами.

Аналіз графічних залежностей свідчить, що при густинах струму до 0,04...0,06 A/cm^2 омична складова $\Delta E_{ом}$ не є суттєвою і майже не впливає на значення вимірюваного анодного потенціалу (E_a). Доказом того, що зростання E_a відбувається через омичне падіння напруги в оксидному шарі, може бути характер залежності розрахункового значення $\Delta E_{ом}$, отриманого з рис. 1, від густини струму. Відповідні графіки, наведені на рис. 2, мають лінійний характер.

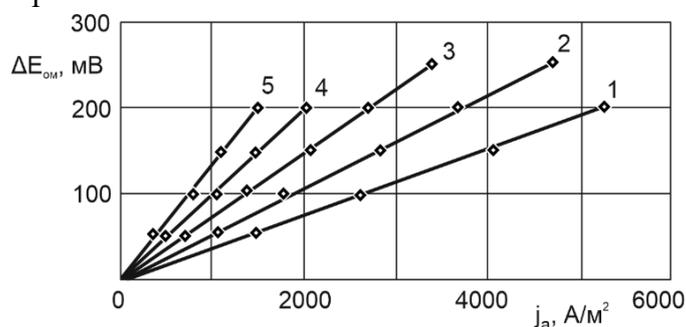


Рис. 2. Залежність омичної складової падіння напруги $\Delta E_{ом}$ в аноді від густини струму в розчині 4,8М $NaCl$ насиченому хлором при $pH = 3,5$ і різним вмістом Co_3O_4 : 1 – Co_3O_4 (100 %мол.); 2 – Co_3O_4/TiO_2 (30 %мол./70 %мол.); 3 – Co_3O_4/TiO_2 (25 %мол./75 %мол.); 4 – Co_3O_4/TiO_2 (21 %мол./79 %мол.) і 5 – Co_3O_4/TiO_2 (16 %мол./84 %мол.)

Джерело: розроблено авторами.

Лінійний характер цієї залежності та той факт, що отримані прямі проходять через початок координат, дозволяють однозначно стверджувати, що падіння напруги відбувається за постійного омичного опору. Величина $\Delta E_{\text{ом}}$ залежить від природи електродного матеріалу. Найменші омичні втрати були визначені на Co_3O_4 -електродах. $\Delta E_{\text{ом}}$ на запропонованих $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ -покриттях трохи вище. Co_3O_4 є напівпровідником р-типу з малою шириною забороненої зони і значні омичні втрати на $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ -покриттях пояснюються труднощами в перенесенні заряду через збіднення поверхневого шару носіями заряду р-типу.

Перенапруга виділення хлору (η) з хлоридних розчинів на Co_3O_4 -покритті невелика й подібна до перенапруги, що спостерігається на ОРТА. На рис. 3 наведено залежність перенапруги виділення хлору на ОРТА, Co_3O_4 та запропонованому $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ -покритті від анодної густини струму в концентрованому розчині NaCl .

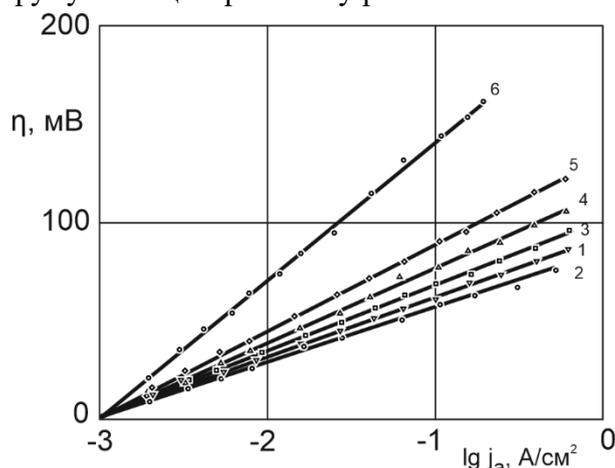


Рис. 3. Залежність перенапруги анодного процесу від густини струму в розчині NaCl 4,8 М насиченому хлором при 343К і $\text{pH} = 3,5$ на ОРТА, Co_3O_4 і $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ -покриттях різного складу, % мол.: 1 – ОРТА; 2 – 100 Co_3O_4 ; 3 – 30/70 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$; 4 – 25/75 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$; 5 – 21/79 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$; 6 – 16/84 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$

Джерело: розроблено авторами.

Найнижче значення η було отримано на Co_3O_4 -покритті, дещо більше η спостерігалося на ОРТА. Виявлена різниця є незначною і може бути пояснена більш розвиненою поверхнею зразків з Co_3O_4 -покриттям. Нахили графічних залежностей на рис. 3 відрізняються незначною мірою. Причому η на $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ -покритті дещо вища, ніж на ОРТА, проте різниця невелика за абсолютною величиною і при густині струму 0,1 A/cm^2 не перевищує 60 мВ.

Відомо, що реакція виділення хлору на ОРТА і Co_3O_4 у концентрованих хлоридних розчинах, насичених хлором при $\text{pH} < 4$, лімітується стадією розряду аніону Cl^- . Схожість характеру поляризаційних залежностей, отриманих на ОРТА, Co_3O_4 і запропонованих електродах дозволяє зробити припущення, що лімітувати процес у разі $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ [$\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$]-електродів буде стадія розряду. Для обґрунтування цього припущення було проведено дослідження впливу температури на кінетику анодного процесу. Графічна інтерпретація результатів наведена на рис. 4. Отримані результати були оброблені відповідно до температурно-кінетичного методу (ТКМ) [9]. ТКМ базується на аналізі залежності швидкості електрохімічних процесів від температури, що дозволяє отримати інформацію про енергетичні бар'єри, механізми реакцій та фактори, які впливають на їх перебіг. Основна мета застосування ТКМ в цій роботі полягає в визначенні енергії активації реакції виділення хлору.

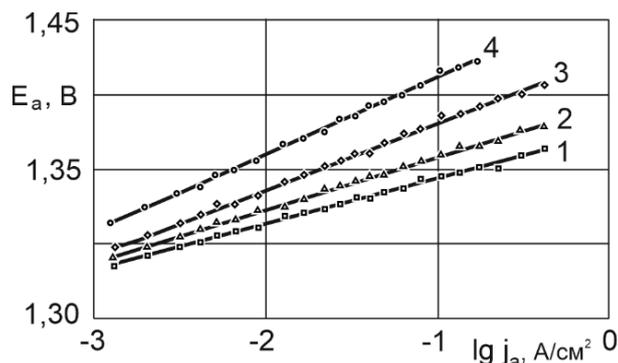


Рис. 4. Анодні поляризаційні залежності на Co_3O_4/TiO_2 -покриттях в розчинах $NaCl$ 4,8 М насичених хлором при $pH = 3,5$ і температурах, К: 1 – 369; 2 – 343; 3 – 318; 4 – 293
Джерело: розроблено авторами.

З експериментальних залежностей, побудованих у координатах $\eta - \lg j_a$ і наведених на рис. 5, визначено, що зниження перенапруги виділення хлору на Co_3O_4/TiO_2 -покритті з підвищенням температури становить від 0,65 до 1 мВ/град.

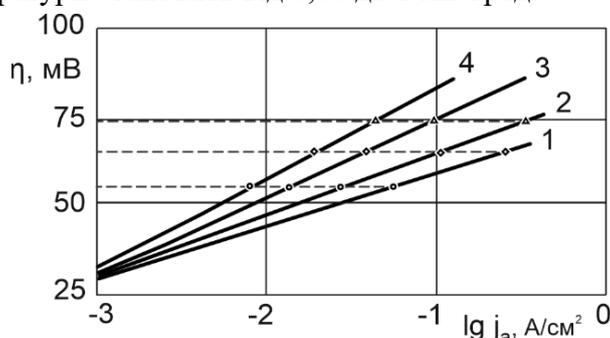


Рис. 5. Залежність перенапруги анодної реакції η від $\lg j_a$ на Co_3O_4/TiO_2 -покриттях у розчинах $NaCl$ 4,8М насичених хлором при $pH = 3,5$ і температурах, К: 1 – 369; 2 – 343; 3 – 318; 4 – 293
Джерело: розроблено авторами.

За результатами наведеними на рис. 5, було визначено значення анодної густини струму j_a за різних температур при $\eta = const$ і побудовано залежності $\lg j_a$ від зворотної температури T^{-1} (рис. 6). Ця залежність має прямолінійний характер і нахил прямих збільшується з підвищенням перенапруги виділення хлору. Найменший нахил прямої спостерігається при перенапрузі 30 мВ.

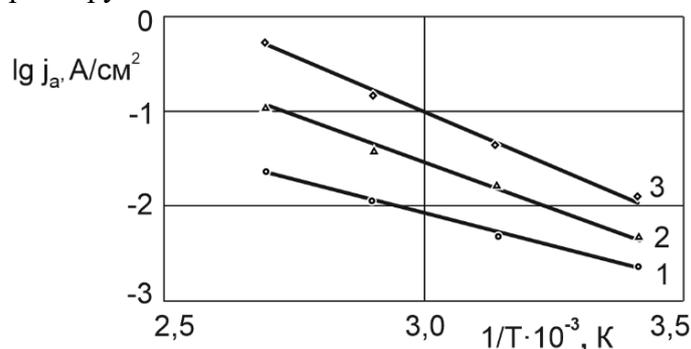


Рис. 6. Залежність $\lg j_a$ від зворотної температури $1/T$ на Co_3O_4/TiO_2 -у в розчинах $NaCl$ 4,8М насичених хлором при $pH = 3,5$ і перенапругах, мВ: 1 – 30; 2 – 40; 3 – 50
Джерело: розроблено авторами.

Відповідно до температурно-кінетичного методу за нахилом залежності $\lg j - T^{-1}$ можна визначити ефективну енергію активації процесу, пов'язаного з $\lg j$ рівнянням:

$$\lg j = B - A_{\text{eff}} \cdot R^{-1} \cdot T^{-1}, \quad (2)$$

де A_{eff} – ефективна енергія активації, кДж/моль; B – константа.

Фактична величина $A_{\text{eff}} \cdot R^{-1} \cdot T^{-1}$ дорівнює тангенсу кута нахилу прямих на рис. 6. Тому

$$A_{\text{eff}} = 2,3026 \cdot R \cdot \text{tg } \alpha, \quad (3)$$

де $\text{tg } \alpha$ – тангенс кута нахилу прямої в координатах $\lg j - T^{-1}$;

2,3026 – коефіцієнт переходу від натурального до десяткового логарифма.

Розраховані величини ефективної енергії активації наведено в табл. 1.

Таблиця 1 – Ефективна енергія активації реакції виділення хлору в розчині NaCl 4,8 M

Перенапруга η , В	Ефективна енергія активації A_{eff} , кДж/моль
0,050	25,39
0,065	30,58
0,080	36,59
0,095	40,95
0,110	46,96

Джерело: розроблено авторами.

Залежність ефективної енергії активації від перенапруги та те, що значення A_{eff} при $\eta > 95$ мВ перевищують 40 кДж/моль, вказують на електрохімічну природу поляризації.

Висновки. Дослідження кінетики реакції виділення хлору дозволяє зробити висновок, що в умовах електролізу концентрованого розчину NaCl при 343 К і рН = 3,5 процес лімітується розрядом аніона хлориду. При густині струму до 0,1 А/см² перенапруга процесу на покритті Co₃O₄/TiO₂ (30 %мол./70 %мол.) відрізняється від ОРТА на 20...25 мВ і становить 55...60 мВ, тобто каталітичну активність такого оксидного шару можна порівняти з активністю ОРТА. Для додаткового уточнення кінетичних параметрів реакції виділення хлору й визначення порядків реакції потрібні додаткові дослідження при різних концентраціях NaCl і різному парціальному тиску хлору.

Список використаних джерел

1. Karlsson, R. K., & Cornell, A. (2016). Selectivity between oxygen and chlorine evolution in the chlor-alkali and chlorate processes. *Chemical Reviews*, 116(5), 2982–3028. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00389>.
2. Trasatti, S. (2000). Electrocatalysis: Understanding the success of DSA. *Electrochimica Acta*, 45(15-16), 2377–2385. [https://doi.org/10.1016/s0013-4686\(00\)00338-8](https://doi.org/10.1016/s0013-4686(00)00338-8).
3. Hansen, H. A., Man, I. C., Studt, F., Abild-Pedersen, F., Bligaard, T., & Rossmeisl, J. (2010). Electrochemical chlorine evolution at rutile oxide (110) surfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12(1), 283–290. <https://doi.org/10.1039/b917459a>.
4. Panić, V. V., Dekanski, A., Milonjić, S. K., Atanasoski, R. T., & Nikolić, B. Ž. (1999). RuO₂-TiO₂ coated titanium anodes obtained by the sol-gel procedure and their electrochemical behaviour in the chlorine evolution reaction. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 157(1-3), 269–274. [https://doi.org/10.1016/s0927-7757\(99\)00094-1](https://doi.org/10.1016/s0927-7757(99)00094-1).
5. Pan, G.-T., & Nikoloski, A. N. (2025). The electrochemical performance of Co₃O₄ electrodes with platinum nanoparticles for chlorine evolution. *Inorganics*, 13(11), 355. <https://doi.org/10.3390/inorganics13110355>.
6. Kim, J., Usama, M., Exner, K. S., & Joo, S. H. (2024). Renaissance of chlorine evolution reaction: Emerging theory and catalytic materials. *Angewandte Chemie International Edition*. <https://doi.org/10.1002/anie.202417293>.
7. Kuo, D.-Y., Paik, H., Nelson, J. N., Shen, K. M., Schlom, D. G., & Suntivich, J. (2019). Chlorine evolution reaction electrocatalysis on RuO₂(110) and IrO₂(110) grown using molecular-beam epitaxy. *The Journal of Chemical Physics*, 150(4), 041726. <https://doi.org/10.1063/1.5051429>.

8. Vos, J. G., Liu, Z., Speck, F. D., Perini, N., Fu, W., Cherevko, S., & Koper, M. T. M. (2019). Selectivity trends between oxygen evolution and chlorine evolution on iridium-based double perovskites in acidic media. *ACS Catalysis*, *9*(9), 8561–8574. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b01159>.

9. Kurzweil, P. (2023). *Electrochemical devices: History of electrochemistry*. Reference module in chemistry, molecular sciences and chemical engineering. *Elsevier*. <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-96022-9.00022-0>.

References

1. Karlsson, R. K., & Cornell, A. (2016). Selectivity between oxygen and chlorine evolution in the chlor-alkali and chlorate processes. *Chemical Reviews*, *116*(5), 2982–3028. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00389>.

2. Trasatti, S. (2000). Electrocatalysis: Understanding the success of DSA. *Electrochimica Acta*, *45*(15-16), 2377–2385. [https://doi.org/10.1016/s0013-4686\(00\)00338-8](https://doi.org/10.1016/s0013-4686(00)00338-8).

3. Hansen, H. A., Man, I. C., Studt, F., Abild-Pedersen, F., Bligaard, T., & Rossmeisl, J. (2010). Electrochemical chlorine evolution at rutile oxide (110) surfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, *12*(1), 283–290. <https://doi.org/10.1039/b917459a>.

4. Panić, V. V., Dekanski, A., Milonjić, S. K., Atanasoski, R. T., & Nikolić, B. Ž. (1999). RuO₂-TiO₂ coated titanium anodes obtained by the sol-gel procedure and their electrochemical behaviour in the chlorine evolution reaction. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *157*(1-3), 269–274. [https://doi.org/10.1016/s0927-7757\(99\)00094-1](https://doi.org/10.1016/s0927-7757(99)00094-1).

5. Pan, G.-T., & Nikoloski, A. N. (2025). The electrochemical performance of Co₃O₄ electrodes with platinum nanoparticles for chlorine evolution. *Inorganics*, *13*(11), 355. <https://doi.org/10.3390/inorganics13110355>.

6. Kim, J., Usama, M., Exner, K. S., & Joo, S. H. (2024). Renaissance of chlorine evolution reaction: Emerging theory and catalytic materials. *Angewandte Chemie International Edition*. <https://doi.org/10.1002/anie.202417293>.

7. Kuo, D.-Y., Paik, H., Nelson, J. N., Shen, K. M., Schlom, D. G., & Suntivich, J. (2019). Chlorine evolution reaction electrocatalysis on RuO₂(110) and IrO₂(110) grown using molecular-beam epitaxy. *The Journal of Chemical Physics*, *150*(4), 041726. <https://doi.org/10.1063/1.5051429>.

8. Vos, J. G., Liu, Z., Speck, F. D., Perini, N., Fu, W., Cherevko, S., & Koper, M. T. M. (2019). Selectivity trends between oxygen evolution and chlorine evolution on iridium-based double perovskites in acidic media. *ACS Catalysis*, *9*(9), 8561–8574. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b01159>.

9. Kurzweil, P. (2023). *Electrochemical devices: History of electrochemistry*. Reference module in chemistry, molecular sciences and chemical engineering. *Elsevier*. <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-96022-9.00022-0>.

Дата першого надходження статті до видання: 28.11.2025
Дата прийняття статті до друку після рецензування: 13.12.2025

UDC 621.357

**Oleksandr Brovin¹, Yuliia Kovalenko², Serhii Leshchenko³,
Svitlana Deribo⁴, Natalia Chorna⁵**

¹PhD in Technical Sciences, Associate Professor of Department of Engineering Electrochemistry

E-mail: oleksandr.brovin@khpi.edu.ua. **ORCID** <https://orcid.org/0000-0002-9064-1199>

ResearcherID: [HHM-4978-2022](https://orcid.org/0000-0002-9064-1199). **SCOPUS Author ID:** [57220217768](https://orcid.org/0000-0002-9064-1199)

²PhD in Technical Sciences, Senior Researcher of Department of Engineering Electrochemistry
National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute» (Kharkiv, Ukraine)

E-mail: yuliia.kovalenko@khpi.edu.ua. **ORCID** <https://orcid.org/0000-0002-7523-8545>

ResearcherID: [PDW-4006-2025](https://orcid.org/0000-0002-7523-8545). **SCOPUS Author ID:** [59295257300](https://orcid.org/0000-0002-7523-8545)

³PhD in Technical Sciences, Associate Professor, Head of Department of Engineering Electrochemistry
National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute» (Kharkiv, Ukraine)

E-mail: serhii.leshchenko@khpi.edu.ua. **ORCID** <https://orcid.org/0000-0003-2918-9575>

ResearcherID: [PDW-7196-2025](https://orcid.org/0000-0003-2918-9575). **SCOPUS Author ID:** [8975907100](https://orcid.org/0000-0003-2918-9575)

⁴PhD in Technical Sciences, Associate Professor, Associate Professor of Department of Engineering Electrochemistry
National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute» (Kharkiv, Ukraine)

E-mail: svitlana.deribo@khpі.edu.ua. **ORCID** <https://orcid.org/0000-0002-1790-9857>

ResearcherID: [PCT-8815-2025](https://orcid.org/0000-0002-1790-9857). **SCOPUS Author ID:** [6507471701](https://orcid.org/0000-0002-1790-9857)

⁵PhD in Technical Sciences, Senior Researcher of Department of Thermogasdynamics of Power Machines
Anatolii Pidhomyi Institute of Power Machines and Systems of NAS of Ukraine

E-mail: nataliyachernaya7@gmail.com. **ORCID** <https://orcid.org/0000-0002-9161-0298>

ResearcherID: [T-8667-2018](https://orcid.org/0000-0002-9161-0298). **SCOPUS Author ID:** [57190837440](https://orcid.org/0000-0002-9161-0298)

INFLUENCE OF ACTIVE LAYER COMPOSITION OF COBALT-TITANIUM OXIDE ANODE ON KINETICS OF CHLORINE EVOLUTION REACTION

The high cost of anode materials often constrains the application of electrolysis for sodium hypochlorite synthesis. The industry standard is mixed metal oxide anodes, also known as Dimensionally Stable Anodes (DSA), based on ruthenium dioxide (RuO₂). DSA demonstrates high efficiency but relies on expensive platinum group metals and exhibits limited stability in dilute solutions. This study proposes an alternative metal oxide anode with an active catalytic layer of a mixture of cobalt oxide (Co₃O₄) and titanium oxide (TiO₂), applied over a thin intermediate layer of ruthenium dioxide on a titanium substrate.

The primary objective is to investigate the influence of the active layer composition on the kinetics of the chlorine evolution reaction and to determine the nature of the polarization in concentrated NaCl solutions. Analysis of experimental data from galvanostatic polarization measurements in NaCl 4.8 M solutions (pH 3.5, 343 K) shows that the ohmic potential drop at current densities up to 0.04–0.06 A/cm² is small and has no significant effect on the value of the anode potential. Comparative analysis revealed that while pure Co₃O₄ coatings demonstrate the lowest ohmic losses, the mixed Co₃O₄/TiO₂ coatings exhibit higher resistance values. Despite the ohmic component, the electrocatalytic efficiency of the proposed active catalytic layer remains high. The chlorine evolution overpotential on Co₃O₄/TiO₂ coatings at a current density of 0.1 A/cm² does not exceed 60 mV. This performance is comparable to DSA based on ruthenium dioxide, with the difference in overpotential being relatively small, amounting to 20 – 25 mV. Analysis performed using the temperature-kinetic method established a correlation between activation energy and overpotential (η). The calculated effective activation energy increases from 25.39 kJ/mol at $\eta = 0.05$ V to 46.96 kJ/mol at $\eta = 0.11$ V. The high effective activation energy (40 kJ/mol) at $\eta > 95$ mV indicates that the polarization is electrochemical in nature. The study concludes that under conditions simulating the industrial electrolysis of a concentrated NaCl solution, the kinetics of the chlorine evolution reaction on Co₃O₄/TiO₂ coatings are limited by the discharge of chloride anions.

Keywords: electrolysis; dimensionally stable anode; cobalt oxide; chlorine evolution reaction; kinetics; polarization studies.

Fig.: 6. Table: 1. References: 9.