

На правах рукописи

САЛЕХ МОХАММЕД МОКБЕЛЬ САЛЕХ

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ХЛОРФЕНОЛОВ
НА ПЛАТИНИРОВАННЫХ И ОКСИДНЫХ ТИТАНОВЫХ АНОДАХ
В КИСЛОЙ И ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ**

02.00.04 - физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва
2017

Работа выполнена на кафедре физической и коллоидной химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования Российский университет дружбы народов

Научный руководитель: **Михаленко Ирина Ивановна**
доктор химических наук, профессор,
профессор кафедры физической и коллоидной химии
Российского университета дружбы народов

Официальные оппоненты: **Горичев Игорь Георгиевич**
доктор химических наук, профессор
профессор кафедры общей и неорганической химии
Московского педагогического государственного университета

Лебедева Ольга Евгеньевна
доктор химических наук, профессор,
профессор кафедры общей химии
Белгородского государственного национального
исследовательского университета

Ведущая организация: Национальный исследовательский
Томский политехнический университет

Защита диссертации состоится 13 июня 2017 года в 15 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д. 212.204.11 при Российском химико-технологическом университете им. Д.И.Менделеева по адресу: 125047, Москва, Миусская пл., д. 9, в конференц-зале (ауд.443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И.Менделеева и на сайте <http://diss.muctr.ru>.

Автореферат разослан _____ 2017 года

Ученый секретарь
диссертационного совета Д. 212.204.11
кандидат химических наук, доцент



Н. М. Мурашова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Вещества фенольного ряда составляют большую группу особо опасных органических загрязнителей водной среды с возрастающими масштабами их применения, прежде всего в сельском хозяйстве в качестве гербицидов и пестицидов. Хлорсодержащие ароматические соединения не поддаются обычным процессам химического и биологического разложения. Они накапливаются в почве, нарушая биоценоз и ухудшая качество природной воды, поэтому их относят к стойким органическим загрязнителям (СОЗ). Стокгольмская Конвенция 2009 г. требует полного уничтожения двенадцати СОЗ, в их число входят и хлорсодержащие ароматические вещества. Хлорфенолы общей формулы $\text{HOC}_6\text{H}_{5-n}\text{Cl}_n$, где $n=1-5$, отличаются высокой токсичностью к микроорганизмам и это затрудняет применение микробиологических технологий для их нейтрализации. Хлорфенолы относятся к веществам 2-4 класса опасности в зависимости от числа атомов хлора. Присутствие хлорфенолов в водной среде способствует образованию более опасных дихлорфенолов и диоксинов. Низкое значение ПДК хлорфенолов (до 0,001 мг/л в воде) затрудняет их количественное определение. Предложено много различных методов для удаления и деструкции хлорорганических соединений и их метаболитов из водных сред. Относительно недорогими и экологически чистыми являются электрохимические методы, в том числе анодное окисление, позволяющие частично или полностью разлагать хлорорганические вещества или переводить их в формы, способные к дальнейшей биodeградации.

Набор материалов анодов достаточно широк. Наиболее активна платина. Задача поиска состава электрокатализаторов, обладающих высокой активностью, стабильностью в работе и дешевой (без платины), продолжает оставаться актуальной. Оптимизация условий анодного окисления для получения высокой скорости процесса базируется на выборе фонового раствора, материала анода и методики его приготовления, а также анализе концентрационных и температурных зависимостей тока окисления.

Работа продолжает исследования анодного окисления хлорсодержащих ароматических веществ, но в качестве объектов выбраны фенол (Ф) и его хлорпроизводные – 3-хлорфенол (3ХФ), 4-хлорфенол (4ХФ), 2,4-дихлорфенол (ДХФ) и 2,4,6-трихлорфенол (ТХФ) и Ti-электрокатализаторы, список которых приведен в таблице 1. Всего было получено более 50 анодов.

Цель работы – определить кинетические параметры электроокисления хлорфенолов на платинированных платиновых, платинированных титановых, оксидных титановых и платинированных оксидных титановых катализаторах и предложить оптимальные условия проведения процесса и состав анода.

Задачи исследования

1. Приготовить катализаторы для электроокисления хлорфенолов, исследовать текстуру и состав их поверхности методами СЭМ, РФС и РФЭС.
2. Изучить кинетику анодного окисления фенола и хлорфенолов с различным числом атомов хлора в кислой и щелочной среде методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) и в гальваностатическом режиме электролиза с использованием ультрафиолетовой спектроскопии (УФС) для контроля состава смеси.
3. Сравнить активность платиносодержащих и оксидных титановых катализаторов в разных средах и в условиях варьирования концентрации окисляемого вещества и температуры в интервале 17-55⁰С.
4. Сделать рекомендации по выбору оптимального состава анода и условий электроокисления хлорсодержащих фенолов.

Научная новизна работы

1. Изучено влияние содержания платины и добавок к ней церия и сурьмы, а также состава оксидных Ti-анодов с SnO₂, PbO₂, IrO₂ без и с Pt на скорость и константу скорости, а также эффективную энергию активации электроокисления фенола и хлорфенолов в кислой и щелочной среде с варьированием концентрации и температуры.
2. Впервые нелинейные концентрационные зависимости скорости электрохимического окисления фенола и хлорфенолов проанализированы с учетом участия в реакции ассоциатов молекул субстрата – димеров и тримеров, структуры которых оптимизированы квантово-химическими расчетами.
3. Показано, что более высокая активность анодов Pt/Ti с разным количеством нанесенной методом электроосаждения платины наблюдается при одинаковом количестве на поверхности окисленной и восстановленной формы платины $Pt^{+2}/Pt^0=1$ и доли Pt^{+4} меньше 15%.

Практическая значимость

1. Приготовлены металлические и металлоксидные Ti аноды без платины и с платиной, и проведено систематическое сравнительное изучение их электрохимической активности в окислении фенола и хлорфенолов в условиях циклирования и в гальваностатическом режиме.
2. Показано, что по окислительной активности в водных кислых и щелочных растворах фенолов и хлорфенолов оксид-Ti-аноды не хуже анодов Pt/Pt и Pt/Ti.
3. Полученные данные об активности ассоциатов окисляемых фенольных соединений на Pt-, оксидных и Pt-оксидных Ti-анодов позволят разработать новый подход в создании эффективных электрокаталитических систем для «зеленой» химии.
4. Предложен комбинированный метод контроля за процессом электролиза, сочетающий гальваностатический режим окисления вещества с методом ЦВА.

Положения, выносимые на защиту

1. Титановые аноды Pt/Ti, MPt/Ti (M=Ce,Sb) и Pt/Ox/Ti (Ox = SnO₂, PbO₂, IrO₂) активны в окислении фенола и хлорфенолов. Влияние добавок церия и сурьмы обусловлено их оксофильностью, воздействием на состояние платины и снижением блокировки поверхности анода прочно адсорбируемым субстратом.
2. Металлооксидные системы Ox/Ti и Pt/Ox/Ti активнее Pt/Ti электрокатализаторов окисления за счет увеличения коэффициента шероховатости поверхности и её устойчивости к дезактивации.
3. Диссоциация обратимо адсорбированных ассоциатов фенола и хлорфенолов (димеры, тримеры) перед стадией электроокисления лимитирует анодное окисление в потенциодинамическом режиме. Константа скорости электроокисления дробного порядка $K^{1/2}$ зависит от строения ХФ, числа атомов Cl, состава анода и среды.
4. В гальваностатическом окислении деградация ХФ протекает по псевдонулевому и/или псевдодопервому порядку. Для определения кинетических параметров электролиза методом УФ спектроскопии рекомендуется использовать более информативную длинноволновую полосу поглощения ХФ.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались на следующих конференциях: I и II Всероссийская научно-практическая конференция «Актуальные проблемы химии и биотехнологии» (Иркутск, 2015, 2016), XV Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых им. профессора Л.П. Кулёва «Химия и химическая тех-

нология в XXI веке», (Томск, 2015); I Всероссийская молодёжная школа-конференция «Успехи синтеза и комплексообразования» (Москва, 2016), Всероссийская научная конференция "Актуальные проблемы адсорбции и катализа" (Иваново-Плес, 2016), X International Conference «Mechanisms of Catalytic Reactions» (Kaliningrad-Svetlogorsk, Russia), 11th European Conference on Innovations in Technical and Natural Sciences. «East West» Association (Vienna). III Всероссийская конференция «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности» (Москва-Клязьма, 2016), Всероссийские конференции «Успехи синтеза и комплексообразования» (РУДН 2012, 2014, 2016).

Публикации. Материалы работы опубликованы в 19 работах, в том числе в 2 статьях в научных журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий ВАК и библиографических баз WebofScience и Scopus и 3 статьях базы РИНЦ, а также в 13 тезисах докладов на международных и всероссийских конференциях.

Личный вклад автора заключается в участии в постановке цели и задач, в поиске, анализе и обобщении литературных данных, выборе методик и приготовление электродов, исследовании их активности в электроокислении выбранных субстратов, интерпретации и обсуждении результатов, формулировке выводов.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка используемой литературы и приложения. Объем диссертации составляет 150 страниц, включая 40 рисунков, 12 таблиц и библиографии из 162 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, определены цель и задачи работы, сформулированы научная новизна, практическая значимость работы и положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена литературному обзору, в котором освещены основные вопросы вредного воздействия хлорфенолов (ХФ) на окружающую среду и методы их удаления из водной среды, рассмотрены условия и механизмы анодного окисления ХФ, выявлен круг вопросов, касающихся кинетических особенностей и влияния разных факторов на скорость окисления в потенциодинамическом и гальваностатическом режимах. Несмотря на обширную информацию и многообразие составов анодов, ряд вопросов остается без обсуждения. В их числе кинетический порядок электроокисления и участие молекулярных ассоциатов окисляемого вещества в электрохимической реакции.

Во второй главе представлена методическая часть работы. В ней описаны методики приготовления анодов (условия платинирования, введение церия и сурьмы, нанесение оксидов олова, свинца, иридия), регистрация и обработка ЦВА-кривых, проведения электролиза в режиме гальваностатики с регистрацией УФ спектров поглощения реакционной смеси (цифровой спектрометр СК 101, Россия).

Подложками электродов служили фольги Pt (99%) и Ti (99%) толщиной 0.05 и 0.1 мм соответственно. Вещества-прекурсоры (Aldrich) и окисляемые субстраты (Merck, Across) имели квалификацию «х.ч.». Условия электроосаждения Pt: ток 30-50 мА, напряжение 1–2.2 В (варьировали для анодов с разным содержанием Pt) и длительность от 1.5 до 3 ч в зависимости от электрода. Видимая поверхность анодов 2 см² (две стороны).

Состав, структурные и электронные свойства электрокатализаторов и состав реакционной смеси изучали с помощью следующих методов: сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), рентгенофлуоресцентная спектроскопия (РФС), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), УФ-спектроскопия (УФС), ИК-спектроскопия, газовая хроматография (ГХ).

В потенциодинамических измерениях использовали газо-диффузионную (He, Ar) трехэлектродную ячейку с хлорсеребряным электродом сравнения, а в статическом электролизе ячейку с разделением катодного и анодного пространства сульфокатионитовой мембраной из сополимера тетрафторэтилена и перфторвинилового эфира. Истинную поверхность и коэффициент шероховатости $F = S_{\text{ист}}/S_{\text{видимая}}$ рассчитывали по количеству адсорбированного водорода на основании ЦВА-кривых платинированных анодов. Их значения приведены в **табл.1**.

Таблица 1. Список и коэффициенты шероховатости поверхности F электродов:

Прекурсоры: а. K_2PtCl_4 , б. $K_2[Pt(NO_2)_4]$, $Ce(NO_3)_2$, $Sb(NO_3)_3$, $SnCl_2$, $IrCl_3$, $Pb(CH_3COO)_2$

Содержание платины (PФС): Pt 10% (1), 15% (2), 25 (3) и 38 (4), 45 (5) вес.% от Ti

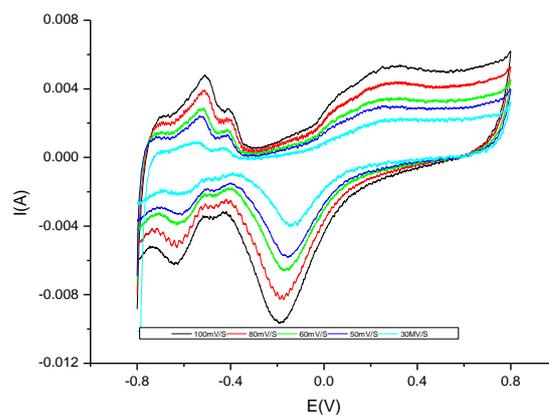
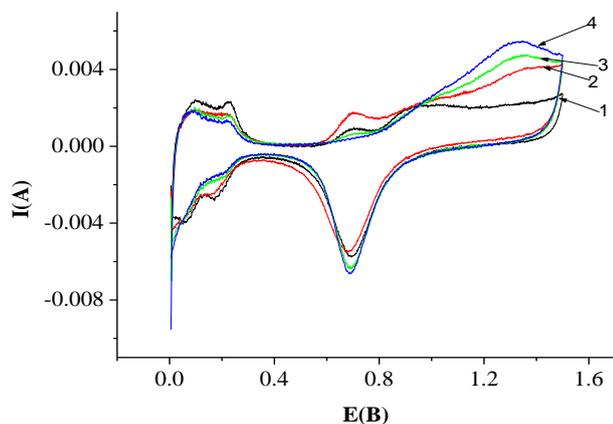
№	Электрод		F	№	Электрод		F
1, 2	Pt/Pt	<i>a, б</i>	35, 40	11	SnO_2/Ti		-
3	Pt (1)/Ti	<i>a</i>	30	12	IrO_2/Ti		-
4, 5	Pt(1,2)/Ti	<i>a, б</i>	43, 41	13	Pt / SnO_2/Ti	<i>a, б</i>	76, 53
6	Pt(3)/Ti	<i>a, б</i>	48, 45	14	Pt/ PbO_2/Ti	<i>б</i>	49
7	Pt(4)/Ti	<i>б</i>	54	15	Pt/ IrO_2/Ti	<i>б</i>	56
8-9	Ce,Pt(2) /Ti	<i>a, б</i>	40, 52	16	Ce,Pt / SnO_2/Ti	<i>б</i>	54
10	Sb,Pt(1) /Ti	<i>a</i>	44	17	Sb, Pt / SnO_2/Ti	<i>б</i>	-

Электроокисление проводили в фоновых растворах 0.5 М H_2SO_4 и в 1 М NaOH при варьировании скорости развертки потенциала (30-100 мВ/с), начальной концентрации исследуемого вещества (0.01–0.15 мМ) и температуры (17-55⁰С). Оборудование – многофункциональный вольтамперометр ЭЛ-02 (ошибка по току не более 5%), термостат жидкостный ТЖ-ТС-01 (точность $\pm 0,1^0$). Результирующую $I-E$ кривую регистрировали после 20-30 циклирований для нового образца и 10-15 раз в последующих опытах. Точность определения энергии активации E_a составляет 0,3-0,5 кДж/моль.

Третья глава (результаты и их обсуждение) посвящена изучению методом ЦВА влияния состава анода, строения и концентрации ХФ, а также температуры на скорость их окисления в режиме ЦВА (раздел 3.1) с квантово-химическим анализом образования ассоциатов ХФ. Аналогичные факторы исследуются для окисления ХФ в режиме длительного электролиза (раздел 3.2). В разделе 3.3 приводятся данные результатов физико-химических исследований.

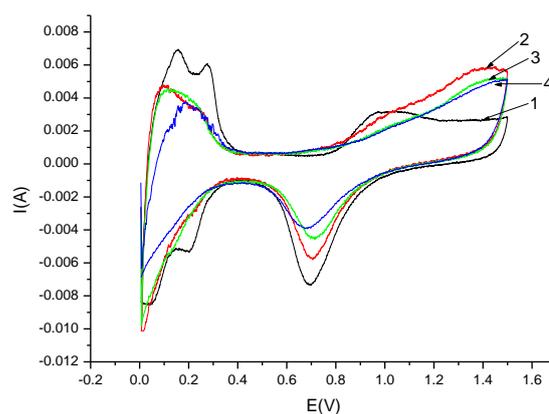
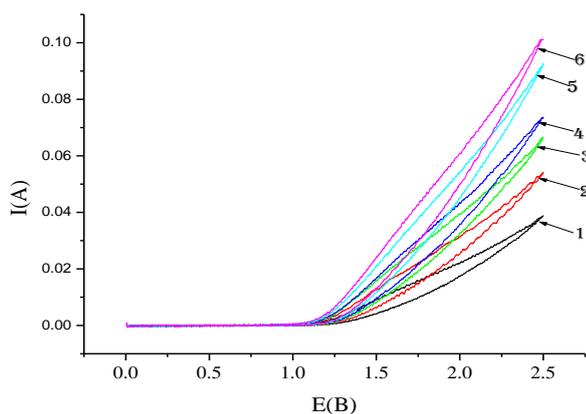
На основании потенциодинамических кривых (вольтамперограмм) получены эффективные константы скорости и энергии активации электроокисления и проанализировано влияние концентрации фенола и хлорфенолов на общее количество окисляемого субстрата, десорбцию/адсорбцию водорода и кислорода в кислой и щелочной среде.

Типичные $I-E$ кривые выборочно для некоторых систем показаны на рис.1. Большое влияние на потенциал окисления оказывает выбор фонового раствора. Окисление хлорфенолов начинается после области окисления платины: в кислой среде при потенциалах выше 1.1 В, а в щелочной – выше 0.7 В. На анодах без платины потенциал окисления смещается в сторону больших значений – до 1.6 В и 2.5 В в кислом и щелочном растворе соответственно. Ток окисления I_{ox} характеризует скорость процесса и определяется с учетом тока фона $I_{фон}$ при одинаковом потенциале $I_{ox} = I - I_{фон}$. При низких потенциалах (0÷0.25 В в кислой и ниже -0,3 В в щелочной среде) находятся пики водорода Н1 и Н2: на анодной ветви (увеличение потенциала – окисление) это десорбция водорода в кислой и адсорбция водорода в щелочной среде. Пик на катодной ветви при 0.7 В и -0.1 В в кислой и щелочной среде соответственно характеризует адсорбцию кислорода при разрушении поверхностного оксида $PtO + e \rightarrow Pt^0 + O_{адс}$.



a

б



в

г

Рисунок 1. Вольтамперограммы: **a.** Окисление 4-хлорфенола с анодом **Pt/Ti** в кислой среде при разных начальных концентрациях: 1 – фон 0.5 М H_2SO_4 , комнатная температура, $V=100$ мВ/с, $C_0=0.0164$ (2), 0.032 (3), 0.0476 мМ (4); **б.** Окисление 4-хлорфенола с анодом **Ce,Pt/Ti** в щелочной среде при скоростях развертки потенциала $V=100,80,60,50,30$ мВ/с ($C_0 = 0,0164$ мМ, 1М NaOH, 23^0C , фон – бирюзовая линия); **в, г.** Окисление 4-хлорфенола с анодом **SnO₂/Ti** в щелочной среде (**в**) и 3-хлорфенола с анодом **Pt/SnO₂/Ti** в кислой среде (**г**) при возрастающих начальных концентрациях 2→б (комнатная температура, $V=100$ мВ/с, линия 1– фон);

Водородной и кислородной области нет в случае электродов без Pt (рис.1в). Для образцов Pt/Ti, приготовленных из тетранитритоплатината (II) калия, содержание платины варьировали – 10,15, 25, 38, 45 вес. % по данным метода РФС в анализируемом методом слое ~1 мкм (брутто вес.% Pt от Ti, полученный весовым методом, лежал в интервале от 2.2 до 6.8).

Все зависимости тока окисления от начальной концентрации субстрата были нелинейными. В бипологарифмических координатах они спрямлялись с тангенсом угла наклона $0,4 \div 0,6$ (рис.2а), значит формальный кинетический порядок электроокисления n в уравнении $I_{ox} = K C^n$ дробный и близок к $n = 1/2$. По линейным зависимостям в координатах $I_{ox} - C^{1/2}$ определяли константу скорости дробного порядка $K^{1/2}$. Для всех веществ она увеличивалась с ростом содержания платины в ряду $\Phi < 3ХФ < 4ХФ < 2,4ДХФ$, как видно из **рис.2б**. Различие $K^{1/2}$ в кислых и щелочных растворах небольшое – от 10 до 20%. Наименьшая активность у 2,4,6-трихлорфенола. Если нормировать константы ($K^{1/2*}$), разделив $K^{1/2}$ на вес.% Pt, то мы не получаем одинаковых значений. $K^{1/2*}$ уменьшаются с увеличением количества электроосажденной платины. Использовать аноды с процентом выше 15%Pt (РФС) или 2,2 % от массы Ti-фольги нецелесообразно.

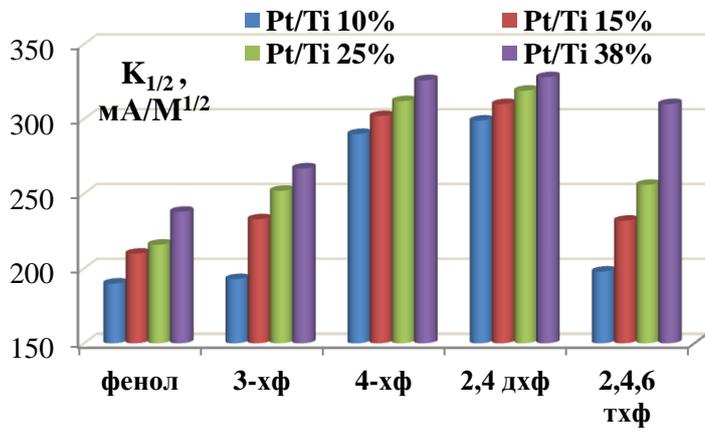
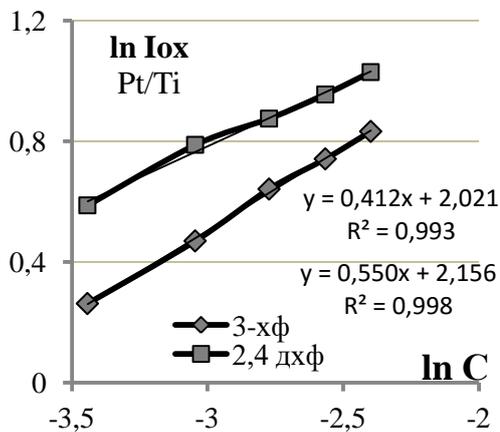


Рисунок 2 – Определение кинетического порядка электроокисления (*а*) и значения константы скорости окисления дробного порядка для платинированных Тi-анодов и всех субстратов (*б*).

На **рис.3** на примере 3ХФ показаны концентрационные зависимости скорости окисления на Тi-анодах с оксидом иридия, которые также имеют нелинейный вид ($n < 1$). Ток окисления и значения констант $K_{1/2}$ зависели от состава анода, природы субстрата и температуры (**рис.4**). Значения констант скорости $K_{1/2}$ сведены в **табл.2б**. Для всех анодов имеется тенденция увеличения значений $K_{1/2}$ в ряду *фенол* → *3-ХФ* → *4-ХФ* → *2,4-ДХФ* и снижение у *2,4,6-ТХФ*. Из всех ХФ у *2,4,6-ТХФ* наименьший дипольный момент и наибольшая электрофильность (данные табл.2а).

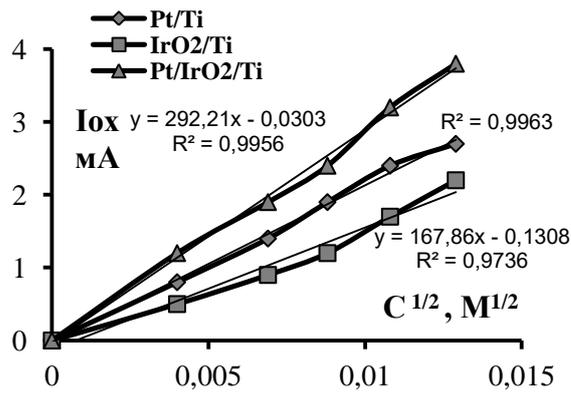
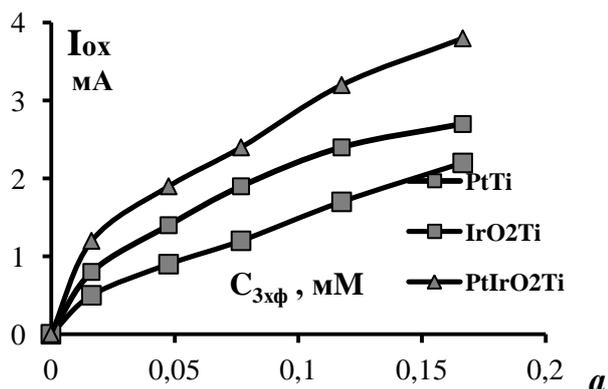


Рисунок 3 – Зависимости скорости окисления 3-хлорфенола в щелочном растворе от его начальной концентрации (*а*) и их линеаризация (*б*) для расчета $K_{1/2}$ (25 °C, 100 мВ/с)

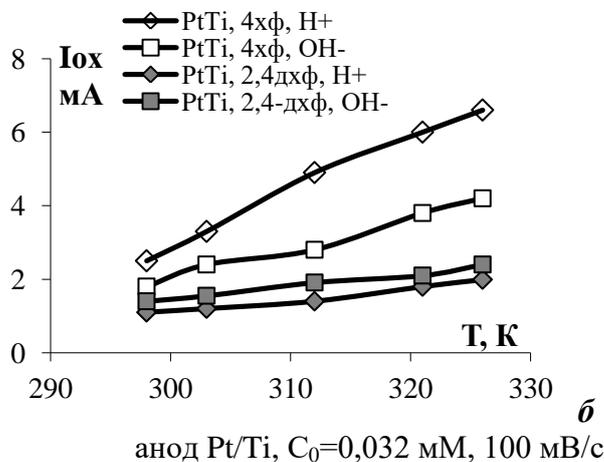
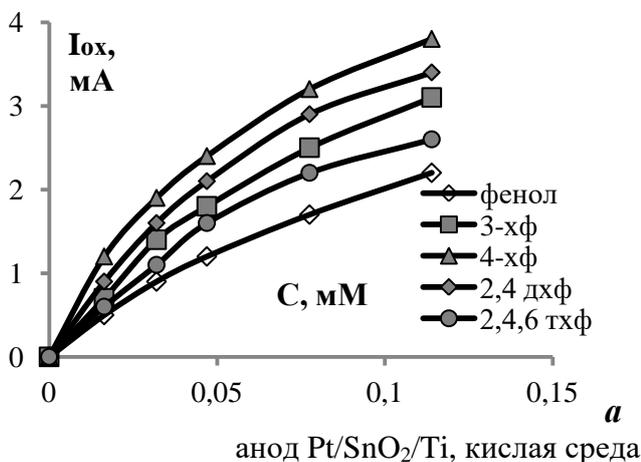


Рисунок 4 – Концентрационные (*а*) и температурные (*б*) зависимости скорости окисления фенола, моно-, ди- и три- хлорфенолов.

Как объяснить дробный порядок кинетики окисления фенола и хлорфенолов?

Мы рассмотрели модель участия в электродной реакции ассоциатов субстрата, образующихся за счет водородных связей. Квантово-химические расчеты индивидуальных молекул и их молекулярных комплексов были проведены с использованием программы *HyperChem 8.0.8* (совместная работа с бакалавром химии Д.А.Заевым). Некоторые структуры показаны на **рис.5**, а характеристики молекул и их ассоциатов в табл.2а. Энергия водородной связи была рассчитана методом РМЗ. В отличие от фенола и монохлорфенолов водородная связь между ОН группами молекул X с длиной 1,83Å не характерна для 2,4-ДХФ и 2,4,6-ТХФ. У молекул дихлорфенола возможна связь между атомом Н группы ОН одной молекулы и атомом С1 другой (длина 2,59 Å). Энергия водородной связи в димере наибольшая у монохлорфенолов, её значение в ~2 раза больше, чем в ассоциате X с водой, что видно из результатов, приведенных в табл.2а.

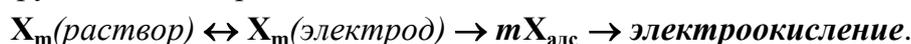
Таблица 2а. Характеристики молекул X: дипольный момент, электрофильность (энергия нижней вакантной молекулярной орбитали), энергия водородной связи X с молекулой воды, в димере и тримере, отнесенная к одной связи О...Н.

Характеристика*	фенол	3-ХФ	4-ХФ	2,4-ДХФ	2,4,6-ТХФ
Дипольный момент μ , Дб	1.165	2.814	2.045	2.678	1.890
$E_{\text{НВМО}}$, ккал/моль	+ 0.246	- 0.246	- 0.178	- 0.251	- 0.902
$E_{\text{X+H}_2\text{O}}$, ккал/моль	2.01	1.71	1.81	нет	нет
$E_{\text{X+X}}$, ккал/моль	2.1	3.9	4.0	1.9	нет
$E_{\text{X+X+X}}$, ккал/моль	3.5	4.6	3.9	2.7	нет

Таблица 2б. Константы скорости дробного кинетического порядка $K_{1/2}$ [мА · (л/моль)^{1/2}] электроокисления веществ при комнатной температуре и $V=100$ мВ/с

Электрод	Среда	фенол	3-ХФ	4-ХФ	2,4-ДХФ	2,4,6-ТХФ
Pt(a)/Pt	H ⁺	198	234	261	288	292
Pt(б)/Pt	H ⁺	210	233	292	319	-
Pt (2) /Ti	H ⁺	190	195	292	299	256
Ce,Pt (2) /Ti	H ⁺	209	238	376	279	290
Sb,Pt (2) /Ti	H ⁺	245	275	292	357	-
SnO ₂ /Ti	H ⁺	310	313	327	408	-
IrO ₂ /Ti	H ⁺	426	496	526	568	273
Pt/SnO ₂ /Ti	H ⁺	209	299	332	364	256
Pt/PbO ₂ /Ti	H ⁺	324	332	480	492	-
Pt/IrO ₂ /Ti	H ⁺	268	296	322	355	301
Pt/Pt	ОН ⁻	196	231	258	286	-
Pt (2)/Ti	ОН ⁻	198	233	261	289	-
Ce,Pt (2)/Ti	ОН ⁻	241	246	277	301	210
Sb,Pt (2) /Ti	ОН ⁻	203	258	263	275	325
SnO ₂ /Ti	ОН ⁻	313	358	368	457	371
PbO ₂ /Ti	ОН ⁻	247	290	335	374	-
IrO ₂ /Ti	ОН ⁻	417	463	517	574	410
Pt/SnO ₂ /Ti	ОН ⁻	336	348	466	474	-
Pt/IrO ₂ /Ti	ОН ⁻	335	407	441	499	-
Pt/PbO ₂ /Ti	ОН ⁻	252	284	317	328	-

Итак, ассоциаты – это стабильные структуры и водородная связь в них прочнее по сравнению с ассоциатом X+H₂O. Комплексы X_m с числом ассоциации $m=2,3$ присутствуют в растворе и обратимо адсорбируются на поверхности анода



Перед электродной реакцией нужна **диссоциация ассоциата** (лимитирующая стадия), поэтому в эксперименте наблюдается дробный кинетический порядок $n=1/m$.

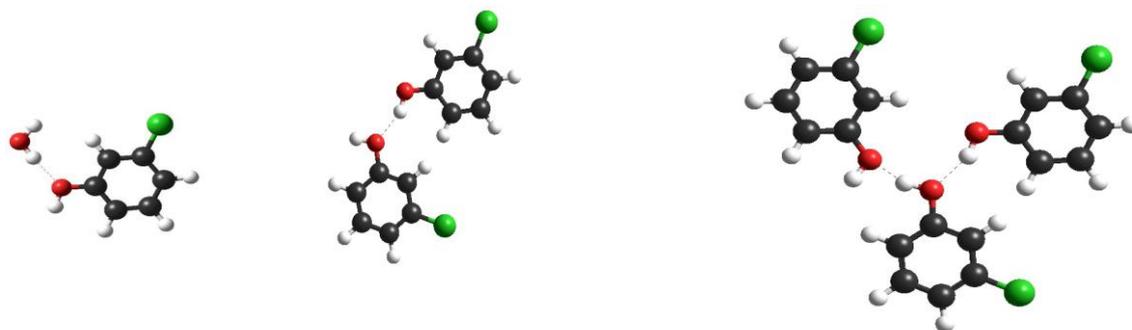


Рисунок 5– Структуры ассоциатов 3-хлорфенола с молекулой воды, в димере и в тримере

Рассмотрим влияние состава анода и строения субстрата на суммарные количества окисленного вещества (ОХ), десорбированного/адсорбированного Н и О, которые определяли по площади соответствующих областей окисления, адсорбции/десорбции атомарных форм водорода и кислорода на вольтамперограммах (интегрирование в Origin). Для сопоставления данных рассчитывали относительное изменение площади S при повышении концентрации вещества с учетом пиков фона $S\% = 100(S - S_{\text{фон}})/S_{\text{фон}}$. Из **рис.6** видно, что с ростом концентрации количество окисленного вещества возрастает почти линейно, а адсорбция/десорбция водорода и десорбция кислорода уменьшаются (отрицательные $S\%$) из-за блокировки анода субстратом и продуктами окисления. По градиенту $\Delta S\%/\Delta C$ (**табл.3**) можно оценить роль анода и среды на способность центров анода к окислению и адсорбции/десорбции атомарных форм водорода и кислорода.

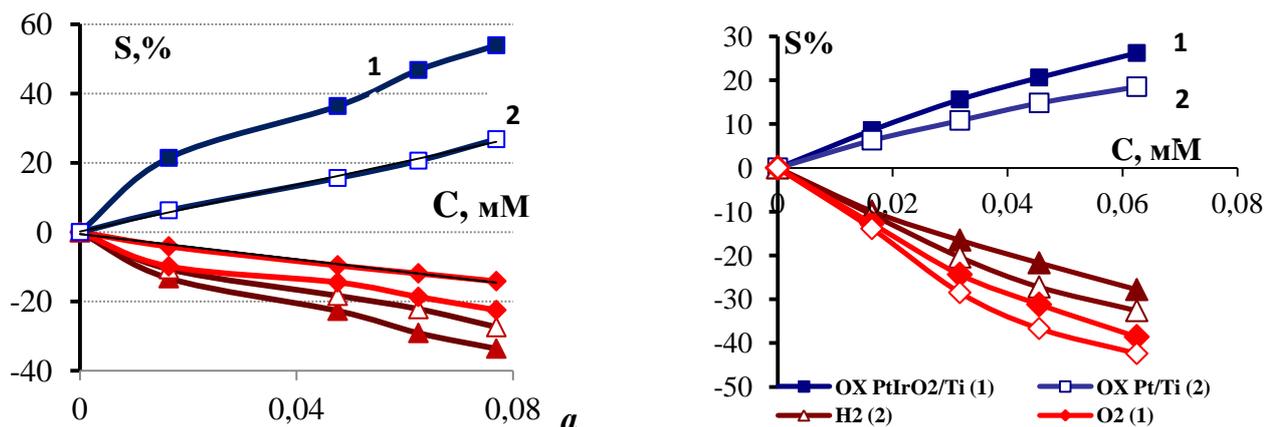


Рисунок 6 – а). Относительное изменение общего количества десорбированного O_2 , окисленного вещества и адсорбированного H_2 при окислении 3-хлорфенола на анодах (а) $Ce,Pt/Ti$ (1) и Pt/Ti (2) в среде H_2SO_4 ; **б).** То же для анодов $Pt/IrO_2/Ti$ (1) и Pt/Ti (2) в $NaOH$.

Из данных **табл.3** следует, что введение церия ингибирует блокировку поверхности субстратом, поэтому активность в окислении субстрата выше. Так для в щелочном растворе 3ХФ рост активности в $662/469=1.4$ раза, а снижение блокировки по кислороду в $675/469=5$ раз в присутствии церия. Аналогичный эффект с электродами $Pt/IrO_2/Ti$: активность в окислении также возрастает в 1,4 раза за счет снижения хемосорбции.

Таблица 3. Линейный градиент относительного изменения площади водородной, кислородной области и области окисления субстрата вольтамперограмм $\Delta S\%/\Delta C$

вещество	3ХФ		4ХФ		2,4,6-ТХФ		
	Pt/Ti	CePt/Ti	Pt/Ti	CePt/Ti	Pt/Pt	Pt/Ti	CePt/Ti
ОХ	+337	+663	+351	+687	+ 212	+ 107	+213
Адс.Н	-320	-413	-344	-441	-172	-118	-179
Дес.О	-266	-181	-306	-159	-410	- 273	-229

вещество	3ХФ			4ХФ	
Анод, ОН-	Pt/Pt	Pt/Ti	CePt/Ti	Pt/Ti	CePt/Ti
ОХ	+ 266	+ 469	+ 662	+ 240	+ 351
Дес.Н	-181	-675	-409	-442	-344
Дес.О	-229	-675	-135	-405	-306
вещество	4ХФ			3ХФ	
Анод, ОН-	Pt/Ti	Pt/ IrO ₂ /Ti	Pt/SnO ₂ /Ti	Pt/IrO ₂ /Ti	Pt/Ti
ОХ	+232	+315	+ 166	+ 418	+ 295
Дес.Н	-408	-316	- 167	- 438	- 530
Дес.О	-453	-453	- 238	- 625	- 698

Теперь рассмотрим влияние температуры на скорость окисления. Зависимости $I_{ox}-T$ в аррениусовских координатах на примере анодов с IrO₂ показаны на рис.7.

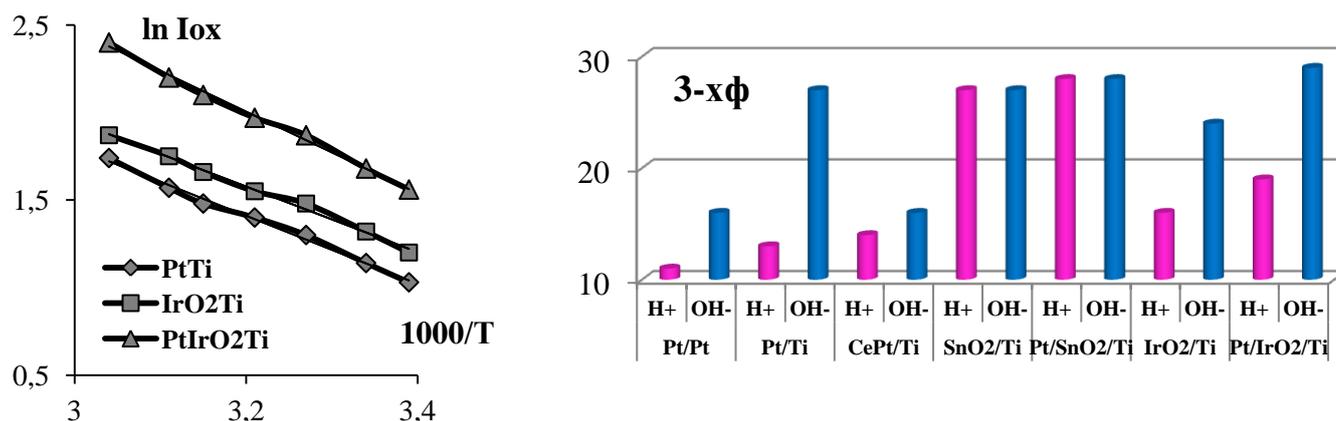


Рисунок 7 – Аррениусовские зависимости (3-ХФ, Н⁺) и влияние среды и природы анода на эффективную энергию активации E_a (кДж/моль) электроокисления 3-хлорфенола

Энергии активации окисления на металлических анодах имеют тенденцию к увеличению в ряду **фенол** → **3-ХФ** → **4-ХФ** → **2,4-ДХФ** → **2,4,6-ТХФ** как в кислой, так и в щелочной среде (табл.4). В щелочи, как правило, E_a выше по сравнению с кислой, что видно из гистограммы рис.7. Более высокую активность электрода с оксидом обеспечивает увеличение предфактора процесса A , что связано и с увеличением коэффициента шероховатости поверхности анода с оксидами. Для 3-ХФ относительное увеличение A при переходе от Pt/Ti к Pt/IrO₂/Ti составляет до 6 раз в кислой и 3 раза в щелочной среде. При окислении в режиме ЦВА важны состав анода, среда и строение ХФ.

Таблица 4. Значения опытной энергии активации электроокисления веществ E_a (кДж/моль)

Электрод	Среда	Ф	3 хф	4 хф	2,4 дхф	2,4 тхф
Pt/Pt	H ⁺	24	11	12	21	19
Pt (2)/Ti	H ⁺	12	15	17	17	22
Pt (3)/Ti	H ⁺	10	12	19	26	28
Pt (4)/Ti	H ⁺	11	13	10	16	24
Ce,Pt(2)/Ti	H ⁺	13	14	20	20	18
Sb,Pt(2)/Ti	H ⁺	15	16	19	21	23
Pt/Pt	OH ⁻	11	16	15	17	13
Pt(2)/Ti	OH ⁻	12	27	23	15	22
Pt (3)/Ti	OH ⁻	12	14	18	24	21
Ce,Pt(2)/Ti	OH ⁻	15	16	19	21	26
Sb,Pt (2)/Ti	OH ⁻	16	18	23	26	27

Электрод	Среда	Ф	3 ХФ	4 ХФ	2,4 ДХФ	2,4 ТХФ
SnO ₂ /Ti	H ⁺	15	27	25	18	22
IrO ₂ /Ti	H ⁺	30	16	29	31	24
Pt / SnO ₂ /Ti	H ⁺	10	28	15	18	25
Pt / IrO ₂ /Ti	H ⁺	12	19	16	20	29
SnO ₂ /Ti	OH ⁻	20	27	27	25	23
PbO ₂ /Ti	OH ⁻	16	19	21	23	24
IrO ₂ /T i	OH ⁻	32	24	28	28	30
Pt / SnO ₂ /Ti	OH ⁻	18	20	20	29	27
Pt / PbO ₂ /Ti	OH ⁻	22	23	25	26	21
Pt / IrO ₂ /Ti	OH ⁻	31	29	27	22	28

Электролиз. Представлялось важным протестировать активность электродов в гальваностатическом окислении при комнатной температуре (раздел 3.2) и получить кинетические характеристики процесса на основании анализа изменения УФ спектров поглощения исходного раствора и реакционной смеси после электролиза различной длительности.

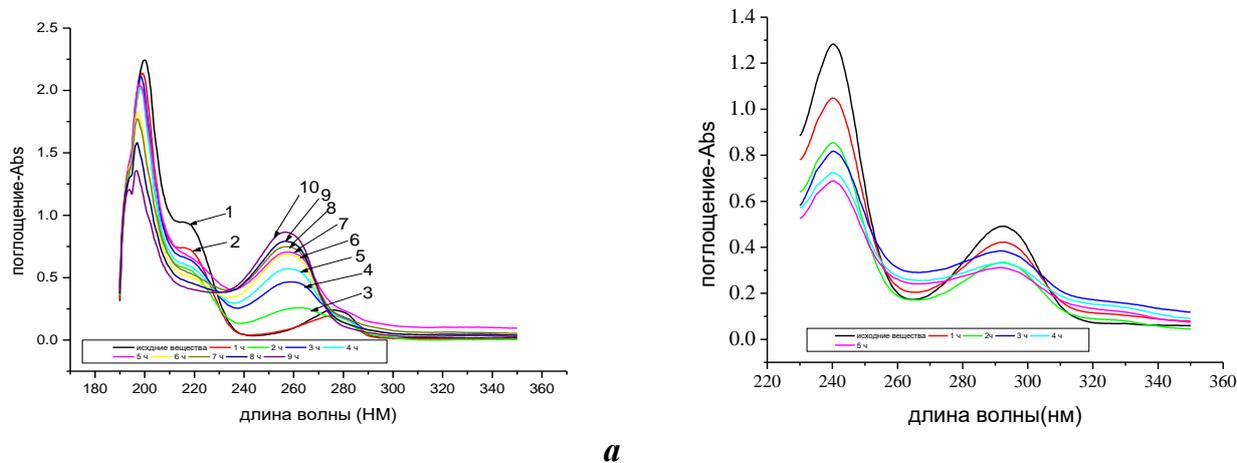


Рисунок 8. УФ-спектры (а) 3-ХФ в растворе H_2SO_4 с анодом $Ce,Pt/Ti$ после электролиза длительностью 1,2,3,4,5,6,7,8,9 часов; (б) 3-ХФ в растворе $NaOH$ с анодом IrO_2/Ti (черные линии – спектры до электролиза).

По уменьшению амплитуды A полосы поглощения (п.п.) вещества рассчитывались кинетические характеристики электролиза. В кислой среде ХФ находится в молекулярной форме и имеет две п.п. с длинами волн в области 200 нм (1) и 220 нм (2), а в щелочной среде – в анионной форме и значения $\lambda_{max} \sim 240$ (1) и ~ 290 (2) нм. Продуктами электроразложения ХФ являются бензохинон (п.п.230-250 нм в H_2SO_4) и в небольших количествах уксусная и щавелевая кислота.

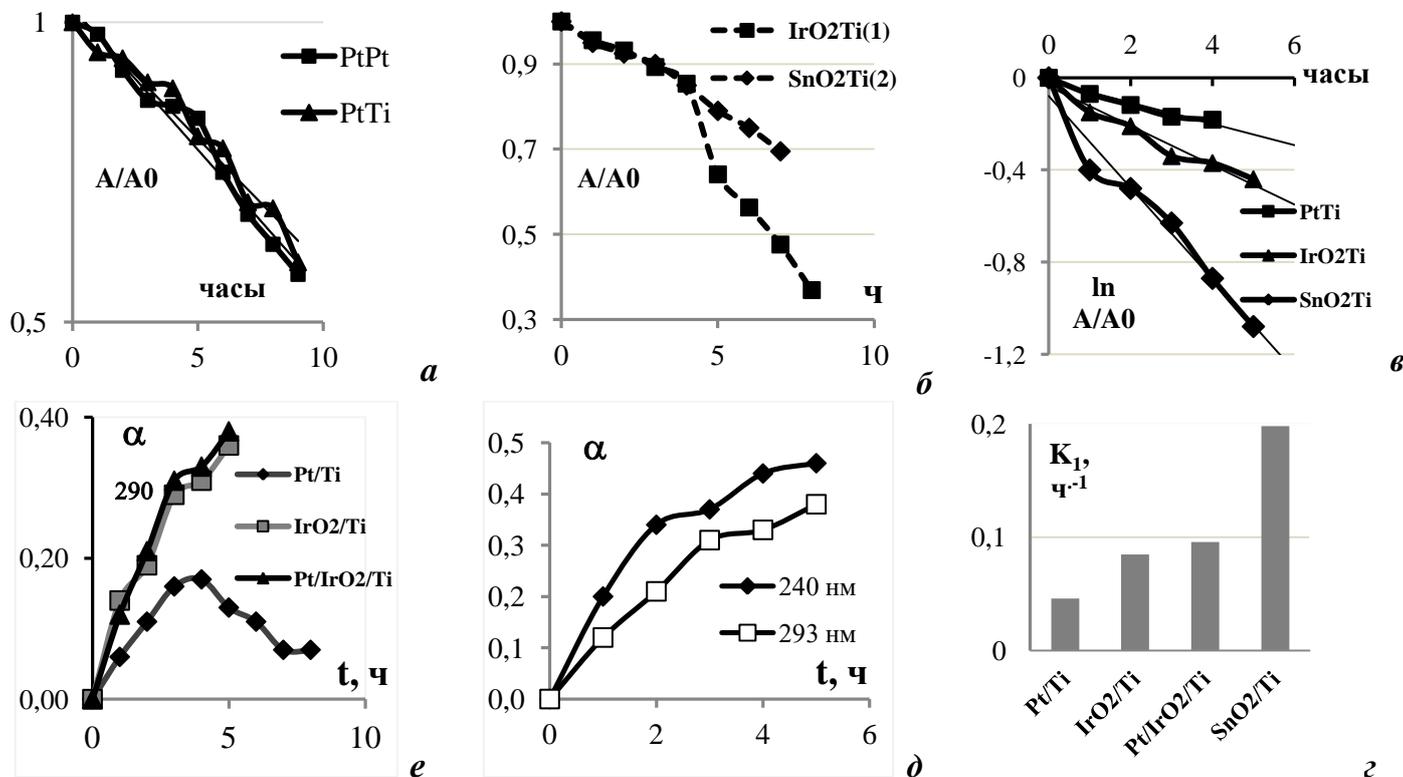


Рисунок 9 – Уменьшение интенсивности п.п. 200 нм при электролизе в кислой среде 2,4,6-ТХФ(а) и 2,4-ДХФ (б), 3-ХФ (п.п.293 нм) в щелочной среде (в) с ростом константы скорости K_1 , показанным гистограммой (г) и увеличение степени превращения 3-ХФ в ходе электролиза в $NaOH$ (д,е)

Константу скорости реакции псевдонулевого порядка K_0 рассчитывали по зависимости A/A_0-t , где A_0 амплитуда п.п. при $t=0$ (рис.9 а,б), а константу скорости псевдопервого порядка K_1 из полулогарифмических зависимостей (рис.9 в). Однозначный выбор между нулевым и первым порядком сделать трудно, скорее всего, как и в потенциодинамических опытах, порядок дробный. Значения K_0 (она же скорость реакции) и K_1 суммированы в табл.5. Константы и степени превращения вещества $\alpha = 1 - A/A_0$, определенные по двум п.п., различались, что видно из рис.9 д,е. Степень превращения 3ХФ, рассчитанная по полосе 240 нм, одинаковая для всех катализаторов, тогда как п.п. 293 нм «чувствует» природу катализатора (е). Длинноволновая полоса связана с электронным переходом из основного состояния S_0 в состояние $S_2(\pi\sigma^*)$, которое частично локализовано на связи C–Cl, и поэтому п.п. 293 нм чувствительна к гетерогенному процессу окисления. Активность анодов с оксидом иридия выше активности Pt/Ti, последний теряет свою активность уже после 4-х часов, а анод с оксидом иридия не дезактивируется. Для ряда систем при длительности электролиза выше 4 ч наблюдались изломы на кинетических зависимостях, свидетельствующие о двух периодах (а и б) процесса. В случае Pt/Ti, Pt/SnO₂/Ti наблюдалась дезактивация электрода (уменьшение K), однако у образца IrO₂/Ti она растёт в ходе электролиза (рис.9б). Значения K_1 окисления 3-ХФ увеличиваются в ряду PtTi < IrO₂Ti < PtIrO₂Ti < PtSnO₂Ti, что видно из гистограммы и данных табл.5.

Таблица 5. Кинетические параметры электролиза (степень превращения и константы скорости), рассчитанные по двум полосам поглощения хлорфенолов

№	Анод	Вещество	П.п. , нм		$\alpha_{2ч}$,%		n = 0		n = 1	
			1	2	1	2	K_0 (1)	K_0 (2)	K_1 (1)	K_1 (2)
Кислая среда										
1	Pt/Pt	2,4,6-ТХФ	205	227	8	19	0,047	0,047	0,06	0,06
2	Pt /Ti	4-ХФ	198	225	11	23	0,052	0,081	0,069	0,102
3	Pt /Ti	2,4,6- ТХФ	210		4		0,042		0,046	
4	Ce,Pt /Ti	3-ХФ	200	218	6	27	0,042	0,052	0,053	0,079
5	SnO ₂ / Ti	2,4- ДХФ	200	218	8	34	0,042	0,077	0,050	0,105
6	IrO ₂ / Ti	2,4- ДХФ	200	225	7	25	^a 0,035 ^б 0,113	0,070	^a 0,038 ^б 0,197	0,011
7	Pt/SnO ₂ /Ti	4-ХФ	198	228	7	35	0,015	0,10	0,016	0,131
Щелочная среда										
8	Pt / Ti	3-ХФ	240	293	26	11	^a 0,097 ^б 0,022	^a 0,041	^a 0,127 ^б 0,033	^a 0,046
9	Ce,Pt /Ti	3-ХФ	243	292	20	40	0,080	0,071	0,105	0,085
10	IrO ₂ / Ti	3-ХФ	240	293	33	19	0,087	0,068	0,12	0,085
11	Pt/IrO ₂ /Ti	3-ХФ	240	293	34	21	0,075	0,069	0,096	0,120
12	SnO ₂ / Ti	4-ХФ	225	250	40	50	0,058	0,085	0,082	0,150
13	Pt/SnO ₂ /Ti	4-ХФ	243	278	20	-	0,094	-	0,117	-

Представляется интересным параллельно с процессом длительного электролиза для тех же растворов и анодов получить $I-E$ зависимости реакционной смеси после гальваностатического эксперимента. Для этого рабочий электрод и раствор после электролиза из 2-х электродной ячейки переносили в 3-х электродную ячейку. Используя константы скорости электроокисления дробного порядка (см. табл.3.5), рассчитанные из данных потенциодинамических опытов, можно рассчитать концентрацию C вещества, непрореагировавшего через 1, 2 ч и т.д электролиза. Для

окисления 2,4-дихлорфенола были получены близкие значения глубины превращения (41 и 46%) с данными спектроскопии. Для 4-хлорфенола расхождения в ~2,5 раза (в комбинации α^* выше).

Таблица 6. Токи окисления $I-E$ кривых (I_{ox} , mA) и рассчитанные по ним концентрации ХФ (C, mM) с учетом констант $K^{1/2}$ (mA/M^{1/2}) и степени превращения α^* в %

Анод	Pt(15%)/Ti						Pt(38%)/Ti					
	4-хлорфенол $K^{1/2} = 292$			2,4-дихлорфенол $K^{1/2} = 299$			4-хлорфенол $K^{1/2} = 298$			2,4-дихлорфенол $K^{1/2} = 368$		
Время электролиза	I_{ox}	C	α^*	I_{ox}	C	α^*	I_{ox}	C	α^*	I_{ox}	C	α^*
без	4.4	0.23	0	1.9	0.04	0	3.6	0.15	0	8.5	0.5	0
1 ч	3.2	0.12	47	-	-	-	3.5	0.14	5	-	-	-
2 ч	2.7	0.08	62	1.4	0.02	46	3.2	0.12	21	6.5	0.3	41

Учитывая сложные процедуры с аналитическим применением УФС, ИКС или хроматографии для анализа электролиза в гальваностатическом режиме, можно рекомендовать данный прием кинетического контроля с использованием двух электрохимических методик.

Раздел 3.3 посвящен изучению методом СЭМ морфологии, состава поверхностного слоя анодов (РФС и РФЭС) и состава реакционной среды (анализ методом ИК-спектроскопии и ГХ после экстракции органической фазы четыреххлористым углеродом).

Данные метода РФЭС (рис.10) показывают, что на поверхности Pt/Ti электрокатализаторов платина присутствует в разных зарядовых состояниях.

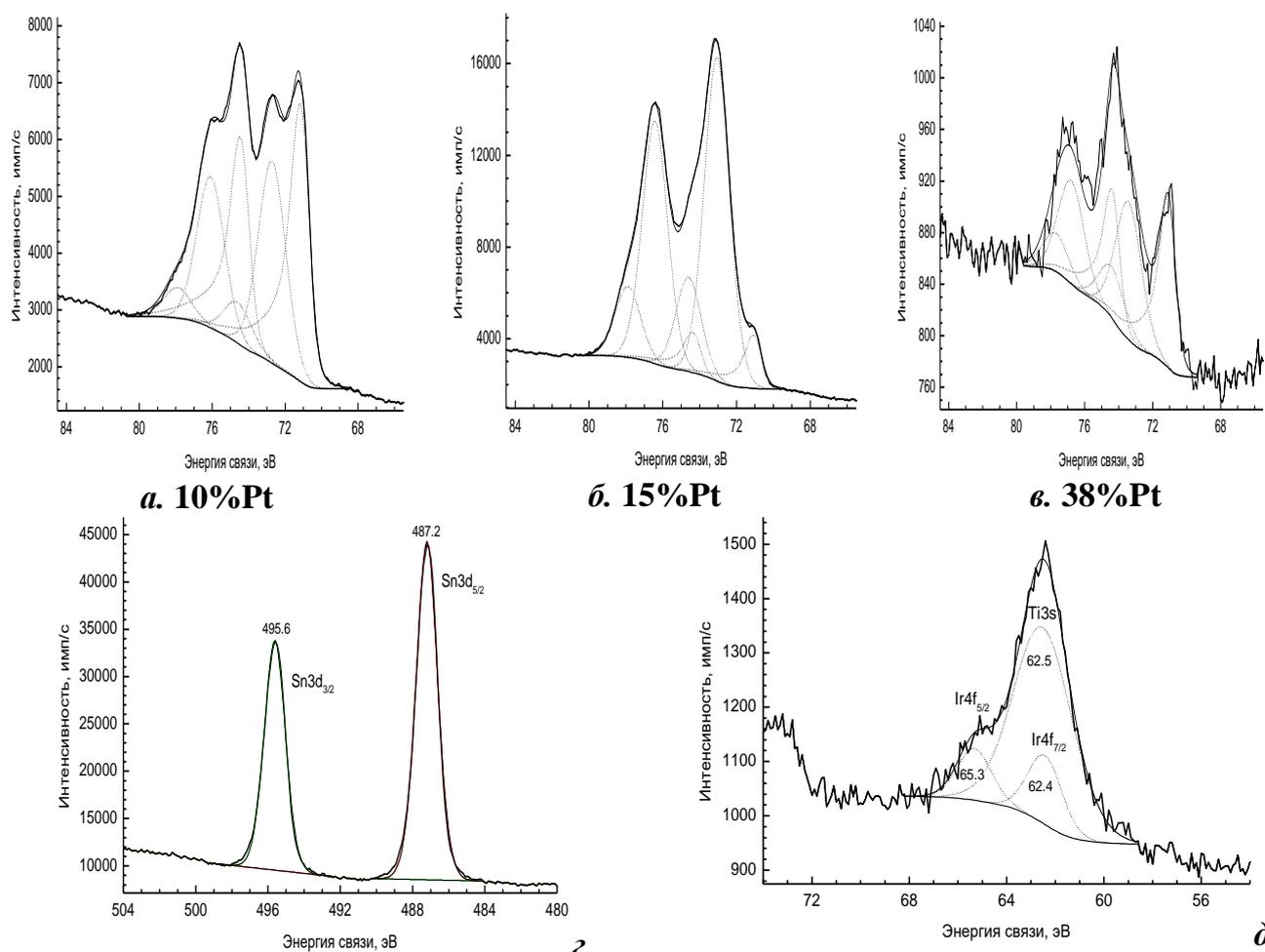


Рисунок 10 – РФЭС-спектры Pt4f- электронов анода Pt/Ti (a-в), Sn3d анода SnO₂/Ti (z) и Ti3s и Ir4f анода IrO₂/Ti (d) после электрокатализа

Спектры Pt4f (рис.9 а-в) были разложены на компоненты для заряженных форм платины Pt⁺², Pt⁺⁴ и металлической платины Pt⁰, и для них были рассчитаны доли β%. Значения энергии связи и β приводятся в табл. 7. Во всех образцах преобладают формы Pt⁰ и Pt⁺². Формы Pt⁺⁴ меньше всего у образца 1. У образца 2 наибольшая доля Pt⁺² и очень высокая доля ионных форм платины (Pt⁺² и Pt⁺⁴ суммарно 90%). Наибольшее значение скорости окисления 2,4-ДХФ в H₂SO₄ мы видим у образцов 1 и 4 с соотношением Pt⁰/Pt⁺² ~ 1. Образец 2 с низким относительным содержанием формы Pt⁰ показывает и снижение скорости окисления в 2 раза против анодов 1 и 4. Олово и иридий находятся только в формах Sn⁺⁴ и Ir⁺³ (Ir⁺⁴?). В образце с иридием в РФЭ спектре больший вклад в интенсивность дает линия Ti3s, которая накладывается на линию Ir.

Таблица 7. Доли разных форм платины β % на поверхности анодов Pt/Ti, скорость и константа скорости K 1/2 и предфактор окисления 2,4-ДХФ в скобках

Степень окисления платины	образец 1 - Pt 10%			образец 2 - Pt 15%			образец 4 - Pt 38%		
	E _{связи} , эВ		β %	E _{связи} , эВ		β %	E _{связи} , эВ		β %
	Pt4f _{7/2}	Pt4f _{5/2}		Pt4f _{7/2}	Pt4f _{5/2}		Pt4f _{7/2}	Pt4f _{5/2}	
Pt ⁰	71.1	74.4	51	71.0	74.3	10	71.0	74.3	43
Pt ⁺²	72.7	76.1	41	73.1	76.4	70	73.4	76.8	42
Pt ⁺⁴	74.6	77.9	8	74.6	77.9	20	74.4	77.7	15
W _{ох} , моль/(л·с)	6,7 × 10 ⁻⁸			3,5 × 10 ⁻⁸			6,2 × 10 ⁻⁸		
K 1/2 (I _{0ox})	293			299 (40)			368 (602)		

Анализ методом РФЭС показал (табл.8), что после длительного электролиза в поверхностном слое анода толщиной 0,5 нм очень много углерода, мало платины и титана, также присутствуют хлор и сера из электролита H₂SO₄. У образца 1 наименьшее содержание углерода и наибольшее содержание хлора, серы и платины. Много хлора и на поверхности оксидного анода.

Таблица 8. Относительные концентрации элементов (% ат.) на поверхности после электролиза

№	Образец	O	C	N	Cl	S	Si	Pt	Ti	M
1	Pt 10%	13.8	79.4	3.2	0.2	1.5	0.8	1.1	-	
2	Pt 15%	27.6	56.9	7.7	1.6	3.1	0.2	2.5	0.2	
3	Pt 38%	18.2	75.2	3.7	0.4	0.9	1.0	<0.1	0.4	
4	IrO ₂ /Ti	20.6	66.9	3.4	6.2	0.3	1.0	-	1.6	< 0,2 Ir
5	SnO ₂ /Ti	30.4	55.6	6.2	0.7	0.4	1.1	-	3.0	2.6 Sn

По результатам работы можно сделать следующее общее заключение.

Проведено систематическое исследование электрокаталитической активности (ЭКА) анодов с Ti токопроводящей подложкой без Pt и с Pt для окисления в кислых и щелочных водных растворах фенола и хлорфенолов ряда 3-ХФ, 4-ХФ, 2,4-ДХФ, 2,4,6-ТХФ в потенциодинамическом (ЦВА) и гальваностатическом режимах. Низкую способность к электроокислению у 2,4,6-трихлорфенола можно объяснить пониженным дипольным моментом и наибольшей электрофильностью молекулы по сравнению с другими веществами. У молекул 2,4,6-ТХФ отсутствует способность к ассоциации.

Проанализировано влияние на ЭКА таких факторов как состав анода, скорость развертки потенциала, концентрация субстрата и температура. Введение церия и сурьмы изменяет активность платины с промотирующим эффектом. Установлено, что в потенциодинамическом режиме окисления всех веществ на всех исследованных нами анодах выполняется дробный (n= 1/2) кинетиче-

ский порядок, что объяснено адсорбцией субстрата в виде ассоциата – димера или тримера. Определение кажущейся энергии активации электроокисления показало, что её значение близко к энергии водородной связи в ассоциатах, и оно мало зависит от состава поверхности Ti-анода. Введение IrO₂ в состав платинированного Ti анода позволило получить увеличенную в ~2 раза рабочую поверхность электрода с коэффициентами шероховатости F=30 у Pt/Ti и F=53 у Pt/IrO₂/Ti. Рост общей поверхности анода привёл к увеличению скорости и константы скорости окисления в щелочном растворе, а также степени его превращения в гальваностатическом электролизе на примере 3-хлорфенола. В гальваностатическом режиме электродеградация хлорорганических субстратов в начальный период протекает, как правило, по псевдонулевому и/или псевдопервому порядку. Для спектрального контроля за электролизом по интенсивности п.п. молекулярной (кислая) и анионной (щелочная среда) форм субстрата целесообразно использовать длинноволновую полосу поглощения - п.п.293 нм – более «чувствительную» к наличию в субстрате атома хлора. Это позволяет выявить роль состава анода в условиях возможного отравления поверхности хлором. После введения церия и оксида иридия константы скорости гальваностатического окисления 3-ХФ, рассчитанные по п.п. 293 нм, возросли в 2 раза по сравнению с Pt/Ti.

ВЫВОДЫ

1. Можно заменить Pt/Pt на Pt/Ti, а Pt/Ti на SnO₂, IrO₂/Ti без снижения активности анода. Рост активности SnO₂/Pt, IrO₂/Ti по сравнению с Pt/Ti связан с увеличением рабочей поверхности анода после нанесения слоя оксида.
2. Наибольшая скорость (ток) окисления хлорорганического вещества на аноде Pt (15%)/Ti, для которого методом РФЭС установлено равное содержание на поверхности восстановленной и окисленной формы платины, т.е. Pt⁰/Pt²⁺ = 1. Введение церия увеличивает электрокаталитическую активность Pt/Ti, особенно в окислении трудно превращаемого 2,4,6-ТХФ.
3. Установлено, что в потенциодинамическом режиме (ЦВА) имеет место дробный ($n = 1/2$) кинетический порядок электроокисления для всех субстратов и анодов, что объяснено присутствием на поверхности адсорбированных ассоциатов (димеров), диссоциация которых лимитирует процесс окисления. Получены значения константы скорости дробного порядка $K_{1/2}$, и установлен ряд активности субстратов *фенол* < 3-ХФ < 4-ХФ < 2,4-ДХФ > 2,4,6-ТХФ. Низкая способность 2,4,6-ТХФ к окислению связана с его высокой электрофильностью и отсутствием способности к ассоциации, что усиливает хемосорбцию данного вещества.
4. Эффективная (опытная) энергия активации окисления E_a для платинированных электродов в кислой среде в 1,5–3 раза ниже, чем в щелочной среде. Значения E_a от состава Ti анода и субстрата зависят мало, но у анодов без Pt они выше в 1,5-2 раза.
5. Для 14 систем исследовано гальваностатическое окисление с кинетическим контролем превращения вещества по УФ-спектрам поглощения. Определено, что электродеградация вещества протекает по псевдонулевому и/или псевдопервому порядку (вероятнее $0 < n < 1$). Показано, что для выявления роли природы анода и строения субстрата целесообразно использовать не одну, а две полосы поглощения окисляемого вещества. Чувствительная к связи C–Cl длинноволновая полоса показывает рост константы скорости электролиза в ряду Pt/Ti → IrO₂/Ti → Pt/IrO₂/Ti в случае щелочного раствора 3-хлорфенола.
6. Предложено комбинированное использование гальваностатического и потенциодинамического методов в анодном окислении хлорфенолов для определения глубины превращения вещества-поллютанта при электролизе.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

Статьи в журналах, которые включены в Перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК при Министерстве образования и науки Российской Федерации:

1. Салех Мохаммед Мокбель. Окисление фенола и хлорфенолов на платинированных титановых анодах в кислой среде / Мохаммед Мокбель Салех, Е.Н. Колосов, И.И. Михаленко // Журнал физической химии. –2016. – Т.90.– №6, С. 960–963.
Saleh Mohammed Mokbel Oxidation of Phenol and Chlorophenols on Platinized Titanium Anodes in an Acidic Medium / Mohammed Mokbel Saleh, E. N. Kolosov and I. I. Mikhaleenko // Russian Journal of Physical Chemistry A.– 2016, Vol. 90 (6). P.1289-1292.
2. Салех М.М. Кинетика окисления фенола и 3-хлорфенола в водных растворах на Ti анодах с Pt, CePе, SbPt покрытиями / М.М.Салех, Д.А.Заев, И.И.Михаленко // Успехи современного естествознания. –2017. – №5, С.19–22.

Публикации в других научных изданиях:

3. Салех М. Мокбель. Электрохимическое окисление 4- и 2,4-хлорфенолов на анодах SnO₂, IrO₂/Ti / Салех М. Мокбель, Е.Н. Колосов, И.И. Михаленко // Вестник Московского городского педагогического университета. Серия «Естественные науки». – 2016. – вып.4 (24), С.60-72.
4. Салех Мохаммед Мокбель. Электрохимическое окисление 2,4,6-трихлорфенола в растворе серной кислоты на платинированных Pt и Ti анодах / Салех Мохаммед Мокбель, И.И. Михаленко // Сборник Межд. научной конференции «Наука молодых», Москва, 2015, С.231-239 (РИНЦ).
5. Мокбель Салех Мохаммед, Колосов Е.Н., Михаленко И.И. Анализ состава Pt/Ti электрокатализаторов методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии // Химия и химическая технология в XXI веке: XVI Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых (Томск, 25-29 мая 2015). Материалы конференции, Томск, ТПУ, 2015 – Т. 1, С.156–158.
6. Салех М.М. Электрокаталитическое окисление 4-хлорфенола на титане, модифицированном оксидом иридия / М.М. Салех, Е.Н. Колосов, И.И. Михаленко // Актуальные проблемы химии и биотехнологии : мат-лы I Всерос. науч.-практ. конф., посвящ. 85-летию ИРНИТУ (28-29 апреля 2015г.). – Иркутск: Изд. ИРНИТУ, 2015. – С. 3-5.
7. Салех Мохаммед Мокбель. Окисление 3-хлорфенола на Ti-электродах, содержащих платину и оксид иридия / Салех Мохаммед Мокбель, И.И. Михаленко // Актуальные проблемы химии и биотехнологии : мат-лы II Всерос. науч.-практ.конф. с межд. участием, посв. 90-летию проф. В.В.Тугуриной (Иркутск, 27-28 апреля 2016 г.). – Иркутск : Изд-во ИРНИТУ, 2016. – С. 5-9.
8. Салех М.М. Окисление 3-хлорфенола на Pt/Ti, IrO₂/Ti, Pt/IrO₂/Ti в среде NaOH / М.М. Салех, Е.Н. Колосов, И.И. Михаленко // Успехи синтеза и комплексообразования: материалы I Всероссийской молодёжной школы-конференции (Москва, 25-28 апреля 2016). – Москва: Изд. РУДН, 2016. – С.299.
9. Салех М.М. Электрохимические превращения хлорфенолов на платинированных и оксидных анодах в кислых и щелочных водных растворах./ М.М.Салех Е.Н.Колосов. Материалы XXXII заочной научно-практической конференции ”Научная дискуссия: инновации в современном мире“ М., Internauka.org.– 2015.–№ 2(6), С.36-45 (РИНЦ).
10. Салех Мохаммед Мокбель. Окисление фенола и хлорфенолов на платинированных титановых и оксидных электрокатализаторах / Салех Мохаммед Мокбель, М.О. Осипова, Д.В.Ф. Гутьеррес, Е.Н.Колосов // Успехи синтеза и комплексообразования. Тезисы докладов 2^й Всерос.науч. конф. с межд.участием. М.,РУДН.–2012. – С.152.
11. Салех М.М. Анодное окисление 4-хлорфенола на оксидных электродах SnO₂/Ti и IrO₂/Ti / М.М.Салех, Е.Н.Колосов // Успехи синтеза и комплексообразования. Тезисы 3^й Всероссийской науч.конф.с межд.участием. М.Изд.РУДН. – 2014. – С.214.
12. Салех М.М. Деструкция хлорфенолов на оксидных и платинированных электродах // М.М. Салех, Е.Н.Колосов. Тез.докл. 3^й Всерос. науч. конф. с межд.участием “Успехи синтеза и комплексообразования“ М.Изд.РУДН. – 2014. – С.180.
13. Салех М.М. Различия в путях окисления 3-хлорфенола, 4-хлорфенола, 2,4-дихлорфенола на электродах разного состава Pt/Ti, SnO₂/Ti, IrO₂/Ti / М.М.Салех, Е.Н.Колосов, И.И.Михаленко // Научный альманах.–2015, Т.8 (10), С. 1031-1036 (РИНЦ).

14. Saleh Mohamed Mokbel. Electro and Photo Degradation of Chlorophenols and Dyes in aqueous solutions with IrO₂, TiO₂ thin films on Electro and Photo Degradation of Chlorophenols and Dyes in aqueous solutions with IrO₂, TiO₂ thin films on Ti foil / D.A.Zaev, Saleh Mohammed Mokbel, N.S.Trofimov, I.I. Mikhalenko // Proceedings of the 11th European Conference on Innovations in Technical and Natural Sciences. «East West» Association for Advanced Studies and Higher Education GmbH. Vienna. 2016. P.77-81.
15. Saleh M.M. Dimers intermediates in chlorophenols oxidation over Ti supported electrocatalysts / M.M. Saleh, D.A. Zaev, I.I.Mikhalenko // X International Conference “Mechanisms of Catalytic Reactions” (Kaliningrad, Russia) on 2-6 Oct, 2016.P.87.
16. Салех М.М. Электроокисление фенола и хлорфенолов на анодах Pt/Pt и Pt/Ti с участием ассоциированных молекул / Д.А.Заев, М.М.Салех, И.И.Михаленко // Всероссийская научная конф. «Актуальные вопросы адсорбции и катализа», Иваново-Плес, 27 июня-3 июля, 2016. Сборник трудов конференции. ИГХТУ. 2016. С.340-344.
17. Салех М.М. Влияние концентрации субстрата на десорбцию водорода и кислорода при электроокислении хлорфенолов на Pt / М.М. Салех, Д.А. Заев, И.И. Михаленко // III Всероссийская конференция с межд. участием «Актуальные проблемы адсорбции» (к 115-летию академика М.М.Дубинина), 17-21 октября 2016 г. Москва-Клязьма. Тезисы докладов, С.259-260.
18. Салех М.М. / Электроокисление 4-хлорфенола на анодах Pt/Ti и Pt/SnO₂/Ti в кислой среде // М.Салех Мокбель, Е.Н.Колосов, И.И.Михаленко // в сб. «Новейшие концепции фундаментальных и прикладных научных исследований: опыт, традиции, стратегия развития», 2-3 октября, 2015 г., С.-Петербург, Изд.»КультИнформПресс», 2015.–155с.
19. Салех М.М. / Димеризованные формы поллютантов, как участники окисления хлорфенолов на титановых электрокатализаторах в водной среде // Д.А.Заев, М.М. Салех, И.И.Михаленко // Специализированная Выставка «Мир биотехнологий-2017 и IX Межд. конгресс «Биотехнологии: состояние и перспективы развития», 20-22 февраля, Москва, 2017 г.

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю д. х. н., профессору И.И. Михаленко, а также к.х.н., доценту Е.Н.Колосову, с которым была выполнена экспериментальная часть работы. Автор благодарит коллег, оказавших помощь в проведении исследований – к.х.н. К.И. Маслакова (ЦКП МГУ) и к.х.н. Е.Б.Маркову (ЦКП ФХИ РУДН), а также бакалавра химии Д.А.Заева за выполненные квантово-химические расчеты.