

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
Российский университет дружбы народов (РУДН)  
Факультет физико-математических и естественных наук

На правах рукописи

**Салех Мохаммед Мокбель Салех**  
**(Йемен)**

**Электрохимическое окисление хлорфенолов на платинированных  
и оксидных титановых анодах в кислой и щелочной среде**

02.00.04 – физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:  
профессор, доктор химических наук,  
профессор **Михаленко Ирина Ивановна**

**Москва–2016 г.**

## Содержание

	<i>стр.</i>
<b>Введение</b> .....	<b>4</b>
<b><u>Раздел 1. Литературный обзор</u></b> .....	<b>9</b>
<b>1.1. Фенол и хлорфенолы как загрязнители окружающей среды</b> .....	<b>9</b>
1.1.1. Методы очистки сточной воды .....	11
1.1.2. Комбинированные окислительные системы .....	14
1.1.3. Электрохимическая деградация гербицидов. Анодное окисление .....	16
<b>1.2. Электроды для электроокисления органических веществ</b> .....	<b>23</b>
1.2.1. Платиносодержащие электроды .....	23
1.2.2. Оксидсодержащие электроды .....	27
<i>Заключение по разделу 1</i> .....	34
<b><u>Раздел 2. Экспериментальная часть</u></b> .....	<b>36</b>
<b>2.1. Материалы и реагенты. Подготовка посуды. Оборудование</b> .....	37
<b>2.2. Приготовление и подготовка к работе электродов</b> .....	37
2.2.1. Нанесение платины .....	37
2.2.2. Нанесение оксидов .....	39
<b>2.3. Методика получения и обработки потенциодинамических кривых.</b>	
<b>Определение фактора шероховатости поверхности анода</b> .....	<b>39</b>
2.3.1. Метод циклической вольтамперометрии (ЦВА) .....	39
2.3.2. Определение истинной поверхности электрода .....	44
<b>2.4. Условия проведения электролиза водных растворов хлорфенолов с регистрацией УФ-спектров поглощения</b> .....	<b>49</b>
<b>2.5. Физико-химические методы исследования</b> .....	<b>50</b>
<b><u>Раздел 3. Обсуждение результатов</u></b> .....	<b>54</b>
<b>3.1. Изучения окисления фенола и хлорфенолов в потенцио-</b>	
	<b>54</b>

<b>динамическом режиме</b> .....	54
3.1.1. Платинированные аноды Pt/Pt, Pt/Ti, Ce(Sb)Pt/Ti .....	54
• <i>I–E</i> кривые окисления хлорфенолов в кислой и щелочной среде .....	57
• Влияние начальной концентрации вещества на ток окисления .....	
• Влияние начальной концентрации вещества на общие количества окисленного вещества, адсорбированных/десорбированных Н и О .....	60
• Влияние температуры на скорость окисления хлорфенолов .....	63
3.1.2. Оксид-титановые аноды Ох/Ti и Pt/Ох/Ti, где Ох = SnO <sub>2</sub> , PbO <sub>2</sub> , IrO <sub>2</sub> .....	68
3.1.3. Ассоциаты хлорфенолов. Квантово-химические расчеты .....	70
<i>Заключение по разделу 3.1</i> .....	
<b>3.2. Гальваностатическое окисление хлорфенолов с кинетическим контролем процесса методом УФ спектроскопии</b> .....	72
3.2.1. УФ-спектры поглощения реакционных растворов после электроокисления хлорфенолов .....	73
после электроокисления хлорфенолов .....	74
3.2.2. Кинетические характеристики гальваностатического электролиза ...	
3.2.3. Комбинирование потенциодинамического и потенциостатического методов при электролизе 4-хлорфенола и 2,4-дихлорфенола .....	78
методов при электролизе 4-хлорфенола и 2,4-дихлорфенола .....	79
<i>Заключение по разделу 3.2</i> .....	
<b>3.3. Результаты исследования состава электродов и реакционной среды физико-химическими методами (СЭМ, РФС, РФЭС, ИКС, ГХ)</b> .....	81
физико-химическими методами (СЭМ, РФС, РФЭС, ИКС, ГХ) .....	88
<b>Иллюстративный материал (графики) к разделу 3</b> .....	125
<i>Общее заключение</i> .....	127
<b>ВЫВОДЫ</b> .....	128
<b>Список литературы</b> .....	144
<b>Приложение</b> .....	150
<i>Благодарности</i> .....	

## Введение

В последние десятилетия все большее внимание уделяется развитию методов очистки промышленных и бытовых сточных вод от органических загрязнителей (экотоксикантов). Органические 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 [1-2]. Уникальные химические структуры пестицидов, являющихся ароматическими хлорорганическими соединениями, не поддаются обычным процессам химического и биологического разложения. Очистка воды от токсичных и канцерогенных хлорированных фенолов остается очень важной экологической задачей, прежде всего для стран Азии и Южной Америки, поэтому последние 15 лет этой проблемой активно занимаются исследователи Китая, Турции, Бразилии, Кипра и других сельхозпроизводящих стран [3-8]. Высокая устойчивость хлорорганических соединений к физическим, химическим и биологическим воздействиям определяет опасное влияние на живые организмы, включая человека. В условиях медленной биологической деградации такие вещества накапливаются в почве, нарушая биоценоз и ухудшая качество природной воды, поэтому хлорорганические вещества называют стойкими органическими загрязнителями (СОЗ). Стокгольмская Конвенция 2009 г. требует полного уничтожения двенадцати СОЗ, в число которых входят и хлорсодержащие ароматические соединения.

Хлорфенолы общей формулы  $\text{HO-C}_6\text{H}_{5-n}\text{Cl}_n$ , где  $n=1-5$ , отличаются высокой устойчивостью к биодegradации и токсичностью к микроорганизмам, что затрудняет применение микробиологических технологий для их нейтрализации. Присутствие хлорфенолов в водной среде способствует также образованию диоксинов. Низкое значение ПДК хлорфенолов (до 0,1 мкг/л в воде) затрудняет их количественное определение в воде бытового использования.

Химические методы очистки позволяют частично или полностью разлагать вредные хлорорганические вещества или переводить их в формы, способные к

дальнейшей биодegradации. Направленное удаление атомов хлора позволяет уменьшает токсичность хлорсодержащих органических соединений. Соединения, не содержащие хлор, легче подвергаются дальнейшей биологической деструкции.

Предложено много различных методов для удаления и деструкции хлорорганических соединений и их метаболитов из водных сред, в том числе методы биохимической, адсорбционной и химической очистки, начиная с использования системы Фентона [9-14]. Однако, большое внимание уделяется разрушению ядов и биоустойчивых органических соединений в воде с помощью электрохимических методов [15-18], среди которых относительно недорогим и экологически чистым является анодное окисление.

Набор электродов для окисления органических загрязнителей достаточно широк, однако задача поиска состава новых катализаторов окисления хлорфенолов, обладающих высокой активностью, стабильностью в работе и дешевизной, продолжает оставаться актуальной. Оптимизация условий анодного окисления для получения высокой скорости электроокисления базируется на выборе фонового раствора (кислота или щелочь), материала анода и методики его приготовления, а также анализе концентрационных и температурных зависимостей тока окисления.

Ранее на кафедре физической и коллоидной химии исследовалось электрохимическое превращение 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты и её натриевой соли на платиносодержащих анодах с оксидом олова [19-20]. Методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) были определены характеристики электродов Pt/Ti, Pt(Pb)/Ti, Pt(Pb)/Pt и SnO<sub>2</sub>/Ti, измерены стационарные электродные потенциалы в кислых водных растворах 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты и ее натриевой соли, найдены кинетические параметры электроокисления. По УФ-спектрам водных растворов гербицидов после электролиза установлено образование промежуточных нестойких продуктов, предположительно дихлорфенолов, подтвержденное газохроматографическим анализом. Впервые были получены высокие скорости электроокисления веществ на анодах без платины SnO<sub>2</sub>/Ti, SnO<sub>2</sub>(Bi)/Ti, SnO<sub>2</sub>(Sb)/Ti.

Настоящая работа продолжает эти исследования.

В диссертации проведено изучение электрохимического окисления фенола и его хлорпроизводных – 3-хлорфенола, 4-хлорфенола, 2,4-дихлорфенола и 2,4,6-трихлорфенола на анодах Pt/Pt и Pt/Ti, Pt/Ti с добавками церия и сурьмы, а также анодах SnO<sub>2</sub>/Ti, PbO<sub>2</sub>/Ti и IrO<sub>2</sub>/Ti без платинирования с платированием. В диссертационной работе были приготовлены и охарактеризованы электроды с титановой подложкой и проведено сравнение скоростей окисления хлорфенолов на электрокатализаторах Pt/Pt (образец сравнения), Pt/Ti (образец сравнения), Pt(Ce,Sb)/Ti, IrO<sub>2</sub>/Ti, SnO<sub>2</sub>/Ti, PbO<sub>2</sub>/Ti, Pt/SnO<sub>2</sub>/Ti, Pt/PbO<sub>2</sub>/Ti, Pt/IrO<sub>2</sub>/Ti. Получены константы скорости электроокисления указанных веществ в потенциодинамическом и гальваностатическом режимах. Определено влияние строения окисляемого субстрата, вводимых модификаторов (серий и сурьма), замены платины на оксиды олова и иридия и платинирования оксидного Ti-анода на характеристики окисления.

Актуальность темы связана с поиском эффективных условий проведения анодного окисления хлорфенолов в кислой и щелочной водной среде на электрокатализаторах, содержащих и не содержащих платину.

**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 титановые аноды Pt/Ti, Oх/Ti, Pt/Oх/Ti для окисления хлорфенолов, исследовать текстуру и состав их поверхности методами СЭМ, РФС и РФЭС.
2. Изучить кинетику анодного окисления фенола, 3-хлорфенола, 4-хлорфенола, 2,4-дихлорфенола и 2,4,6-трихлорфенола в кислой и щелочной среде в потенциодинамическом и гальваностатическом (электролиз) режимах с использованием УФ-спектроскопии для контроля состава смеси.
3. Сравнить поведение платиносодержащих и оксидных титановых катализаторов в разных средах и в условиях варьирования концентрации окисляемого вещества и температуры в интервале 17-55<sup>0</sup>С.

4. Сделать рекомендации по выбору наиболее оптимального состава анода и условий окисления хлорсодержащих фенолов с применением электрохимического, спектрофотометрического и других методов исследования анодного процесса.

#### **Научная новизна работы**

1. Изучено влияние содержания платины и добавок к ней церия и сурьмы в анодах Pt/Ti, а также состава оксидных Ti-анодов с SnO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub> без и с Pt на скорость и константу скорости, а также эффективную энергию активации процесса электроокисления фенола и хлорфенолов в различных условиях (варьирование концентрации, температуры, кислая или щелочная среда).
2. Впервые нелинейные концентрационные зависимости скорости электрохимического окисления фенола и хлорфенолов проанализированы с учетом участия в нем ассоциатов молекул субстрата – димеров и тримеров, структуры которых оптимизированы квантово-химическими расчетами.
3. Показано, что более высокая активность анодов Pt/Ti с разным содержанием нанесенной платины наблюдается при одинаковом количестве на поверхности окисленной и восстановленной формы платины  $Pt^{+2}/Pt^0=1$  и доли  $Pt^{+4}$  менее 15%.

#### **Практическая значимость работы**

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 (ХФ) в условиях циклирования и в гальваностатическом режиме.
2. Показано, что по окислительной активности в водных кислых и щелочных растворах фенола и хлорфенолов оксид-Ti-аноды не хуже анодов Pt/Pt и Pt/Ti.
3. Полученные данные об активности ассоциатов окисляемых фенольных соединений на металлических и металлоксидных Ti-анодах позволят разработать новый подход в создании высокоэффективных электрокаталитических систем с заданными свойствами 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 = SnO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub>) 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 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 псевдопервому порядку. Для определения кинетических параметров электролиза с использованием метода 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 имени профессора Л.П. Кулёва «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2015), Всероссийские конференции “Успехи синтеза и комплексообразования” (Москва, РУДН, 2012,2014,2016), Всероссийская научная конференция "Актуальные проблемы адсорбции и катализа" (Иваново-Плес, 2016), X International Conference “Mechanisms of Catalytic Reactions” (Kaliningrad-Svetlogorsk, Russia), 11<sup>th</sup> European Conference on Innovations in Technical and Natural Sciences «EastWest» Association (Vienna), Всероссийская конференция с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции» 18-21 октября 2016 (Москва-Клязьма).

**Публикации.** Материалы работы опубликованы в 19 работах, в том числе в 3 статьях в научных журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий ВАК и библиографические базы Web of Science 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.

## 1. Литературный обзор

### 1.1. Фенол и хлорфенолы как загрязнители окружающей среды

Фенол и его хлорпроизводные применяются в качестве основных или промежуточных продуктов на предприятиях органического синтеза, нефтехимии, деревообрабатывающей и фармацевтической промышленности. Применение коммерческих хлорфенолов (WHO, 1989), используемых в нашей работе, суммировано ниже.

*4-хлорфенол (4-ХФ)*                      *Синтез ХФ, красителей, фунгицидов и лекарственных средств.*

*2,4-дихлорфенол (2,4-ДХФ)*                      *Синтез гербицида 2,4-Д, производство антисептиков и других ХФ. Производство нитрофена, немацида, полиэфирных пленок, противомольная обработка, акарицид.*

*2,4,6-трихлорфенол (2,4,6-ТХФ)*                      *Предшественник полихлорированных ХФ, консервант древесины, кожи, текстиля, инсектицид.*

Хлорированные углеводороды и ароматические соединения (хлорфенолы, хлорсодержащие пестициды, полихлордифенилы и полихлордиоксины) являются наиболее опасными загрязнителями природных и питьевых вод, что знают даже школьники [21-24]. Хлорорганические соединения оказывают прямое токсичное действие на организм животных и людей, они обладают канцерогенной активностью и способны накапливаться в организме [25-28]. Загрязнения гербицидами природных вод происходит из-за их широкого использования в сельскохозяйственных и других отраслях хозяйства. Так как эти загрязнители устойчивы к биологическому распаду, то мощные методы окисления должны быть найдены для их удаления, чтобы избежать вредного воздействия на природу и здоровье людей.

Образование хлорфенолов из фенола может происходить при водоподготовке в результате взаимодействия хлорирующих агентов с присутствующими в воде фенолами и природными гумусовыми веществами [29].

Гербициды класса феноксикарбоновых кислот хлорфенола, 2,4-ДХФ, 3-ХФ и 4-ХФ известны уже много десятилетий. Их применение в сельском хозяйстве разрешено в большинстве стран мира. Простота производства хлорфенолов и низкая себестоимость, высокая эффективность и умеренная токсичность способствовали широкому распространению хлорфенолов в агрохимии, что вызывает необходимость контроля содержания гербицида в объектах окружающей среды [30].

### **Класс опасности и ПДК хлорфенолов [31,32]**

Токсичность фенолов и их производных для человека обусловлена в основном тем, что они способны образовывать комплексные соединения с гемоглобином крови. ПДК хлорфенолов зависит от числа и положения атомов хлора в ароматическом ядре. В питьевых водах концентрация хлорфенолов не должна превышать 1-5 мкг/дм<sup>3</sup>, а для водоемов, имеющих рыбохозяйственное значение на порядок ниже – 0,1-0,5 мкг/дм<sup>3</sup>, т.к. эти вещества накапливаются в рыбе [27]. Однако главная опасность состоит в том, что из хлорфенолов в результате конденсации могут образовывать хлорсодержащие дифенилы (бифенилы).

Ниже приводятся гигиенические нормативы по хлорфенолам и хлордифенилам для питьевой воды в соответствии с требованиями Госкомсанпиннадзором РФ [31].

Наименование вещества	Величина норматива – ПДК в мг/л	Показатель вредности	Класс опасности
Фенол	0,001	орг. зап.	4
Хлорфенол	0,001	орг. зап.	4
Дихлорфенол	0,002	орг. привк.	4
Трихлорфенол	0,004	орг. привк.	4
Монохлордифенил	0,001	с. - т.	2
Дихлордифенил	0,001	с. - т.	2
Трихлордифенил	0,001	с. - т.	1
Пентахлордифенил	0,001	с. - т.	1

**ПДК**– предельно-допустимые концентрации – максимальные концентрации, при которых вещества не оказывают прямого или опосредованного влияния на состояние здоровья человека (при воздействии на организм в течение всей жизни) и не ухудшают гигиенические условия водопотребления;

В третьей колонке таблицы указан лимитирующий признак вредности веществ, по которому установлен норматив: с.-т. – санитарно-токсикологический; орг. – органолептический с расшифровкой характера изменения органолептических свойств воды (зап. – изменяет запах воды; окр. – придает воде окраску; пен. – вызывает образование пены; пл. – образует пленку на поверхности воды; привк. – придает воде привкус; оп. – вызывает опалесценцию). В последней колонке указан класс опасности вещества: 1 класс – чрезвычайно опасные; 2 класс – высокоопасные; 3 класс – опасные; 4 класс – умеренно опасные.

Большой проблемой является точное определение в воде микроколичеств фенола и хлорфенолов. Используют экстракционно-фотометрические способы и хроматографический анализ [33-39]. Последний метод включает в себя процедуры экстракции (микроэкстракции) и химической модификации хлорфенолов для повышения точности анализа и определения сверхнизких концентраций вредного вещества. Использование хроматографических методов (ВЭЖХ, хромато-масс-спектрометрии) для определения фенолов в сточных водах с соответствующими пробоподготовками и в сочетании с электрохимическим детектированием дает хорошие результаты, которые представлены в статьях [40-41]. Летучие хлорорганические соединения являются наиболее токсичными, чем нелетучие. Эту группу фенолов можно удовлетворительно анализировать фотометрическим методом (определяется «фенольный индекс»), но он даёт суммарное содержание фенолов.

### **1.1.1. Методы очистки сточной воды**

Очистка бытовой сточной жидкости производится механическими, биологическими и химическими методами [42-45].

При механической очистке из сточной жидкости удаляют загрязнения, находящиеся в ней в нерастворенном и частично в коллоидном состоянии. Основную

массу загрязнений органического происхождения, находящихся во взвешенном состоянии, осаждают из сточной жидкости в отстойниках, которые по своей конструкции и по характеру движения в них сточной жидкости бывают горизонтальные, вертикальные и радиальные. Применяют и двухъярусные отстойники, являющиеся комбинацией горизонтального отстойника (верхняя часть) и камеры для сбрасывания осадка (нижняя часть). После сбрасывания осадок из септиков и двухъярусных отстойников подвергается обезвоживанию путем естественной сушки осадка на открытом воздухе на специальных площадках или искусственными методами: вакуум-фильтрацией, термической сушкой. После отделения воды (обезвоживания) осадок можно использовать как удобрение. Механический метод позволяет выделить из сточной жидкости до 60-80% нерастворенных загрязнений.

Производственные сточные воды очищают физико-химическими методами, из которых наиболее часто применяют нейтрализацию, экстракцию и эвапорацию. Органические примеси и химические загрязнения выносятся в водоёмы с неочищенными сточными водами населённых пунктов и промышленных предприятий. В итоге в водоёмах, особенно вблизи крупных населенных пунктов, природная вода содержит фенолы (до 2-7 ПДК), хлорорганические пестициды, аммонийный и нитритный азот (до 10-16 ПДК). Периодически появляющиеся аварийные ситуации приводят к значительному ухудшению качества воды природных источников и соответственно качества питьевой воды.

При биологической очистке из сточной жидкости удаляют наиболее мелкие взвешенные вещества, оставшиеся после механической очистки, и основную часть коллоидных и растворенных веществ. В результате аэробных биохимических процессов органическая часть минерализуется. В результате полной биологической очистки получается незагнивающая жидкость, содержащая растворенный кислород и нитраты. Биологическую очистку ведут в условиях либо близких к естественным, либо в искусственно созданных. В первом случае естественная биологическая очистка сточной жидкости происходит на полях орошения, полях фильтрации и в биологических прудах. Во втором случае искусственная биологическая очистка

производится на таких сооружениях, как биологические фильтры. Полученную сточную жидкость после ее обеззараживания хлорированием выпускают в водоем.

Хлорирование. Процесс бактерицидного воздействия хлора и его кислородсодержащих соединений состоит во взаимодействии с составными элементами клетки микроорганизма, в первую очередь с ферментами, что влияет на обмен веществ в клетке и отмиранию микроорганизмов. В практике переработки воды используют свободный хлор, соли хлорноватистой кислоты (гипохлориты) и диоксид хлора  $ClO_2$ . При растворении хлора в воде происходит гидролиз с образованием хлорноватистой и хлороводородной (соляной) кислот. По нормативам при обеззараживании воды свободным хлором время его контакта с водой должно составлять не менее 30 минут, связанным хлором - не менее 60 минут. Перед подачей воды в распределительную сеть проводится строгий контроль за содержанием остаточного хлора. При одновременном присутствии в воде свободного и связанного хлора их общая концентрация не должна превышать 1,2 мг/л.

Озонирование считается одним из наиболее значимых и высокоэффективных методов очистки воды. Озонирование можно применять как дополнительный способ очистки воды взамен классического хлорирования, в сочетании с хлором, перекисью водорода и иными окислителями, вместе с УФ-облучением, обработкой ультразвуком, фильтрацией с применением песка, активированного угля, ионообменных смол.

Озонирование является более предпочтительным по следующим причинам: 1) при хлорировании могут образовываться токсичные хлорорганические вещества, 2) повышенной активностью озона в обеззараживании воды от бактерий и вирусов, 3) недостающим количеством хлорреагентов, 4) возможностью производства озона на месте использования. Кроме того, под воздействием озона одновременно с обеззараживанием происходит обесцвечивание воды, удаляются запахи и привкусы воды и вообще улучшаются её вкусовые качества. Озон не изменяет природные свойства воды, так как его излишек (не прореагировавший озон) через несколько минут преобразуется в кислород. Несмотря на возникновение у воды после обработки озоном нового вкусового компонента, качества озонированной воды улучшаются.

Озон начали использовать для дезинфекции питьевых вод раньше, чем хлор. Но несмотря на это озон ещё не нашёл необходимого применения в методике водоподготовки, особенно в России. Причиной этого можно считать не только большие затраты электроэнергии, но и недостаточно исследованные химические и физические свойства водного раствора озона. Если указанные методы не эффективны, то прибегают к химическим, физико-химическим или электрокаталитическим методам очистки воды.

Химические методы очистки заключаются в выделении загрязнений путем химических реакций между загрязнителями сточных вод и реагентами. К таким реакциям относятся: реакции окисления и восстановления, в результате которых происходит перевод загрязнений в новые соединения, обладающие способностью выпадать в осадок, выделяться в виде газов. Наиболее часто применяют нейтрализацию, иногда в сочетании с коагуляцией.

Процесс коагулирования состоит в добавлении к сточной жидкости реагента, способствующего быстрому выделению из нее мелких взвешенных веществ, которые при простом отстаивании не осаждаются. Реагент (коагулянт, флокулянт) обычно добавляют в сточную жидкость до ее направления в отстойники. В качестве коагулянта применяют полиакриламид, железный купорос  $\text{FeSO}_4$ , сернокислый глинозем  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . Его вводят в виде 6-10% раствора. Сточная жидкость, смешанная с раствором коагулянта в смесителе, идет в отстойник, где происходит осаждение взвешенных частиц. Применяют также нейтрализацию и флотацию. При флотации в сточную жидкость добавляют флотационные реагенты и воздух, способствующие всплытию загрязнений.

Методы электролиза и электрокатализа можно также рассматривать как возможные способы доочистки сточной воды [46,47].

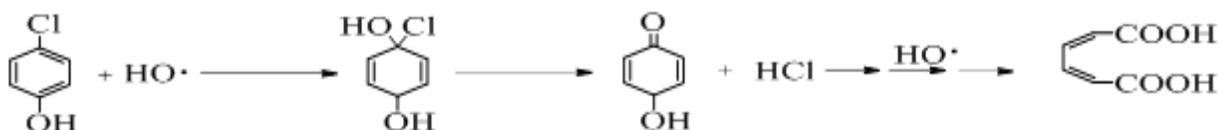
### **1.1.2. Комбинированные окислительные системы**

В последние годы используются и постоянно совершенствуются комбинированные окислительные процессы (**AOP** – Advanced Oxidation Processes или **AOS** – Advanced Oxidation Systems) в том числе и для удаления хлорированных фенолов из водных сред. Начало разработки этих процессов было положено еще в

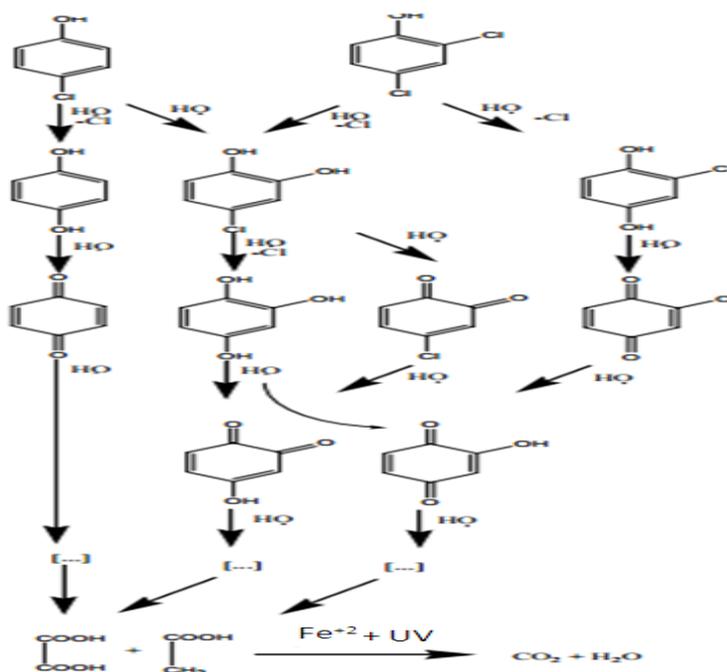
конце 20 века. В цитированиях [2,48-60] работы [2,48-50] относятся к обзорам до 2000, показывающих, что методы АОР начали разрабатываться в конце прошлого века, и сейчас они выходят в практику. Остро стоит проблема очистки воды в развивающихся странах [59]. Процессы АОР основаны на сочетании различных методов, стимулирующих продуцирование высокоактивных радикалов ·ОН, в первую очередь, это УФ облучение, системы Фентона и фото-Фентона, требующие присутствие диоксида титана и пероксида водорода. В некоторых системах используют и озон. Такая глубокая очистка применима для удаления из воды ароматических веществ (пестицидов, составляющих нефти и др.) путем фрагментации сложных органических молекул загрязнителя до неорганического низкомолекулярного вещества, часто это вода, диоксид углерода и соли (минерализация). АОР процедуры с минерализацией загрязнителя могут быть использованы непосредственно на станциях водоочистки, после прохождения которых концентрация токсичного или трудно разлагаемого вредного вещества снижается от нескольких сотен ppm до 5 ppm. Именно поэтому АОР называют «процессами обработки воды XXI века». Те же методики могут применяться в варианте доочистки первично очищенных сточных вод.

Процессы окисления с участием ОН радикалов были известны с конца XIX века (реагент Фентона использовался в аналитических целях). Механизм образования ОН радикала зависит от типа АОР. Так при УФ/Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub>, фотокаталитическом окислении и озонировании он разный. На поверхности фотокатализатора TiO<sub>2</sub> при облучении образуются возбужденные состояния – электрон e<sup>-</sup> и дырка h<sup>+</sup>, последняя взаимодействует с адсорбированной водой с образованием ОН радикала и иона водорода  $Ti^{+4} - H_2O + h^+ \rightarrow Ti(IV) \cdot OH + H^+ \dots$ . Гомолитическое расщепление связи O–O в реакции H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(+УФ) → 2ОН приводит к образованию двух радикалов. Реакция между O<sub>3</sub> и двумя гидроксил радикалами приводит к образованию и кислорода (O<sub>3</sub> + HO<sup>-</sup> → HO<sub>2</sub><sup>-</sup> + O<sub>2</sub>). Рассматриваются и другие механизмы с уточнением возможных продуктов превращения хлорфенолов и их смесей (см. пример для 4-хлорфенола и 2,4-дихлорфенола из источников [13, 61]).

Предполагаемый механизм для радикального окисления хлорфенола, рассматриваемый с начала работ Легрини (Legrini et al. 1991,1993) и Литтера (Litter. 2005), включает реакцию электрофильного присоединения (гидроксилирования) с последующим дехлорированием и раскрытием бензольного кольца.



Более сложный механизм для комбинированного процесса окисления хлорфенола приведем ниже.



В этом механизме, взят из статьи [61] со ссылкой на работу Гатрелла и Кирка (M.Gattrrell, D.V.Kirk, J.Electrochem. Soc.1993, P.1534), с дополнительным введением в последние стадии окисления бензохинонов системы УФ + Фентон процесс реакция завершается минерализацией органического вещества, т.е. полным удалением ХФ.

Для фотоактивации важен выбор источника излучения: традиционные широкополосные ртутные лампы низкого и среднего давления целесообразно заменять на узкополосные лампы [62]. Прямой фотолиз водных растворов 2-ХФ и 4-

ХФ при воздействии УФ излучения  $KrCl$  (222 нм) и  $XeBr$  (282 нм) эксиламп вызывает деструкцию молекул при различных исходных значениях рН.

### 1.1.3. Электрохимическое разложение. Анодное окисление

Большое внимание уделялось методам разрушения ядов и биоустойчивых органических соединений в воде путем электрохимических обработок [63-74].

Анодное окисление и косвенное гальваностатическое окисление с образованием  $H_2O_2$  – самые обычные методы, используемые для достижения минерализации загрязнителей, то есть их полного преобразования в  $CO_2$ , воду и неорганические ионы. При анодном окислении важную роль играют адсорбированные гидроксил радикалы ( $\bullet OH$ ), образованные на поверхности анодов с высоким перенапряжением кислорода при разложении воды  $H_2O = \bullet OH + H^+ + e^-$  (реакция 1).

Радикал  $\bullet OH$  – мощный реагент окисления, способный взаимодействовать с органическими соединениями, вызывая реакции дегидрирования или гидратации. Величина стандартного электродного потенциала радикала  $\bullet OH$  имеет высокое значение ( $E(\bullet OH/H_2O) = 2.80$  В), что делает его способным реагировать со всеми органическими соединениями, до полной минерализации этих веществ.

При анодном окислении органические загрязнители разрушаются в электрохимической ячейке гидроксильным радикалом, который образуется как промежуточное звено при окислении  $H_2O$  на поверхности анода М с высоким перенапряжением  $O_2$  по реакции  $M + H_2O = M(\bullet OH) + H^+ + e^-$  (реакция 2), где  $M(\bullet OH)$  – адсорбированный на аноде М гидроксильный радикал.

Большой интерес к возможному использованию при очистке вод вызвал алмазный электрод BDD, допированный бором [70-72]. Такой анод обладает технологически важными характеристиками, такими как инертная поверхность с низкими адсорбционными свойствами, замечательной коррозионной стабильностью и чрезвычайно широкими возможностями при работе в водной среде. По сравнению с обычными Pt анодами, электрод BDD имеет значительно большее перенапряжение выделения кислорода, создавая при этом большие концентрации ( $\bullet OH$ ), чем на Pt электроде по реакции (2), вызывая быстрое окисление органических веществ. Это

было подтверждено общей минерализацией достигнутой для нескольких органических загрязнителей в водной среде при электролизе с электродом BDD в качестве анода. Анодное окисление происходит в анодном пространстве разделенной электрохимической ячейки с анодом из чистой платины или с добавками оксидов PbO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>. В этих условиях большинство ароматических соединений плохо подвергаются минерализации, из-за ряда трудностей, в том числе и медленного окисления образующихся карбоксильных кислот. Использование более эффективного алмазного анода с добавлением тонкого слоя бора быстро приводит к полной минерализации 4-хлорфенола и карбоксильных кислот, таких как уксусная, муравьиная и щавелевая кислоты. Было предпринято сравнительное исследование электрохимического окисления хлорметилфенокси гербицидов на BDD электродах.

Прежде чем рассматривать механизмы электроокисления органических загрязнителей необходимо сделать обзор некоторых принятых показателей, используемых для оценки эффективности электрохимической очистки при сравнения реакторов с различной геометрией.

Производительность по току (Φ) – это отношение заряда, используемого для окисления данного соединения, и полного заряда:

$$\Phi = \frac{\text{заряд, использованный для окисления органические вещества}}{\text{Полный заряд}} \cdot 100 \quad (1)$$

Предлагаются различные выражения производительности тока: мгновенная производительность тока (ICE), индекс электрохимического окисления (EOI), общая эффективность тока (GCE), и эффективность тока минерализации (MCE).

Мгновенная производительность тока (ICE) электроокисления может быть определена методом измерения скорости расхода кислорода (COD) или методом химической потребности в кислороде (ХПК). Оба метода COD и ХПК имеют свои ограничения, например, COD не является надежным, если в смеси присутствуют летучие органические соединения или высокие концентрации хлорид-ионов, или же если образуются нерастворимые органические продукты в процессе электроочистки.

Индекс электрохимического окисления EOI определяется из ICE, как отношение:

$$EOI = \frac{\int ICE dt}{\tau}, \text{ где } \tau \text{ – это время, при котором ICE стремится к нулю.}$$

Общая производительность тока (GCE) представляет собой среднее значение эффективности тока между начальным моментом времени  $t=0$  и текущим  $t$ . Она может быть рассчитана из COD с использованием следующего выражения:

$$GCE = FV \frac{(COD_o - COD_t)}{8It} \quad (2)$$

где  $COD_o$  и  $COD_t$  – химические потребности кислорода в  $г/дм^3$  в начальный момент времени  $t=0$  и  $t$  соответственно,  $I$  – ток (А),  $F$  – постоянная Фарадея (96 485 Кл/моль),  $V$  – объем электролита ( $дм^3$ ) и 8 – эквивалентная масса кислорода (г/экв).

Эффективность тока минерализации (MCE) по очистке раствора в аппарате в данный момент времени может быть рассчитана из общего содержания органического углерода (ТОС) по уравнению:

$$MCE = \frac{\Delta(ТОС)_{\text{exp}}}{\Delta(ТОС)_{\text{theor}}} \cdot 100(\%) \quad (3)$$

где  $\Delta(ТОС)_{\text{exp}}$  является экспериментальной величиной удаления ТОС, а  $\Delta(ТОС)_{\text{theor}}$  является теоретической ТОС, в предположении, что применяемая величина заряда потребляется только в реакции минерализации.

Общая мощность электрохимического окисления ( $Y_{ST}$ ) выражается следующим уравнением:

$$Y_{ST} = \frac{a \cdot i \cdot CE \cdot M}{nF} 3600 \quad (4)$$

где  $a$  – истинная площадь поверхности электрода ( $м^2 \cdot м^{-3}$ ), определяется как отношение площади электродов в объеме реактора,  $i$  – это плотность тока ( $Ам^{-2}$ ),  $CE$  – средней эффективности по току,  $n$  – число электронов, участвующих в реакции,  $F$  – постоянная Фарадея,  $M$  – молярная масса (г /моль).

Удельный расход энергии ( $E_{SP}$ ), выраженный в  $кВт \cdot ч \text{ кг}_{COD}^{-1}$  – это энергия, используемая для удаления единицы массы COD из источных вод, которая может быть рассчитана по следующему соотношению:

$$E_{sp} = \frac{I}{3600} \frac{F V_c}{8 \Phi} \quad (5)$$

где  $V_c$  – потенциал ячейки (В),  $\Phi$  – среднее значение по току, оно связано с эквивалентной массой кислорода (г/экв). Потенциал ячейки  $V_c$  состоит из нескольких

слагаемых: 
$$V_c = V_{TD} + \sum |\eta| + \sum R_c I \quad (6)$$

где  $V_{TD}$  – равновесное значение потенциала ячейки,  $\sum \eta$  – сумма перенапряжений на электродах, и  $\sum R_c I$  – сумма падений омического потенциала в электролите.

Предельная плотность тока. Для процесса контроля массового транспорта веществ, максимальная скорость может быть выражена через  $i_{lim}$  – предельную плотность тока: 
$$i_{lim} = n \cdot F \cdot k_m \cdot C_{org} \quad (7)$$

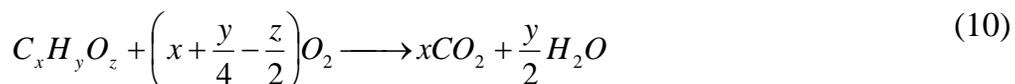
где  $i_{lim}$  – предельная плотность тока для окисления органических веществ ( $A \cdot m^{-2}$ ),  $n$  – число электронов, участвующих в реакции органической минерализации,  $k_m$  – коэффициент массопереноса (м/с), и  $C_{org}$  – концентрация органических веществ в растворе (моль/м<sup>3</sup>).

Однако, в случае электроокисления смеси органических соединений или окисления сточных вод, уравнение (7) применять не совсем корректно. Рекомендуется проводить оценку предельных плотностей тока из глобальных параметров, таких как COD. Количество электронов участвующих в обмене при минерализации органического соединения общей формулы  $C_x H_y O_z$  может быть рассчитано по реакции: 
$$C_x H_y O_z + (2x - z) H_2 O \longrightarrow x CO_2 + (4x + y - 2z) H^+ + (4x + y - 2z) e^- \quad (8)$$

Заменяя значение  $n$  на  $(4x + y - 2z)$ , получаем:

$$i_{lim} = (4x + y - 2z) F \cdot k_m \cdot C_{org} \quad (9)$$

Из уравнения минерализации органического химического соединения



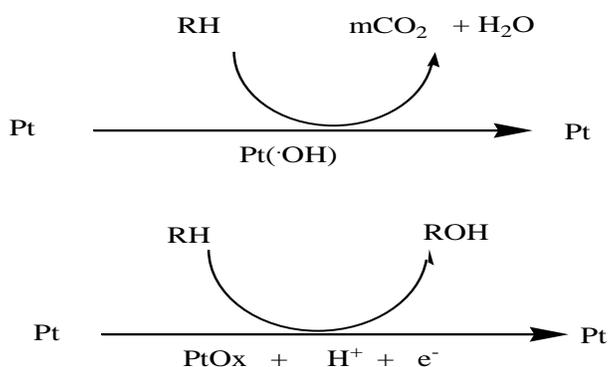
можно найти соотношение между концентрацией органического соединения ( $C_{org}$ , в моль  $C_x H_y O_z \cdot m^{-3}$ ) и химической потребностью кислорода (COD в моль  $O_2$  на м<sup>3</sup>):

$$C_{org} = \frac{4}{(4x + y + 2z)} COD \quad , \quad i_{lim} = 4F \cdot k_m \cdot COD \quad (11)$$

И наконец, получаем выражение для предельной плотности тока  $i_{lim}$  при электрохимической минерализации органических веществ с учетом COD электролита. Предельная плотность тока зависит только от химической потребности кислорода (моль  $O_2 \cdot m^{-3}$ ) и гидродинамических условий. Гидродинамические параметры

электрохимической ячейки не зависят от химической природы органических соединений, присутствующих в электролите. Для того чтобы использовать уравнение (11) для смеси соединений, значение  $k_m$  каждой отдельной компоненты должны иметь близкие значения. При анодном окислении хлорорганических соединений они разрушаются в электролитической ячейке, как правило, под влиянием адсорбированного гидроксильного радикала, который формируется как интермедиат в результате электролиза воды до  $O_2$  на поверхности анода (см. реакцию 2 на стр.17)

Полное окисление хлорфенолов происходит до карбоновых кислот и затем до углекислого газа и воды на Pt электроде возможно по следующей схеме [73]



### Схема 2.

Электрохимическая деградация фенола и органического вещества RH на Pt электродах.

В [74] предложена другая схема деградации хлорфенолов, по которой гидроксильные радикалы, полученные в анодной реакции образования  $O_2$ , являются посредниками в электрохимическом окислении хлорфенолов. Эта гипотеза подтверждается значением величины анодного потенциала, которое всегда близко к значению потенциала выделения кислорода, вне зависимости от органического вещества в электролите. Учитывая основные промежуточные продукты, обнаруженные в растворе, электрохимическое разрушение фенола, и, по-видимому, хлорфенолов может быть описано следующей цепочкой превращений:

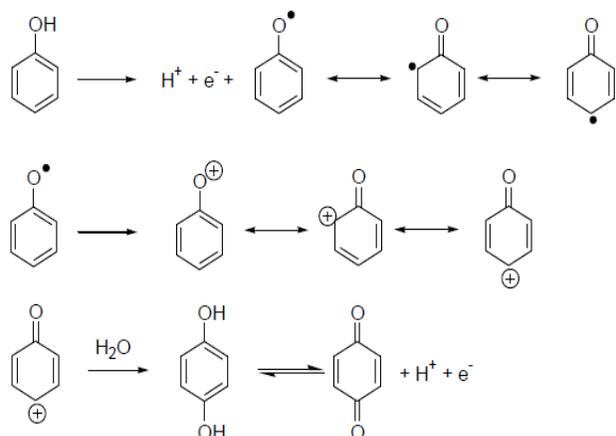
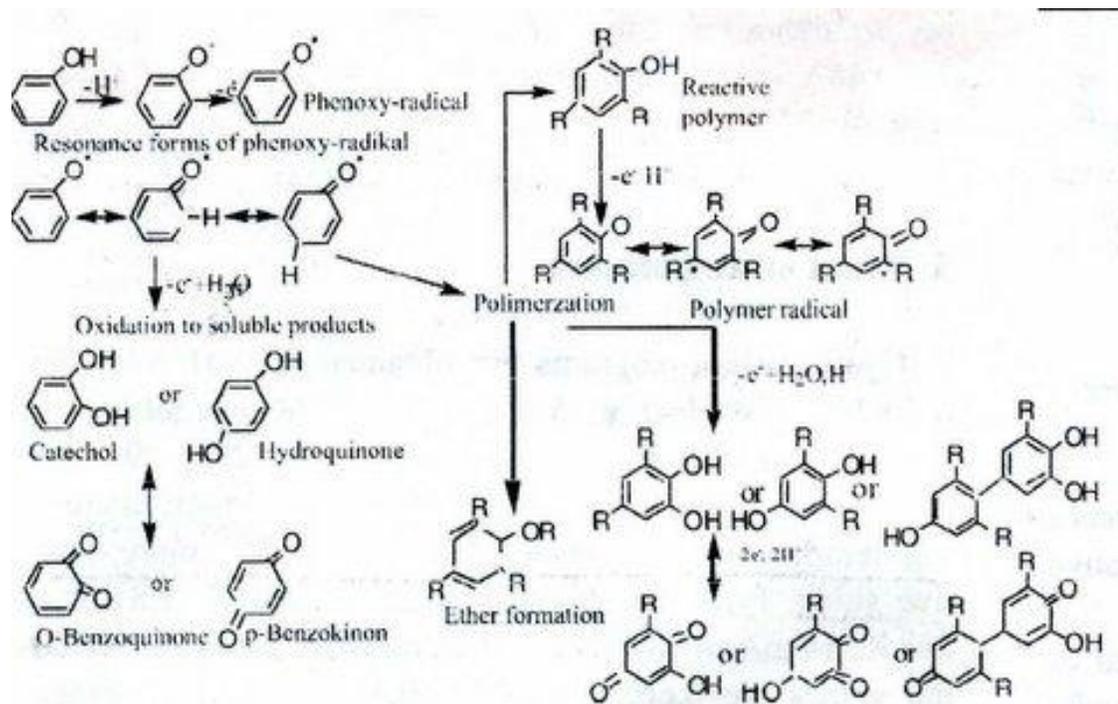


Схема № 4. Дегградация хлорфенолов из полимеризации фенокси-радикалов.

### Схема 3.

Механизм дегградации фенола за счет посредничества гидроксильных радикалов в электрохимическом окислении.

В работе [63] методом циклической вольтамперометрии выполнено подробное исследование окисления фенола в кислом ( $0,5 \text{ H}_2\text{SO}_4$ ) и в щелочном ( $1\text{M NaOH}$ ) фоновом растворе. Авторы варьировали pH, температуру и концентрацию вещества. Получены термодинамические характеристики для реакции окисления фенола ( $100\text{-}500 \text{ K}$ ) в кислой и щелочной среде. Предложен механизм электроокисления фенола, в котором первой стадией является образование фенокси радикала из феноксид иона. Для фенольных соединений считается, что лимитирующей стадией электроокисления является одноэлектронная реакция образования фенокси радикала. Продуктами являются гидрохинон или катехол, о-бензохинон или р-бензохинон. В схеме особое место отведено полимеризации при анодном окислении фенола в кислой среде. Схема предсталена ниже.



Все чаще разрабатываются альтернативные технологии электроокисления ХФ. Большое количество компаний предлагают электрохимические устройства для удаления органических загрязнителей. Благодаря интенсивным исследованиям, удалось повысить электрокаталитическую активность и стабильность электродных материалов, оптимизировать геометрию реакторов. Можно считать, что новые электрохимические технологии достигли перспективных состояний и могут быть эффективно использованы для очистки загрязненных органическими соединениями сточных вод. При электроокислении, загрязняющие вещества могут быть удалены либо прямым электролизом (I), когда загрязняющие вещества обмениваются электронами непосредственно с поверхностью анода без участия других веществ, или косвенным электролизом (II), где органические загрязнители не обмениваются электронами непосредственно с поверхностью анода, а обмениваются при посредстве некоторых регенерированных активных частиц. Эти частицы выступают в качестве посредников передачи электронов между электродом и молекулами органических соединений. Каждый отдельный акт электролиза может быть процессом обратимым или необратимым, а окислительно-восстановительные реагенты могут быть электрогенерированными в анодном, либо в катодном процессах. Заметим, что детализация схем сложного электрохимического процесса все же до конца не сделана

из-за различия в условиях проведения процесса (выбор метода электролиза зависит от природы и структуры материала электрода, экспериментальных условий и состава электролита).

## **1.2. Электроды для электроокисления органических веществ**

В связи с усовершенствованием методики электроокисления метод анодного окисления стал эффективным способом для разрушения биологически стойких органических загрязнителей воды и очистки сточных вод. Это произошло в основном за счет правильного выбора анодных материалов, что позволяет достичь полного удаления общего органического углерода. Были сделаны попытки электрохимического удаления фенола, используя титановые и платиновые сетки, Pt/Ti и RuPd/Ti электроды и электроды из углеродного волокна. Не всегда Ti, Pt и Pt/Ti электроды эффективны для достижения общей минерализации фенольного вещества из-за дезактивации электрода и малой генерации гидроксильных радикалов, но они достаточно активны в начальных стадиях электроокисления.

Материал электрода играет важную роль. Способ получения электрода – нанесение на подложку рабочего слоя (покрытия) имеет большое значение.

### **1.2.1. Платиносодержащие электроды**

Исследования по электроосаждению платины в водных растворах всесторонне отражены в обзоре, опубликованном в журнале «Platinum Metals Review» [75]. Электролиты, содержащие простые соли платины, являются нестабильными, и получаемые из них осадки – низкого качества. Современные электролиты содержат комплексные соли платины, которые обнаруживают меньшую степень гидролиза по сравнению с простыми солями и поэтому отличаются значительно большей стабильностью. Попытки получить осадки из водных цианистых растворов, в которых образуются наиболее прочные комплексы платины, оказались безуспешными. Гидролиз солей платины в растворе и включение продуктов разложения в электролитические осадки являются решающими факторами, которые обуславливают недостаточную чистоту электролитических осадков. Из водных электролитов платинирования можно получить только тонкие осадки порядка нескольких десятков

микрометров, но даже при этой толщине они являются хрупкими и с большими внутренними напряжениями. Толщина осадков обычно не превышает 12 мкм.

В последнее несколько десятилетий были изучены многие катализаторы, такие как монокристаллическая Pt, сплавы, основанные на Pt, и модифицированная Pt с добавлением других металлов/неметаллов. Платинированные электрокатализаторы хорошо известны тем, что они активны для электрохимического окисления органических молекул в кислой среде. Однако адсорбированный монооксид углерода CO, образующийся в результате реакции, отравляет электрод и резко снижает активность чистой платины.

Для повышения электрокаталитических характеристик платины широко используется добавление второго элемента для формирования биметаллического катализатора [76-78]. Увеличение перенапряжения для выделения кислорода помогает улучшить производительность электрода в реакции электроокисления органических молекул, при этом экспериментально установлено, что допирование оксидных поверхностей оловом и свинцом может оказаться эффективной стратегией. Как показано в работах [77,78] Pt-Sn/C катализаторы, синтезированные с помощью метода пропитки-восстановления (химического осаждения), обладают более высокой каталитической активностью в реакции электроокисления этиленгликоля, метанола и этанола, чем чистая Pt.

Окисление метанола на титановом и платино-титановом электроде изучено в работе [79]. Авторами статьи [80], которыми был разработан проточный реактор для изучения кинетика процесса анодного окисления формальдегида, отметили, что при добавлении Pt к оксидным анодам происходит избирательный процесс окисления с высокой электрокаталитической активностью.

Анодное окисление и косвенное гальваностатическое окисление с образованием  $H_2O_2$  – самые обычные методы достижения минерализации загрязнителей, то есть их полного преобразования в  $CO_2$ , воду и неорганические ионы, Это демонстрируют результаты работ по окислению гербицидов [81].

Условия и методы нанесения платины очень важны при изготовлении платиновых электродов. Детализацию подготовки подложек к платинированию можно

найти в металлургической справочной литературе [82,83]. Подготовка к платинированию, как правило, проводится в два этапа: сначала проводится травление подложки в горячей царской водке с последующей промывкой бидистиллированной водой. Это обеспечивает удаление значительной части органических примесей и стандартизацию микрорельефа поверхности. Окончательная подготовка осуществляется путем катодно-анодной активации в фоновом растворе 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , сначала при катодном токе ( $5 \text{ mA/cm}^2$ ) в течение 30 мин., а затем при анодном токе, также в течение 30 мин. При промежуточной смене растворов электрод промывается бидистиллятом. Платинирование проводится в гальваностатическом режиме (ток  $\sim 5 \text{ mA/cm}^2$ ) из щелочного раствора цис-диаминодинитритоплатины с  $\text{pH}=11$  [84]. Растворы для платинирования готовят на бидистилляте. Ход электроосаждения контролируется многократной регистрацией потенциодинамических  $I-E$  (ток-потенциал) зависимостей. В нашей работе при получении платинированных электродов мы использовали эту методику электроосаждения платины из кислых и щелочных растворов протой и комплексной солей Pt и Ti фольгу.

В работе [16] с использованием Pt фольги как электрода выполнено исследование потенциодинамического и гальваностатического окисления фенола и хлорфенолов (моноклорфенолов, дихлорфенолов, 2,3,6-, 2,4,5- и 2,4,6-трихлорфенолов и пентахлорфенола) в 1М NaOH. Получен ряд активности *фенол* > *моноклорфенолы* > *дихлорфенолы* > *трихлорфенолы* > *пентахлорфенол*. Электролиз был проведен при плотности тока  $30 \text{ mA/cm}^2$  в течение 10 ч. Авторы отметили, что уменьшение концентрации субстрата мало зависит от строения молекул и содержания в них хлора. Наблюдаемое снижение активности после 4-5 ч авторы связали с дезактивацией электрода из-за эффекта полимеризации и диффузионными затруднениями. Электроосаждение при электролизе полимерных пленок субстратов подтверждается данными ИК-фурье спектроскопии *insitu* (ссылка) и хроматографическими данными самих авторов. Насыщенные молекулы образуются вследствие раскрытия бензольного кольца.

В работе [63], как уже мы писали, изучено электрохимическое окисление фенола в фоновом растворе 1М NaOH и 0.5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с концентрациями 0.0125-0.1 М.

Авторы считают, что селективное окисление вещества, которое идёт параллельно с образованием оксида платины  $PtO_x$ , происходит не на платине, а на оксиде платины. Энергия активации электрохимического процесса практически одинаковая в кислой и щелочной среде и составляет 14,6–15,2 кДж/моль, что указывает на один и тот же механизм электроокисления в кислой и щелочной среде.

Кроме Pt электрокатализаторов в последнее время проявляются интерес к Pd и Ir электродам, их биметаллическим сплавам, а также металлам подгруппы железа [85-88]. В работе [85] сопоставлена активность Pt и Ir электрокатализаторов в окислении  $NH_3$  и  $NH_4OH$  в нейтральном растворе. Электроокисление  $NH_3$  и  $NH_4OH$  на Pt и Ir происходит одинаково. Пики анодного тока  $NH_4OH$  на Pt- и Ir-электродах прямо пропорциональны концентрации  $NH_4OH$ . При  $C=0,013$  М токи анодных максимумов наблюдались при 0,4 В на Pt и 0,8 В на Ir. При этом плотность тока в максимуме на Ir-катализаторе в 2,5 раза выше, чем на Pt. Присутствие CO не мешает определению  $NH_4OH$  на Ir и мешает на Pt. Сделан вывод о пригодности Ir-катализатора для электрохимического сенсора  $NH_3$ . Биметаллические системы, например Pt-Ir, чаще оказываются более активными, чем монометаллические. Это было, например, установлено для нанесенных катализаторов Pt-Ir/ $Al_2O_3$  [86], полученных пропиткой или по гель методу, и использованных в реакциях превращения гексана (гидрогенолиз).

Новые тенденции – введение в состав металлического электрода углеродных нанотрубок [87]. Авторы данной работы получили электрод из хлоридов металлов с использованием высокотемпературного синтеза. Композитный материал был активен в электровосстановлении кислорода. Однако, отмечено, что можно получить и неактивные формы катализаторов из-за агломерации УНТ при термообработке.

Активность металлических электродов из благородных металлов зависит от способов их получения. В работе [88] электрод был изготовлен методом катодного напыления покрытий с использованием магнетронных устройств и различных способов генерации плазмы. В результате были получены пористые слои с развитой поверхностью и размером частиц 50-100 нм, характеризующиеся минимальным содержанием драгметалла и высокой адгезионной прочностью. Активность электродов, изготовленных методом магнетронного напыления, в 1.5-2 раза

превышает активность химически осажденных покрытий. Использование платинированных и иридированных электродов в электрохимических производствах с результатами испытаний при многолетней эксплуатации суммируют в своем обзоре авторы статьи [89]. Остается проблемой извлечение платиновых металлов из отработанных промышленных растворов [90-93]. В этой связи практически важное значение сохраняет разработка электрокатализаторов, не содержащих благородные металлы. Наиболее удобные для таких целей оксиды и сложнооксидные системы. Токпроводящим слоем является металлическая пластинка (фольга). Самым подходящим металлом является титан. Титан в качестве подложки используется при изготовлении как электродов из благородных металлов [94], так и оксидных анодов, например [95], о которых подробнее речь пойдет ниже.

### **1.2.2. Оксидсодержащие электроды**

Электроды  $\text{IrO}_2/\text{Ti}$  и  $\text{SnO}_2/\text{Ti}$  являются хорошими катализаторами для частичного или полного окисления органических и неорганических загрязнителей в сточных водах. Они активные и в других анодных процессах, таких как выделение кислорода и хлора. То, что нанесение на металлическую подложку (платиновую фольгу) оксидного покрытия улучшает характеристики анода, было известно давно [96]. Используя методику электроосаждения оксида, можно формировать слой оксида с высокодисперсными частицами [97]. Наноструктурированный оксидный материал может быть получен осаждением в присутствии полимера или при использовании ультразвукового поля [98,99]. В последнем исследовании, что очевидно, отмечается важная роль природы подложки при изготовлении оксидного покрытия с развитой поверхностью. Для решения прикладных задач остро стоит вопрос создания селективных анодов. Модификацию оксидных электродных материалов для управления селективности можно также проводить с помощью ионов. Так, в исследовании [100] показано, что введение фторид-ионов приводит к увеличению доли активных кислородсодержащих частиц в растворе, и, как следствие, к более высокой скорости окисления анилина.

При анализе селективности анодного процесса анализируется два важных фактора – адсорбционные свойства материала и кинетика анодных реакций с их

активационными барьерами. Для ряда реакций, в которых важна адсорбция, смешанные оксидно-титановые аноды очень эффективны, т.к. присутствует эффект ингибирования прочносвязанных форм адсорбата. Оксид иридия отмечен как устойчивый электродный материал для электролиза хлоридсодержащих сред [101].

Анодное окисление обычно происходит в анодном пространстве с электродом из чистой платины или/и с добавками  $PbO_2$ ,  $SnO_2$  или  $IrO_2$ . Однако в этих условиях большинство ароматических соединений плохо подвергаются минерализации из-за ряда трудностей, наблюдаемых при окислении образующихся карбоксильных кислот. Использование более эффективного алмазного анода с добавлением тонкого слоя бора быстро приводит к полной минерализации 4-хлорфенола и карбоксильных кислот, таких как уксусная, муравьиная и щавелевая кислоты [102]. Мы уже писали об алмазных электродах, допированных бором (BDD) [70-72], которые перспективны как электрокатализаторы для очистки вод. В этих исследованиях новый электрод авторы сравнивают с традиционным для практической электрохимии электродом  $PbO_2$ . Авторы показали, что алмазный анод с BDD обладает лучшими технологически важными характеристиками, такими как инертная поверхность с низкими адсорбционными свойствами, коррозионная стабильность и чрезвычайно широкие возможности при работе в водных средах. Также по сравнению с обычными платиновыми анодами, электроды BDD имеют значительно большее перенапряжение выделения кислорода, что создаёт более высокие, чем на Pt электроде концентрации  $OH^-$ , вызывая быстрое окисление органических веществ. Это было подтверждено и общей минерализацией, достигнутой для нескольких органических загрязнителей, в том числе и бифенола.

Оксид иридия. В упомянутой выше статье [95] электроокисление кислых растворов фенола на аноде  $Ti/IrO_2$  исследовалось методами ЦВА и электролизом. В области потенциалов выделения  $O_2$  электроокисление приводит к пассивации электрода из-за образования на поверхности полимерной пленки. При повышении температуры от  $30^\circ$  до  $80^\circ C$  разложение фенола ускоряется. Добавление ионов  $Cl^-$  влияет на разложение. Полная конверсия фенола в 10 мМ растворе достигалась после  $37 A \times g/l$  пропущенного заряда при  $80^\circ C$  в присутствии  $Cl^-$ , а для 35 мМ  $Cl^-$

необходимо только  $10 \text{ A} \times \text{г/л}$ . Хлорид-ионы могут вызывать реакции, образующие хлоргидроксил-радикалы и электрогенерированные оксиданты (например, свободный хлор). Ион  $\text{Br}^-$  ингибирует окисление. Разложение фенола происходит через образование трех ароматических промежуточных продуктов (1,4-бензохинон, гидрохинон и пирокатехол), а полного окисления фенола до  $\text{CO}_2$  не происходит. В случае электродов с оксидом иридия определенной проблемой является способ нанесения  $\text{IrO}_2$  и приготовление оксида иридия высокой чистоты [103,104]. Авторы [104] предлагают простой химический способ получения чистого оксида иридия, который проходит через медленный основной гидролиз гидратированного  $\text{IrCl}_3$  при комнатной температуре. Получается сильно разупорядоченный  $\text{IrO}_{1,45}(\text{OH})_{1,1} \times 1,5\text{H}_2\text{O}$  оксигидроксид. Новое соединение охарактеризовано методами термического анализа, РСТА, эмиссионной и абсорбционной рентгеновской спектроскопии. В отличие от промышленного порошка оксида Ir данное соединение не содержит примесей Cl. Его прокалывание при  $900^\circ\text{C}$  в течение 12 ч приводит к образованию кристаллического  $\text{IrO}_2$  со структурой типа рутила. Условия синтеза оксидного иридиево-титанового электрода описаны в статье [105], в которой определено влияние температуры, времени термообработки, а также содержание иридия в активном слое электрода  $\text{IrO}_2/\text{Ti}$  на активность выделения  $\text{O}_2$  в 0,5 М серной кислоте. Установлено, что наибольшая активность этих электродов достигается при температуре заключительной термообработки  $450^\circ\text{C}$  и времени термообработки 25 мин при содержании иридия в активном слое более  $2 \text{ г/м}^2$ . Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено, что иридий в активном покрытии находится в окисленном, преимущественно четырехвалентном (!) состоянии. Электроды из пленок  $\text{IrO}_2$ , полученные двумя путями – термообработкой металлического иридия и терморазложением раствора  $\text{H}_2\text{IrCl}_6$  – были исследованы авторами работы [106] на редокс-активность поверхности (РА), в реакции выделения кислорода ( $\text{VO}_2$ ), окислении муравьиной кислоты (ОМК) с анализом стабильности анода в этих процессах. РА и механизмы  $\text{VO}_2$  и ОМК обоих анодов были одинаковые.

В работе [107] однородные покрытия  $\text{IrO}_2$  на Ti-подложке были приготовлены методом осаждения при быстром вращении и использованы для окисления

муравьиной кислоты (вольтамперометрические измерения). Авторы определили влияние концентрации соли-прекурсора в растворе и скорости вращения на количество получаемого слоя  $\text{IrO}_2$ . Другим методом для нанесения  $\text{IrO}_2$  (а также  $\text{RuO}_2$ ) покрытий стал золь-гель метод [108]. Аноды состава  $\text{Ti}_{0,6}\text{Ir}_{0,4}\text{O}_2$  (I/Ti) и  $\text{Ti}_{0,6}\text{Ru}_{0,4}\text{O}_2$  (II/Ti) были электрохимически охарактеризованы в реакции выделения кислорода. Электрод II/Ti имел слабую проводимость и активность и, как считают авторы, его вольтамперометрическое поведение управляется выделением /поглощением протонов в оксидной структуре. Электрод I/Ti имел большую электрокаталитическую активность в выделении  $\text{O}_2$ . Оба электрода обладали подобными активностями и в выделении  $\text{Cl}_2$ .

Сложнооксидные системы оказались весьма устойчивы для работы в кислых растворах электролитов, что было известно давно. В исследовании [109] методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии, а также электрохимическими методами были охарактеризованы свойства оксидных композиций на основе  $\text{SnO}_2$  с добавками оксида Ir, полученных термогидролизом растворов хлоридных комплексов. Проведена оптимизация режима синтеза в связи с задачами использования этих материалов в качестве малоизнашиваемых анодов для выделения кислорода из 30%-ного раствора серной кислоты.

Усложнение состава сложнооксидных анодов введением платины дает хорошие результаты [110, 111]. Так, авторами исследования [111] методом нанесения и прокаливания был получен электрод  $\text{Pt-IrO}_2/\text{Ti}$  с 30% Pt мольн. для получения  $\text{O}_2$ , который был активнее  $\text{IrO}_2/\text{Ti}$  и устойчивым в работе (электрод  $\text{Pt-IrO}_2/\text{Ti}$  работал 10 000 циклов в 0,1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Поверхность анода имела едва открытые трещины, но компактную структуру, что определяло его стабильность. У анода была хорошая проводимость. Специфическое взаимодействие Pt и  $\text{IrO}_2$  наблюдалось после прокаливания. Электрохимическая активность других комбинированных электродов, в состав которых входил оксид иридия, исследовалась в работах [112-115].

Аноды с оксидом иридия использовались в электрохимических ячейках для получения хлора и диоксида хлора [116,117].

Бинарный оксид  $\text{IrO}_2+\text{SnO}_2$ , полученный термолизом из смеси  $\text{H}_2\text{IrCl}_6 + \text{SnCl}_4$ , через подбор состава позволяет продлить «время жизни» анода, работающего в электролизе морской воды [118].

В последние десятилетия появились тройные оксидные системы, в составе которых кроме оксида иридия (или оксида рутения) присутствует оксид титана с целью использования данных материалов как фотоэлектрокатализаторов [119].

Аноды  $\text{IrO}_2\text{-RuO}_2\text{-TiO}_2/\text{Ti}$  и  $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2/\text{Ti}$  предлагаются для мембранных процессов получения хлора в щелочи [120]. Используя разные методы анализа структуры анодов (СЭМ, Оже-спектроскопия, РДА и эмиссионный микроанализ), авторы установили, что у  $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2/\text{Ti}$  наблюдались резкие изменения морфологии поверхности, включая частичное отслаивание небольшого количества оксидного слоя и уменьшение содержания частиц рутения в результате растворения. На  $\text{IrO}_2\text{-RuO}_2\text{-TiO}_2/\text{Ti}$  аноде эти изменения выражены намного слабее.

В работе [121] был исследован процесс электрохимического окисления фенола на титандиоксидно-марганцевом и оксидно-кобальтовом анодах. Авторы изучили влияние плотности тока и концентрации фенола в растворе на степень разложения и энергозатраты. Плотность тока на процесс окисления влияет лишь при высоких концентрациях фенола в растворе. Так, при электроокислении раствора с концентрацией фенола  $50 \text{ мг/дм}^3$  с увеличением плотности тока от  $0,25$  до  $0,5 \text{ А/дм}^2$  степень окисления возрастает на  $40\%$ . По электроокислению фенола имеются также следующие публикации [122,123]. Изучению окислительной деградации при  $353 \text{ }^\circ\text{K}$  фенольных веществ (2-хлорфенол, 4-хлорфенол, 2,4,6- трихлорфенол, а также нитрофенолы) на железосодержащем пропиточном катализаторе  $\text{Fe/SBA-15}$  посвящена работа [124]. Авторы определили влияние pH, концентрации вещества и добавления  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Конверсия за 5 часов процесса составила  $80\%$  (2-ХФ),  $71\%$  (4ХФ) и  $77\%$  (2,4,6ТХФ) без  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Она не существенно изменилась ( $87, 66, 77\%$  соответственно) при добавлении перекиси водорода.

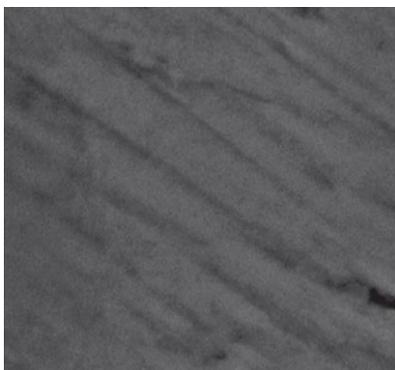
Оксид олова и оксид свинца. Применение анодов с низким перенапряжением приводит к значительному сокращению расходов электроэнергии, но в некоторых электролитических процессах желательно, чтобы перенапряжение, например, для

реакции выделения кислорода, было максимально возможным. Это же происходит в случаях электрокаталитического окисления органических соединений. Одним из электродов, которые показывают высокие потенциалы в реакциях выделения кислорода и окисления является оксид олова  $\text{SnO}_2$  или его содержащий композит. Работы были еще начаты в конце прошлого века [125, 126], но активно продолжают после 2000 г. с акцентом на получение и характеристику наноразмерного оксида и введение добавок, в первую очередь, сурьмы и церия [127-134]. Электрод с  $\text{SnO}_2$ , имеет высокую проводимость и является достаточно стабильным в средах с различными значениями pH. В работе [128] указывается, что в растворах, содержащих относительно небольшую концентрацию нитрата свинца на фоне большого содержания азотной кислоты, могут быть получены наноструктуры, если проводить осаждение в потенциодинамическом режиме. Осадок  $\text{PbO}_2$  характеризуется большой площадью поверхности. Двойная добавка Sb-Ce присутствовала в аноде  $\text{SnO}_2/\text{Ti}$  [129]. Показано, что дополнительное модифицирование Sb- $\text{SnO}_2/\text{Ti}$  церием приводит к уменьшению размера частиц на поверхности оксида. Эти аноды были детально охарактеризованы комплексом методов и испытаны в окислении анилина и образования кислорода. Тенденция последних пяти лет – получить электрохимическим методом высокоупорядоченный трехмерный оксид с развитой поверхностью ( $46 \text{ м}^2/\text{г}$  для  $\text{PbO}_2$ ), на котором электроокисление органического вещества-загрязнителя идет с большей скоростью, чем на гладких поверхностях [134].

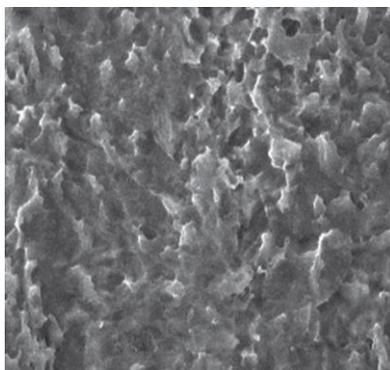
Показатели оксида улучшаются, если электрод допирован сурьмой или фтором [129-131,133]. Оксиднооловянные электроды достаточно стабильны в средах с различными значениями pH. Нанесенные на титан оксиды олова и свинца представляют собой тонкие слои, которые как электродные материалы хорошо себя зарекомендовали как аноды для электрохимического удаления (окисления) загрязнителей. В работе [133] электроды Sb- $\text{SnO}_2/\text{Ti}$  были получены по методу Печини и протестированы в электроокислении фенола (фоновый раствор 0,34 М NaCl, концентрация фенола 100 мг/л, плотность тока  $10 \text{ мА}/\text{см}^2$ ). Электроды, прокаленные при 400 и 500  $^\circ\text{C}$ , быстро разрушались, а при 600 $^\circ$  были стабильными. За 60 минут электролиза концентрация фенола уменьшилась на 90%. Ниже приведены СЭМ

фотографии, демонстрирующие, как прокаливание изменяет морфологию поверхности образца.

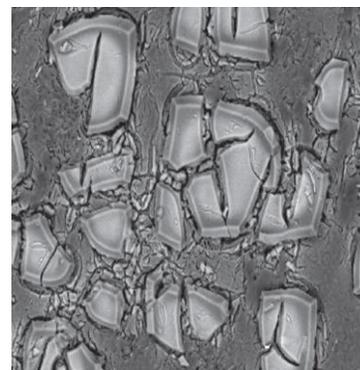
Анод 93 wt. (%) SnO<sub>2</sub> and 7 wt. (%) Sb.



А. Ti фольга



Б. После обработки  
щавелевой кислоты



В. После термообработки  
при 600°C

После электролиза характерный вид поверхности анода В сохраняется. Приведены также РФА и ИК спектры образцов и вольтамперограммы окисления фенола. В этой публикации удивляет большой список цитируемой литературы (43 наименования).

### Заключение разделу 1

Загрязнение водных экосистем опасными химическими соединениями стало глобальной экологической проблемой современности. Вот почему Генеральная Ассамблея ООН объявила 2005-2015 годы Международным десятилетием действий «Вода для жизни». Для эффективного удаления из сточных вод органических загрязняющих веществ и обеспечения экологической безопасности производственных объектов, необходимы современные технологии очистки и обеззараживания, отвечающие принципам «зеленой химии». Особое место занимают хлорфенолы,

которые более токсичны, чем фенол и способны накапливаться в тканях и органах, оказывая канцерогенное действие. Токсичность хлорфенолов увеличивается с увеличением числа атомов хлора в молекуле.

Анализируя современное состояние методов очистки сточных вод от токсичных органических загрязнителей (в нашем случае хлорфенолов, входящих в состав пестицидов) следует указать на их большое разнообразие. В технологических схемах очистки уже недостаточны обработки коагулянтами и флокулянтами. Необходимы дополнительные ступени доочистки. Для полного удаления хлорфенолов как трудноокисляемых фенольных соединений остается актуальным усовершенствование известных методов (анодное окисление) и поиск новых комбинированных методов очистки (**Advanced Oxidation Processes**). В таком окислении участвуют высокореакционные частицы активированного кислорода, в первую очередь это радикалы ОН. Эффективные, экономически рациональные и ресурсосберегающие каталитические технологии очистки токсичных стоков еще не созданы.

В анализируемой литературе недостаточное внимание уделяется состоянию на поверхности самого окисляемого субстрата, его адсорбционным формам. Акцентом электрокаталитических исследований является состав электрода и среда.

Из совокупности литературных данных следует, что для материала, выполняющего роль носителя электрокатализатора, важно быть однородным по всему объёму, и он должен иметь как можно более высокую электропроводность. Этим требованиям отвечает титан. Он характеризуется высокой химической и электрохимической стабильностью в кислой среде, низкой стоимостью. Металлические и оксидные электрокатализаторы на Ti подложке целесообразно модифицировать добавками церия и сурьмы, обеспечивающих развитую поверхность и её сохраняемость в фоновых растворах электролитов (кислота или щелочь). Такие добавки кроме влияния на текстуру рабочего слоя электрокатализатора участвуют в электронных взаимодействиях и облегчают стабилизацию активных форм кислорода.

В настоящее время широко используются методы количественного химического анализа содержания органических загрязнителей сточных вод (спектрофотометрия, хроматография и т.д.) с применением дорогостоящего

оборудования, редких химических реагентов и сложной процедурой пробоподготовки, поэтому остается важной задачей разработка простых и эффективных методов анализа. К таким методам относятся электрохимические методы, в частности методы вольтамперометрии. Достоинствами современного вольтамперометрического метода являются: относительная простота работы, низкая стоимость; высокая чувствительность; достаточная селективность и экспрессность определения, возможность автоматизации процесса измерения. Существующие разработанные вольтамперометрические методики анализа органических загрязнителей осложнены процедурами подготовки / изготовления рабочих электродов и добавления в фоновый раствор дополнительных (в основном редких) реагентов. Для этого необходимо разрабатывать методики вольтамперометрического анализа конкретных органических экотоксикантов с использованием распространенных, не требующих дополнительной и длительной подготовки к анализу электродов (типа стеклоуглеродный, золотографитовый или ртутно-пленочный), простых фоновых электролитов, и при этом сохраняя чувствительность и селективность анализа, а также линейность зависимости *ток – концентрация* в широком диапазоне концентраций. Примером такой работы является исследование [135], в которой определяется содержание фенола в нормативно-очищенных сточных водах.

## **2. Экспериментальная часть**

### **2.1. Материалы и реактивы. Подготовка посуды. Оборудование**

Особенностью электрохимического эксперимента является большая чувствительность получаемых результатов к наличию небольших примесей в растворах электролита и в материале электрода. Поэтому очень важна чистота посуды и реагентов. В работе использовалась только бидистиллированная вода.

Подготовка посуды включала её тщательную промывку кислым раствором перманганата калия (1 шпатель  $\text{KMnO}_4$  растворяли в 1.5 л воды). В отдельном стакане

готовили раствор 200 мл концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (96%) в 300 мл  $\text{H}_2\text{O}$ . Затем медленно вливали раствор ( $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ) в стакан с водным раствором  $\text{KMnO}_4$ . Приготовление кислого раствора перексид водорода проводили следующим образом: в отдельных стаканах приготовили 200 мл раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  (33-35%) и 100 мл водного раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , смешав 50 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (96%) и 50 мл  $\text{H}_2\text{O}$ , затем осторожно смешали оба раствора. Для очистки посуды ее погружали в большой стакан с раствором ( $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ) и выдерживали в этом растворе не менее 12 часов при комнатной температуре, при этом посуда окрашивалась в коричневый цвет. Раствор перманганата удаляли и посуду заливали кислым раствором  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ожидая момента полного исчезновения окрашивания посуды. Затем посуду несколько раз промывали сначала холодной бидистиллированной водой, а затем кипятили ее в бидистиллате. Степень чистоты посуды (например, электрохимической ячейки) проверялась путем регистрации потенциодинамических кривых в фоновом растворе 0.5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Вся стеклянная посуда после ее очистки хранилась в бидистиллированной воде.

Токопроводящими подложками анодов были гладкие фольги платины (99.9%) и титана (99.9%) толщиной 0.05 мм (Pt) и 0.1 мм (Ti) с двухсторонней видимой поверхностью  $\sim 2 \text{ см}^2$ . Через раствор барботировался инертный газ (аргон или гелий). Фоновыми растворами были 0.5M раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (квалификации чда) и 1M раствор NaOH (чда), чистоту которых проверяли перед каждым опытом путем последовательных измерений потенциодинамических кривых на гладком Ti.

Исследуемые вещества – фенол, 3-хлорфенол, 4-хлорфенол, 2,4-дихлорфенол и 2,4,6-трихлорфенол (99%, Aldrich).

Исходные соли, используемые для приготовления анодов:  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2$  (99%, GL), трихлорид иридия  $\text{IrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99.9%, USA), хлорид олова  $\text{SnCl}_2$  (56% ACROS), соли платины (II) – цис-динитродиаммин платины  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$  (60,08%, PEAXUM калий тетранитритоплатинат  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]$  (98%, STREM) и  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  (60,08%, STREM).

## **2.2. Приготовление и подготовка к работе электродов**

### **2.2.1. Нанесение платины**

**Платинирование** проводилось при комнатной температуре. Перед электроосаждением платины на Pt или Ti поверхности фольг тщательно очищались в свежеприготовленном растворе царской водки, затем их выдерживали в ацетоне, а потом обрабатывали в кипящем 15%-ном растворе щавелевой кислоты. После каждой обработки фольги тщательно промывались проточной дистиллированной водой. Платинирование проводилось в гальваностатическом режиме в двухэлектродной ячейке (рис.2.1а), где анодом служил стеклоуглеродный стакан с растворами 0,1М  $K_2PtCl_4$  или  $K_2[Pt(NO_2)_4]$ . Электроосаждение контролировали, периодически регистрируя потенциодинамические *I-E* кривые в 0.5 М растворе серной кислоты. При переносе электродов из электролизера в трехэлектродную ячейку с раствором серной кислоты и обратно, электроды промывали струей бидистиллированной воды.

Электроосаждение платины проходило в водных растворах солей в течение 1,5-3 часов в зависимости от образца. Ниже в таблице для ряда образцов приведены условия платинирования и значения фактора шероховатости поверхности, рассчитанные на основании пиков десорбции водорода *I-E* кривых (см.2.3).

Аноды Pt/Ti с различным количеством платины получены при варьировании напряжения и в некоторых случаях рН. Условия приведены ниже.

Образец	Pt/Pt (% масс.)		PtTi (% масс.)				
	1	2	1	2	3	4	5
<b>вес.%Pt</b>	<b>12,7</b>	<b>8,6</b>	<b>2,1</b>	<b>2,2</b>	<b>2,8</b>	<b>4,3</b>	<b>6,8</b>
I,мА	30	40	50	40	40	40	30
U, В	1,1	1,2	2,2	2,1	1,9	1,2	1,1
рН	6	4	4	6	6	6	6
<b>РФС вес.%Pt от Ti</b>	-	-	<b>10</b>	<b>15</b>	<b>25</b>	<b>38</b>	<b>45</b>

Были приготовлены образцы с 10, 15, 25, 38 и 45% вес.Pt по данным анализа методом рентгено-флюоресцентной спектроскопии (толщина анализируемого слоя 1 мкм).

Морфология подготовленной для платинирования поверхности Ti-фольги, а также образцов Pt/Ti и Ce,Pt/Ti была исследована методом сканирующей электронной микроскопии (Jeol JSM-6490LV). В случае Pt/Ti электрода, модифицированного церием, в 0,1М раствор  $K_2[Pt(NO_2)_4]$  добавили 30 мл раствора  $Ce(NO_3)_2$  (3,26 г соли в 100 мл бидистиллированной воды). Аналогичный способ и для сурьмы.

**Таблица 2.1.** А. Условия платинирования анодов и коэффициенты шероховатости F.

Электрод	Время платиниров (час)	Ток I, мА	Напряжение U, В	Прекурсоры	F = S <sub>ист.</sub> /S <sub>геом</sub>
<b>Pt/Pt</b>	1.5	30	1,9	K <sub>2</sub> [Pt(NO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ]	35
<b>Pt/Ti</b>	1,5	40	2,2	K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> (а)	30
<b>Pt/Ti</b>	1,5	40	2,2	K <sub>2</sub> [Pt(NO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ] (б)	41
<b>Ce,Pt/Ti</b>	1,5	40	1,9	K <sub>2</sub> [Pt(NO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ] , Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	30
<b>Pt/SnO<sub>2</sub>/Ti</b>	2	50	1,1	K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> , SnCl <sub>2</sub>	53
<b>Pt/IrO<sub>2</sub>/Ti</b>	2	40	2,1	K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> , IrCl <sub>3</sub>	56
<b>Pt/PbO<sub>2</sub>/Ti</b>	2	70	1.2	K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> , Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	76

**Б.** Список и коэффициенты шероховатости поверхности F электродов:

*Содержание платины (данные РФС) – Pt 10% (1), 15% (2), 25 (3) и 38 (4) вес.% от Ti*

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

В случае Pt/Pt анода методом взвешивания установлено, что количество электросажженной платины составило 13% от массы Pt фольги. Для анодов Pt/Ti элементный состав, как уже написано выше, определялся методом РФС на анализаторе Clever C-31 в ЦКП ФХИ РУДН. Установлено, что у образца с 15% нанесенной Pt фольга Ti была уже полностью закрыта слоем платины.

### 2.2.2. Нанесение оксидов

**Образцы SnO<sub>2</sub>/Ti.** Аккуратно окунали Ti пластинки в этанольный раствор хлорида олова (0.05 г SnCl<sub>2</sub> в 50 мл спирта), высушивали на воздухе 20 мин. при 20 °С. Эту процедуру повторили 10 раз, после чего образец отжигался 1.5 часа в муфельной печи при 400-500 °С.

**Образцы IrO<sub>2</sub>/Ti.** Гидрат иридия (III) хлорид IrCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O растворили в 670 см<sup>3</sup> деионизированной воды. Был получен коричневый кислый раствор с pH 1.8. Для

изменения pH в этот раствор медленно в течение 24 ч добавляли раствор гидроксида лития, чтобы получить базовое значение pH 12. Добавляли каждые 3 мин по 0,01 мл LiOH (концентрация 0.0075M), используя автоматический процессор-титратор до достижения молярного отношения  $\text{LiOH} / \text{IrCl}_3 = 3$ . Титановую пластинку окунали в полученный раствор. Затем сушили пластинки на воздухе, чтобы испарение происходило как можно медленнее. Высушенные пластинки нагревали в муфельной печи в течение 15 мин. при температуре 200 °C, и потом охлаждали на воздухе. Затем снова помещали пластинки в раствор, содержащий Ir-соль, и снова нагревали 200<sup>0</sup> и охлаждали. Эта процедура повторялась многократно (15-20 раз). В конце нанесения прекурсора образцы отжигались в муфельной печи при 400-600°C в течение 2 часов.

За основу методики нанесения оксида иридия взяты данные работы [136].

**Образцы Pt/SnO<sub>2</sub>/Ti, Pt/PbO<sub>2</sub>/Ti и Pt/IrO<sub>2</sub>/Ti.** После описанных выше процедур подготовки Ti фольги и нанесения оксидного слоя проводили электроосаждение платины в растворе K<sub>2</sub>[Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] с pH 6 при содержании соли 2,23 г в 50 мл бидистиллированной воды. Длительность платинирования – 1 час, потенциал – 1,2 В, ток – 0,40 мА (анод – графитовый стакан).

### **2.3. Методика получения и обработки потенциодинамических кривых** **Определение фактора шероховатости поверхности**

#### **2.3.1. Метод циклической вольтамперометрии (ЦВА)**

Классическая теория ЦВА разработана для электрохимических процессов на границе *электрод – жидкофазный электролит*. В методе циклической вольтамперометрии [137-142] к исследуемому образцу (электроду) прикладывается линейная циклическая развертка потенциала (или разности потенциалов), а затем регистрируется зависимость тока от приложенного потенциала (разности потенциалов). На анодной ветви потенциодинамической кривой (потенциал развертки увеличивается, что соответствует окислению) имеется два пика окисления адсорбированного водорода (водородная область потенциодинамической кривой), затем следует двойнослойная область потенциалов и область посадки адсорбированного кислорода (кислородная область). Возрастание тока при  $E > 1,45$  В

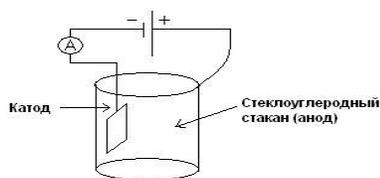
(относительно нормального водородного электрода н.в.э.) отвечает процессу выделения молекулярного кислорода. При изменении потенциала в катодном направлении наблюдаются четкий максимум восстановления адсорбированного кислорода, слабо выраженная двойнослойная область и максимумы адсорбции водорода. Максимумы ионизации – «посадки» водорода при менее анодном потенциале называют максимумами слабо связанного водорода Н1, а более анодные максимумы – максимумами прочно связанного атомарного водорода Н2.

По зависимости потенциалов и токов пиков от скорости развертки потенциала метод циклической вольтамперометрии позволяет определять обратимые и необратимые электрохимические процессы, а также адсорбционные процессы. Так для обратимых процессов, контролируемых диффузией, потенциалы пиков не зависят от скорости развертки потенциала, а разность потенциалов катодного и анодного пиков равна  $\Delta E = 58/n$  (мВ), где  $n$  – число переносимых электронов, токи в пиках линейно зависят от корня квадратного из скорости развертки потенциала. Для необратимых процессов разность потенциалов катодного и анодного пиков значительно больше, чем для обратимых процессов. Потенциалы пиков линейно зависят от логарифма скорости развертки потенциала, а зависимость токов в максимуме пиков от скорости развертки линейная в координатах  $I - v^{1/2}$ . Потенциалы пиков адсорбционных процессов не зависят от скорости развертки потенциала, а токи пиков прямо пропорциональны скорости развертки потенциала  $v$  в степени  $1/2$  [142].

$$I_{p,irr}^{max} = 3.0 \cdot 10^5 z(\alpha z_{\alpha})^{1/2} SD^{1/2} C_0 v^{1/2} \quad (12).$$

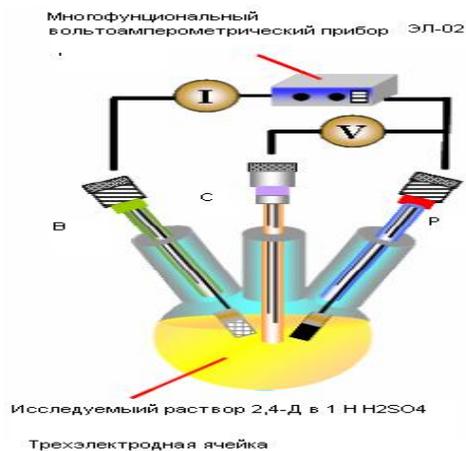
В нашей работе потенциодинамические  $I-E$  зависимости регистрировали в трехэлектродной газо-диффузионной ( $He$  или  $Ar$ ) стеклянной ячейке (рис.2.1б) объемом 30 мл, но в отличие от рисунка с разделенными пространствами для рабочего и вспомогательного электродов. Электрод сравнения (хлорсеребряный электрод) был расположен в отдельном сосуде с раствором  $0.5M H_2SO_4$ , соединенным с рабочим пространством ячейки капилляром Луггина. Перед измерением ячейку промывали концентрированной серной кислотой, водой, а затем многократно ополаскивали бидистиллатом. После заполнения ячейки рабочими растворами, приготовленными на

бидистилляте, электролит продувался *He* или *Ar* в течение 1.5 ч.



**Рисунок 2.1 а.**

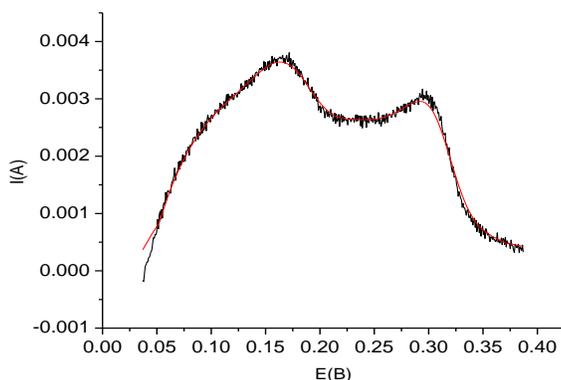
Схема ячейки (электролизера) для платинирования.



**Рисунок 2.1 б.** Схема

электрохимической газо-жидкостной ячейки с аэрацией для регистрации *I-E* кривых:

1 – трехэлектродная ячейка, 2 – многофункциональный вольтамперометрический прибор ЭЛ-02, 3 – вспомогательный электрод (В), 4 – хлорсеребряный электрод сравнения (С), 5 – рабочий электрод (Р).



**Рисунок 2.1 в.**

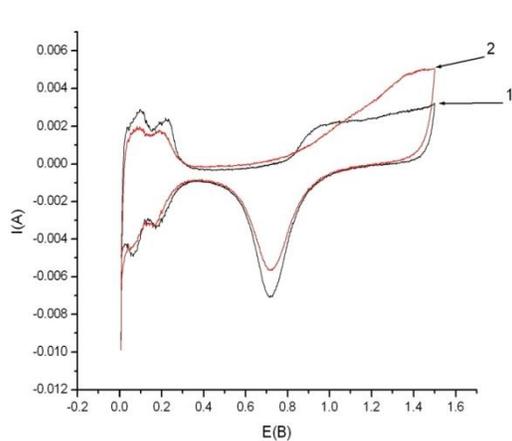
Определение площади пиков водородной области анодной ветви *I-E* кривой в кислой среде для расчета истинной поверхности (фактора шероховатости платинированных анодов).

Для регистрации потенциодинамических *I-E* кривых использовали и многофункциональный вольтамперометрический прибор ЭЛ-02 с компьютером. Относительная погрешность измерений тока не более 5 %.

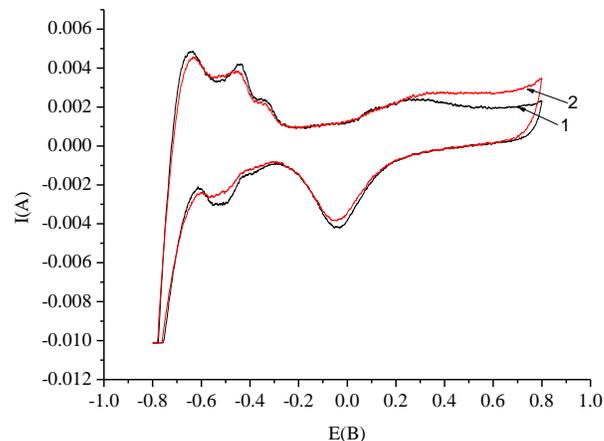
Фоновые растворы (0.5M  $H_2SO_4$  и 1 M NaOH) без и с окисляемым субстратом барботировались *He* или *Ar*. Опыты проводили при комнатной температуре (диапазон 22-25°C). Результирующая *I-E* кривая получена после 20 циклирований. В температурной серии опытов температуру варьировали в интервале 17-55 °C, пользуясь жидкостным термостатом ТЖ-ТС-01 (точность  $\pm 0,1^0$ ). Начальную концентрацию окисляемого вещества варьировали от 0,01 мМ до 0,2 мМ. Развертка

потенциала осуществлялась в диапазоне  $0 \div 1,5$  мВ для кислых и в диапазоне  $-0,8 \div 0,8$  В для щелочных растворов с платинированными анодами. На  $I-E$  кривых (рис.2.2) фоновый раствор показан черной линией. Расчет площади под пиками кривой проводился ручным способом с использованием приложения Origin. В левой области вольтамперограмм находятся два пика атомарно адсорбированного водорода – слабосвязанного  $H_{адс}$  (1) и прочносвязанного  $H_{адс}$  (2), который в водном кислом растворе окисляется по реакции  $H_{адс} + H_2O - e \rightarrow H_3O^+$  или «десорбируется» при увеличении потенциала (анодная ветвь). Для обратной реакции (катодная ветвь) – атомарный водород адсорбируется на поверхности Pt электрода из раствора. Как пример, увеличенная область десорбции водорода показана на рис.2.1в, которую интегрировали и по площади пиков под кривой рассчитывались  $S_{ист}$  и коэффициент шероховатости поверхности Кш платинированных электродов. Ниже в *таблице 2.2* для ряда электродов приводятся необходимые параметры расчета.

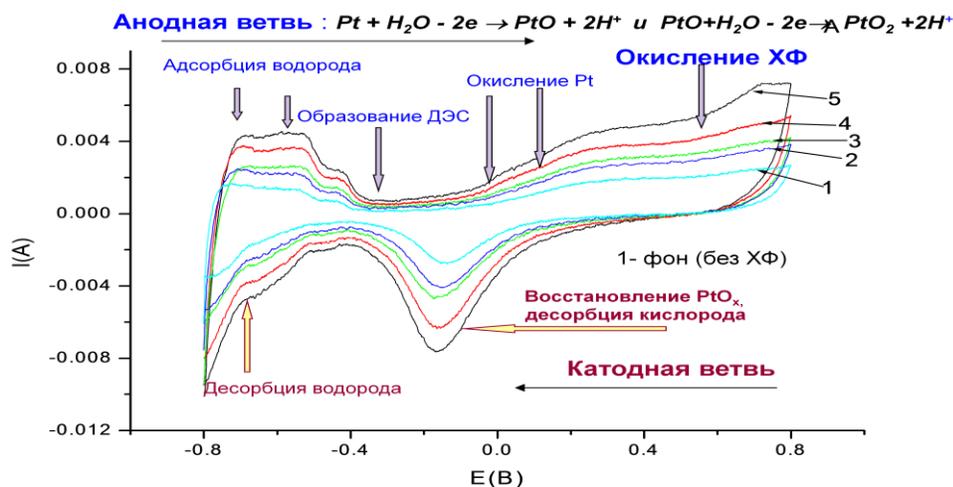
В анодной области щелочного раствора ХФ (см. рис. 2.2в) за пиками адсорбции водорода идет область образования ДЭС с нулевым значением тока. Затем с ростом потенциала начинается кислородная область – адсорбция кислорода с образованием оксида платины. В этой же области происходит и окисление хлорорганического вещества, но при более высоких потенциалах. На обратном ходе (катодная ветвь, уменьшение потенциала) имеется большой пик восстановления адсорбированного кислорода вследствие разложения оксида платины, и затем область двух пиков десорбции водорода. Для обратимых электродных процессов площади водородных пиков верхней и нижней кривой должны быть одинаковыми.



**а.** 2,4-ДХФ (0,0164 мМ), Н<sup>+</sup> (2), фон – (1)



**б.** 2,4-ДХФ (0,0164 мМ), ОН<sup>-</sup> (2), фон – (1)



в

**Рисунок 2.2.** Типичные вольтамперограммы кислых (а) и щелочных (б) растворов на примере 2,4-ДХФ и детализация областей ЦВА для фона 1М NaOH(в).

В присутствии окисляемого вещества не наблюдается изменения характера  $I-E$  кривых. Области окисления платины и вещества накладываются при анодных потенциалах выше области двойного электрического слоя, однако при высоких значениях  $E$  анодный ток с окислением вещества существенно выше тока фоновой линии как в кислой, так и в щелочной среде (см. рис.2.2).

Током окисления называется разность  $I_{OX} = I - I_{\text{фон}}$ , а значение  $I_{OX}$  характеризует скорость электрохимической реакции при условии, что она протекает в кинетической, а не в диффузионной области (см.рис.2.4).

### 2.3.2. Определение истинной поверхности электрода

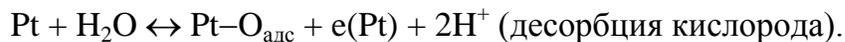
Активность катализатора в электрохимической реакции напрямую зависит от состояния его активной поверхности, включающей истинную (реальную) поверхность, которой пропорционально число активных центров.

Явление образования адатомов лежит в основе электрохимических методов определения истинной поверхности ряда металлов, например, на основании количества электричества  $Q$ , прошедшего через электрод. Измеряемый в методе вольтамперометрии (на электрод наложен линейно изменяющийся во времени потенциал  $\frac{dE}{dt} = V = const$ ) ток равен  $I = C_{общ} \cdot \frac{dE}{dt} = C_{общ} \cdot V$ , где  $C_{общ}$  – это общая поляризационная емкость ДЭС и емкость, отвечающая протекающим процессам адсорбции-десорбции адатомов.

Метод измерения  $S_{уд}$  катализатора по заряду в области адсорбции/десорбции водорода вольтамперограмм, предшествующей интенсивному выделению  $H_2$ , был развит для Pt-электродов [143] и других металлов платиновой группы, а также переходных металлов. Предполагается, что заряд под вольтамперометрическими пиками адсорбции или десорбции водорода, исправленный на зарядение ионного двойного слоя (т.е. емкостную компоненту), соответствует адсорбции одного атома водорода на каждом атоме металла на поверхности ( $Q_H$ ). Заряд на единицу площади поверхности  $Q_H^S$ , соответствующий отношению Н:М = 1:1, рассчитывается, исходя из распределения атомов металла на поверхности. Истинная площадь поверхности находится из соотношения  $Q_H / Q_H^S$ . Для случая поликристаллической платины принято значение  $210 \text{ мкКл/см}^2$ , основанное на предположении, что плотность атомов на такой поверхности  $1.31 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$  [144]. В случае электрокатализаторов с оксидным носителем пики адсорбции/десорбции водорода отсутствуют, и определить удельную поверхность можно в специальных опытах по окислительной десорбции адатомов меди [145]. Для системы Pt/оксид при расчете активной поверхности возможна погрешность из-за спилловера водорода, из-за чего увеличивается емкостная составляющая на кривых ЦВА. В литературе не описано, как правильно производить расчет для таких систем. Поэтому,

целесообразным является сопоставление результатов, полученных этим методом с данными по окислительной десорбции СО и десорбции адатомов меди.

Метод определения истинной поверхности электродов изложен [146]. Определяются затраты заряда на образование монослоев Н (или О). В кислой среде образование соответствующих монослоев можно записать реакциями:



Пик десорбции-десорбции кислорода располагается в катодной области, максимум при  $E=0,8 \text{ В}$ . Образование газообразного кислорода еще термодинамически невозможно (стандартный электродный потенциал  $E^0 (\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2) = 1,26 \text{ В}$  по водородной шкале). Пик адсорбции водорода находится в анодной области фонового кислого раствора при потенциалах от  $0,1$  до  $0,25 \text{ В}$ . Именно для этой области определяют количество электричества, затраченное на десорбцию атомов водорода. Можно применять и пик десорбции кислорода, но первое предпочтительнее.

Количество электричества, необходимое для десорбции водорода с  $1 \text{ см}^2$  истинной поверхности ( $Q_{\text{монослой}}$ ) принимают равным  $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ Кл}$ , поэтому истинная поверхность равна  $S_{\text{ист}} = Q/2,1 \cdot 10^{-4}$ . При обработке вольтамперограмм методом

интегрирования  $Q = \frac{1}{V} \int_{E_1}^{E_2} IdE$  с фиксированными значениями  $E_1$  и  $E_2$  определяется

количество электричества, затраченное на десорбцию адатомов  $Q$ . Т.к. в этих

измерениях  $V=100 \text{ мВ/с} = 0,1 \text{ В/с}$ , то  $Q = \frac{S_{\text{десорбводорода}}}{0,1}$ . Для повышения точности можно

внести поправку на зарядку ионного двойного слоя, которое протекает одновременно с адсорбцией-десорбцией. Методические вопросы изложены в методическом пособии практикума МГУ.

Ниже в табл.2.2 приведены некоторые данные и рассчитанные по ним значения коэффициентов шероховатости поверхности платинированных электродов используемых в нашей работе качестве электрокатализаторов окисления ХФ..

**Таблица 2.2.** Расчет коэффициента шероховатости  $F$  по пикам водорода анодной ветви потенциодинамической кривой с фоновым раствором 0.5 М  $H_2SO_4$ .

Электрод	Площадь под кривой водорода $B \cdot A$	$Q$ , Кл	$Q$ , Кл для 1 $cm^2$	$S_{ист}$ $cm^2$	$S_{геом}$ $cm^2$	$F = S_{ист}/S_{геом}$
<b>Pt/Pt</b>	$8,76 \cdot 10^{-4}$	$8,76 \cdot 10^{-3}$	0,00021	41,7	1.2	35
<b>Pt/Ti</b>	$8,63 \cdot 10^{-4}$	$8,63 \cdot 10^{-3}$	0,00021	41	1	41
<b>Pt/Ti</b>	$6,36 \cdot 10^{-4}$	$6,36 \cdot 10^{-3}$	0,00021	40	1	30
<b>Ce Pt/Ti</b>	$8,28 \cdot 10^{-4}$	$8,28 \cdot 10^{-3}$	0,00021	39	1,3	30
<b>Pt/IrO<sub>2</sub>Ti</b>	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	0,00021	152	2	76
<b>Pt/SnO<sub>2</sub>/Ti</b>	$2,24 \cdot 10^{-3}$	$2,24 \cdot 10^{-2}$	0,00021	106	1	53

**Определение общего количества окисленного вещества и десорбции/адсорбции водорода/кислорода** проводилось на основании площади соответствующих пиков. Проводили интегрирование областей 1, 2 и 3 (см. рис.2.2.в) на  $I-E$  кривых в приложении Origin и с учетом площади тех же областей фонового

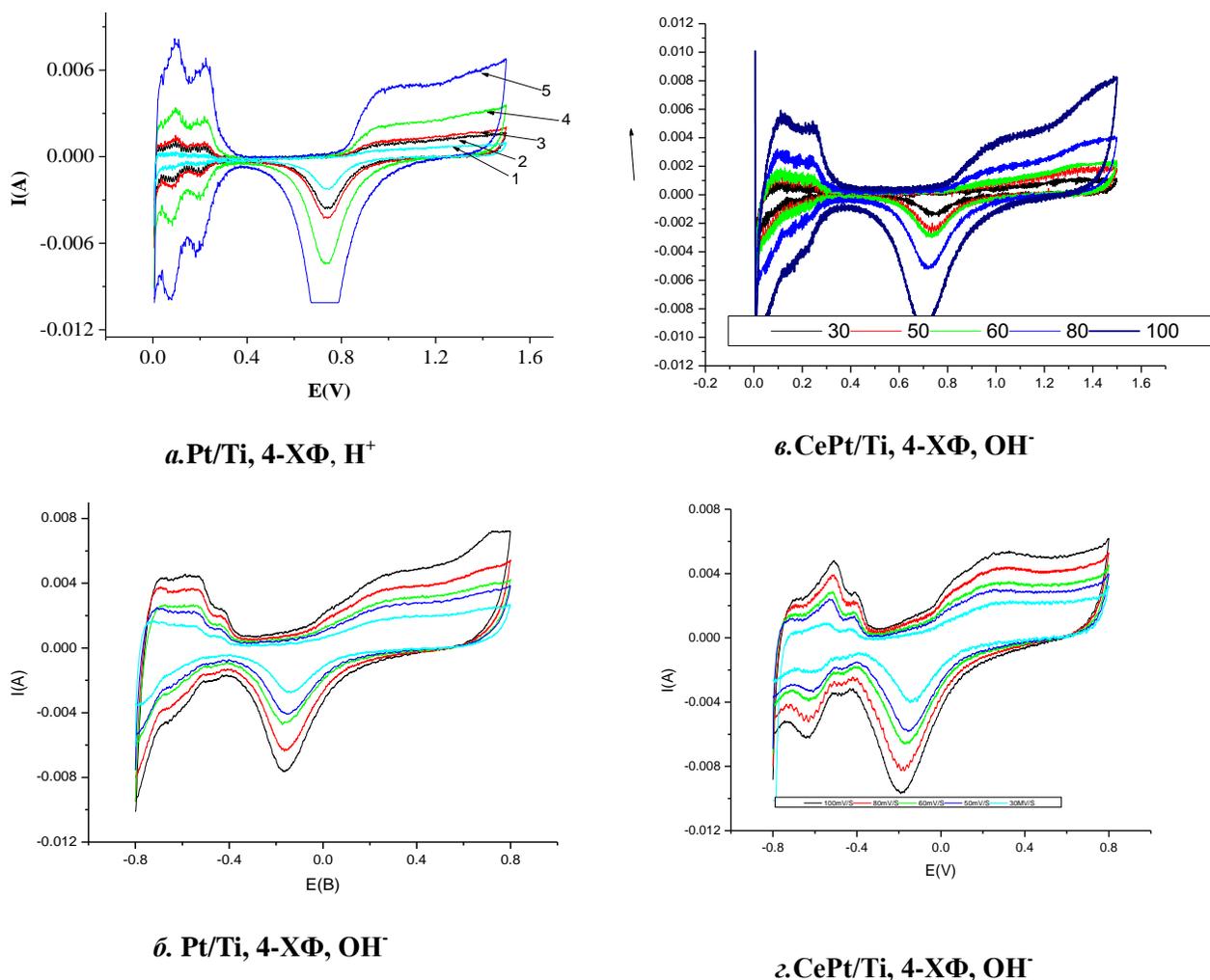
раствора рассчитывали **относительное изменение площади пика**  $S\% = 100 \cdot \frac{S - S_{фон}}{S_{фон}}$ .

С повышением концентрации вещества площадь области окисления увеличивалась ( $S\%$  со знаком «+»), а площади пиков водорода и кислорода уменьшались ( $S\%$  со знаком «-»). Этот результат наблюдался для всех систем, и он связан с блокировкой центров десорбции/адсорбции водорода и кислорода молекулами хлорфенолов и продуктов их окисления.

#### 2.4. Зависимость тока окисления от скорости развертки потенциала

Скорость развертки потенциала  $V$  имеет важное значение при регистрации потенциодинамических кривых и определения из них скорости окисления вещества. Значение  $V$  варьировали от 30 до 100 мВ/с для выбора необходимого рабочего значения. Опыты проводили при комнатной температуре для всех анодов и веществ.

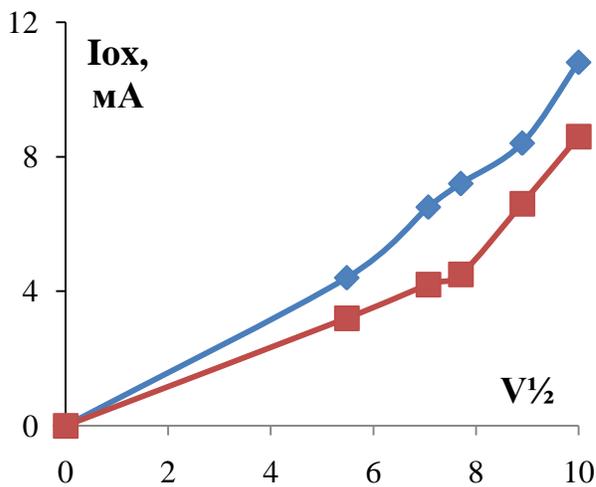
На **рисунке 2.3** в качестве примера показаны вольтамперограммы окисления 4-хлорфенола с разными значениями  $V$ .



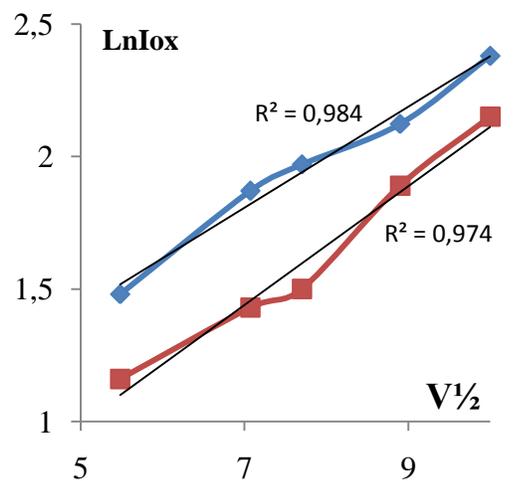
**Рисунок 2.3.**

$I$ - $E$  кривые (а-г) при разной скорости развертки потенциала  $V = 30$  (1), 50 (2), 60 (3), 80 (4) и 100 (5) мВ/с при окислении 4-хлорфенола (0,032 мМ) в кислой и в щелочной среде.

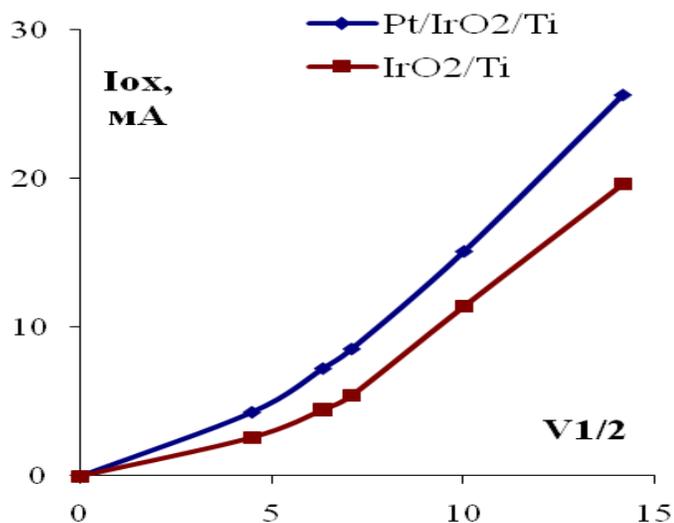
В диффузионной модели вольтамперометрии анодный ток пропорционален корню квадратному  $V$  (линейность в координатах  $I - V^{1/2}$ ). Область линейности заканчивается при  $V$  выше 60 мВ/с, как для Pt/Ti, так и анода с оксидом (см. рис.2.4 а,в). Наибольшее отклонение при  $V=100$  мВ/с, поэтому это значение  $V$  мы выбрали рабочим для всех потенциодинамических измерений. При  $V=100$  мВ/с можно считать, что процесс протекает не в диффузионной, а в кинетической области, т.е. поверхностные, главным образом, электродные реакции контролируют окисление. Для всего диапазона 30-100 мВ/с линейаризация получается, если по оси ординат отложен логарифм тока, как видно из рис. б.



*a*



*б*



*в*

**Рисунок 2.4.**

Зависимости тока окисления 4-хлорфенола в кислой среде от развертки потенциала  $V$  (мВ/с) с анодами **Pt/Ti** и **CePt/Ti** (*a*) и их спрямление в полулогарифмических координатах (*б*); *в*. Зависимость тока окисления 3-хлорфенола в щелочной среде с анодами **Pt/IrO<sub>2</sub>/Ti** и **IrO<sub>2</sub>/Ti** от корня квадратного скорости развертки потенциала.

*Условия:* начальная концентрация вещества 0,0164 мМ, комнатная температура.

## 2.5. Условия проведения электролиза водных растворов хлорфенолов с регистрацией УФ-спектров поглощения

**Гальваностатический электролиз** водных растворов (кислый или щелочной) проводили в стеклянной 2-х электродной ячейке объемом 30 см<sup>3</sup> с разделенными ионообменной мембраной катодным и анодным пространствами. Нами были использованы гомогенные перфторированные сульфокатионитовые мембраны, полученные экстракционным методом. До использования в экспериментах мембраны находились в Н<sup>+</sup>-форме и хранились набухшими в воде. Перфторированные сульфокатионитовые мембраны представляют собой сополимеры тетрафторэтилена и перфторвинилового эфира, содержащего боковые сульфогруппы. Перед их использованием мембраны были обработаны в соответствии с методикой для получения мембраны в Н<sup>+</sup> форме. Анод и катод располагались параллельно друг другу на расстоянии 2 см. В качестве рабочего электрода были исследуемые описанные выше электроды с геометрической поверхностью ~2 см<sup>2</sup> (две стороны). В качестве катода использовалась Ti пластина, а платиновая сетка (размером 4 см<sup>2</sup>) использовалась как противозлектрод. Электролиз проводился при комнатной температуре при постоянной величине тока (например, 26 мА), которая поддерживалась с помощью источника тока Б5-78/6 с точностью не ниже 1 мА .

Регистрация УФ-спектров исходных растворов хлорфенолов и в ходе длительного электролиза и растворов проводили на спектрофотометре-103 Аквилон. Отбор проб объемом 5 мл для регистрации УФ-спектров делали непосредственно из реакционной среды через определенное время электролиза. Пробы помещали в отделение кварцевой ячейки, а соответствующие растворы (0,5М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или 1М NaOH) служили раствором сравнения.

Также были проведены комбинированные опыты, в которых были совмещены методы гальваностатического электролиза (двухэлектродная ячейка) и вольтамперометрии (трехэлектродная ячейка). Использовали кислые 0.001 М растворы 4- и 2,4- хлорфенолов объемом 30 мл. Сначала определяли фоновую вольтамперограмму (0.5 М серной кислоты), потом для исходного раствора вещества. Затем раствор переливали в ячейку для электролиза. После электролиза

длительностью 1,2 и 3 часа реакционную смесь переливали в ячейку с тремя электродами и регистрировали потенциодинамическую кривую. При увеличении времени электролиза снова использовали 0,001 М раствор субстрата. Процедуры были те же. Рабочий анод также переносили из одной ячейки в другую. Опыты были проведены только при комнатной температуре.

## **2.5. Физико-химические методы исследования**

### **• Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)**

Анализ структуры поверхности приготовленных электрокатализаторов был проведен с помощью растрового электронного микроскопа Jeol JSM-6490LV. Результаты приведены и обсуждаются в разделе 3.3.

Анализируя результаты, представленные на рис.3.30, можно наблюдать за изменением морфологии поверхности Ti после электроосаждения и при нанесении модификатора. *Анализ проведен в ЦКП Химического факультета МГУ.*

### **• Рентгено-флуоресцентный анализ (РФА).**

Элементный состав синтезированных образцов исследовали методом рентгеновской флуоресценции на спектрометре Clever C-31 (Россия), оснащенного рентгеновской трубкой с напряжением 50 кВ, силой тока 2000 мА, Rh- анодом и программным обеспечением SmartXRF, позволяющий проводить количественный анализ без использования стандартных образцов. Скорость счета детектора достигала 100000 имп./сек. Точность позиционирования пробы составляла 0.01 мм.

*Работа выполнена на оборудовании Центра ФХИ РУДН. Автор благодарит к.х.н. Е.Б.Маркову за помощь в проведении анализа.*

### **• УФ – спектроскопия**

Определялись спектры поглощения кислых и щелочных растворов хлорфенолов до и после электролиза различной длительности. При анализе спектроскопических измерений использовались материалы учебников, монографий и методических пособий [147-150], в которых кратко изложены и основы теории УФ спектров поглощения веществ. Кратко отметим следующее. Согласно закону Бугера-Ламберта-Бера, оптическая плотность (поглощение  $A$ ) прямо пропорциональна молярной

концентрации вещества  $A = \varepsilon c l$ , где  $\varepsilon$  – молярный коэффициент экстинкции в л/(моль·см),  $l$  – длина пути света в см,  $A = \lg(I_0 / I)$ . Как правило, при облучении УФ излучением вещество не разрушается и не изменяется, что позволяет получать данные о его химическом составе и структуре. В УФ области проявляются электронные спектры, т. е. положение полос и линий определяется разностью энергий различных электронных состояний атомов и молекул. В ближней УФ области сосредоточены полосы поглощения большинства полупроводников, возникающие при прямых переходах электронов из валентной зоны в зону проводимости. Полосы в спектрах ароматических соединений связаны с переходами  $\pi$ -электронов ароматической системы. На вид спектра сильно влияют заместители: такие как алкил, галогены влияют незначительно. Если имеются карбонильная, нитро- или нитрозогруппа, то в спектре дополнительно наблюдаются полосы  $\bar{n} \rightarrow \pi^*$ -перехода. В спектрах некоторых замещенных бензола, например, нитробензола, удается выделить полосы с внутримолекулярным переносом заряда (соответствующие переходам, при которых происходит преимущественно уменьшение электронной плотности на одном участке молекулы и ее увеличение на другом участке). УФ спектры ароматические соединений зависят не только от характера, но и от взаимного расположения заместителей, так, в спектрах орто- и мета-нитроанилина имеются три полосы, вызванные переносом заряда от донора к акцептору, от кольца к акцептору и локальным возбуждением бензольного кольца с вкладом переноса заряда от донора к кольцу. Параизомер имеет те же переходы, но из-за совпадения направления переноса заряда во всех трех случаях в спектре появляется одна интенсивная полоса поглощения (при 320 нм).

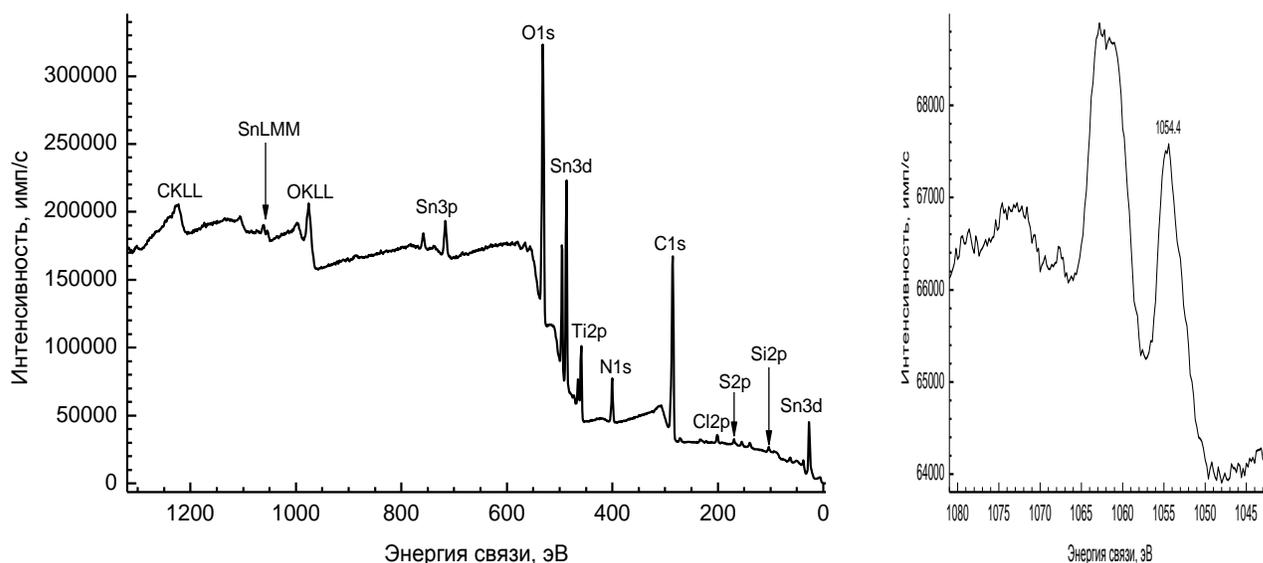
В работе [62] для изучения разложения хлорфенолов фотолизом использовался именно этот оптический метод. Были получены линейные зависимости соотношения логарифма остаточной концентрации ( $C$ ) и исходной концентрации ( $C_0$ ) от продолжительности облучения. Концентрации определены по значениям  $A$ .

В диссертации [151] суммируются результаты по этой тематике для комбинированных методов (фото-, био- и с реактивом Фентона) деградации ХФ.

- **Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)**

Фотоэлектронные спектры регистрировали на спектрометре Kratos Axis Ultra DLD в ЦКП Химического факультета МГУ с использованием. Вакуум во время измерений  $-2 \cdot 10^{-9}$  торр, энергия пропускания – 160 эВ (обзорный), 40 эВ (спектры высокого разрешения), излучение AlK $\alpha$  с энергией 1486.6 эВ с нейтрализатором, в качестве внутреннего стандарта была выбрана линия C1s образца ( $E_{св} = 285$  эВ)

Внизу на рисунке 2.5а показан обзорный РФЭ-спектр и Оже-линии образца SnO<sub>2</sub>/Ti, который мы сравнивали с литературными данными [152].



**Рисунок 2.5.** Обзорный РФЭ спектр анода SnO<sub>2</sub>/Ti и форма Оже-линии SnLMM

- **ИК спектроскопия**

Инфракрасная спектроскопия – один из самых информативных методов химического анализа, которая применяется для определения структур неорганических и органических соединений, присутствующих в твердой, газовой и жидкой фазах, в также в растворах. Спектры жидких или суспендированных образцов изучают в парафиновом масле. Для исследования газообразных образцов необходимы специальные кюветы с большой длиной волны светового пути. Спектр образца сильно зависит от его состояния. У газов наблюдается тонкая вращательная структура. В растворах тонкая структура исчезает из-за столкновения молекул в конденсированной фазе. Идентификация веществ проводится по характеристическим полосам поглощения

(п.п.). Например, для воды это  $3600-3200\text{ см}^{-1}$  и  $1650\text{ см}^{-1}$ . Если вода входит в координационную сферу, то часто наблюдается п.п. в области  $880-650\text{ см}^{-1}$ . А если это вода в клатрате, то кроме полос в высокочастотной области имеется полоса при  $600-300\text{ см}^{-1}$  [150].

В нашей работе после завершения длительного электролиза органическую фазу реакционного раствора экстрагировали хлороформом, добавив хлороформа в объеме, равном взятому объему раствора. После перемешивания и разделения раствора на два слоя (нижний – водная фаза, верхний – органическая), последний использовали для ИК спектроскопического анализа. Спектры были получены на ИК-спектрометре Инфралюм ФТ-801 в области частот  $\nu = 400 - 4000\text{ см}^{-1}$  с таблетками с KBr (фон – спектр KBr). Капли экстракта наносили на таблетки KBr и регистрировали спектр. Отнесение полос поглощения проводили с использованием литературных данных и результатов квантово-химических расчетов.

- **Газовая хроматография**

Те же экстракты были проанализированы методом газовой хроматографии («Хроматэк – Кристалл 2000», газ-носитель – гелий). Колонка с фазой ХЕ-60 длиной 25 метров, диаметр – 0,3 мм, детектор ПИД, температура детектора  $275\text{ }^{\circ}\text{C}$ , температура испарителя  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , скорость потока  $1\text{ мл/мин.}$ , деление  $1/10$ . Режим программирования температуры:  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  (5 мин.), нагрев со скоростью  $20\text{ град./мин.}$  до  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ , затем  $\omega = 10\text{ град./мин.}$  до  $170\text{ }^{\circ}\text{C}$  и далее  $20\text{ град./мин.}$  до  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

## Глава 3. Обсуждение результатов

### 3.1. Изучения окисления хлорфенолов в потенциодинамическом режиме

#### 3.1.1. Платинированные аноды Pt/Pt, Pt/Ti, Ce(Sb)Pt/Ti

Определяли влияние на окисление фенола и хлорфенолов таких факторов как

1. изменение концентрации субстрата  $C$  ( $V=100$  мВ/с, комнатная температура);
  2. изменение с ростом концентрации субстрата площади пиков окисленного вещества, десорбции/адсорбции водорода и кислорода ( $V=100$  мВ/с, комнатная температура);
  3. изменение температуры  $T$  ( $V=100$  мВ/с,  $C=\text{const}$ ).
- *I-E*- кривые окисления хлорфенолов в кислой и щелочной среде

В кислых растворах пики десорбции водорода наблюдаются при  $E(1)=0,1$  В и  $E(2)=0,25$  В (1- слабосвязанный, 2- прочносвязанный с платиной  $H_{\text{адс}}$ ). Окисление платины начинается при потенциале выше 0,8 В, а хлорорганического вещества выше 1,2В. Широкий пик кислорода в катодной области имеет максимум при  $\sim 0,7$  В. Электродные потенциалы *I-E*-кривых при окислении хлорфенолов и электродные реакции приведены в *таблице 3.1*.

При окислении платины возможно образование «активного кислорода»  $\bullet\text{OH}$ -гидроксильных радикалов, физически адсорбированных на окисленной платине. Обратимые реакции электроокисления платины до PtO и PtO<sub>2</sub> имеют соответственно следующие стандартные потенциалы относительно водородного электрода  $E^0 = 0,98 - 0,059$  рН и  $E^0 = 1,05 - 0,059$  рН. В растворе 1 М NaOH это значения 0,213В (PtO) и 0,28В (PtO<sub>2</sub>), а в растворе 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 0,92В (PtO) и 0,98В (PtO<sub>2</sub>) [122]. При работе с хлорсеребряным электродом сравнения получаем значения  $-0,01$  В (PtO) и  $+0,06$  В (PtO<sub>2</sub>) для щелочной среды, а для кислой среды получаются значения  $+0,70$  В (PtO) и  $+0,77$  В (PtO<sub>2</sub>). Близкие к этим значениям мы видим потенциалы вольтамперограмм, которые приведены в *таблице 3.1*. Окисление хлорорганического вещества происходит при более высоких потенциалах, поэтому можно считать, что окисление вещества происходит не на платине, а на оксидной пленке PtO<sub>x</sub>.

**Таблица 3.1.** Потенциалы водородной, кислородной и области окисления (*B*) относительно хлорсеребряного электрода и электродные реакции в этих областях

Среда	Область ЦВА	Pt/Pt	Pt/Ti	CePt/Ti
H <sup>+</sup>	1. H(1) и H(2)	+0,1 и +0,25	+0,08 и +0,25	+0,06 и +0,25
	2. Окисление платины	1,0 – 1,3	0,8 – 1,1	1,0 – 1,45
	<b>3. Окисление S</b>	1,3–1,5	1,5	1,3–1,5
	4. Адсорбция кислорода	0,76	0,8	0,6–0,9
OH <sup>-</sup>	1. H(1) и H(2)	-0,6 и -0,5	-0,65 и -0,5	-0,7 и -0,6
	2. Окисление платины	0,1 – 0,4	0 – 0,2	0 – 0,15
	<b>3. Окисление S</b>	0,8	0,75	0,7
	3. Адсорбция кислорода	-0,1	-0,15	-0,1
H <sup>+</sup>	Область 1	H <sub>адс</sub> – e ⇌ H <sup>+</sup> ; H <sub>адс</sub> + H <sub>2</sub> O – e ⇌ H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>		
	2	Pt + H <sub>2</sub> O – 2e ⇌ PtO + 2H <sup>+</sup> ; PtO + H <sub>2</sub> O – 2e ⇌ PtO <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup>		
	3	S + PtO <sub>x</sub> ⇌ Pt + S <sub>ox</sub>		
	4	PtO + e ⇌ Pt + O <sub>адс</sub> ; (O <sub>адс</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2 e ⇌ H <sub>2</sub> O)		
OH <sup>-</sup>	Область 1	H <sub>адс</sub> + OH <sup>-</sup> – e ⇌ H <sub>2</sub> O;		
	2	Pt + H <sub>2</sub> O – 2e ⇌ PtO + 2H <sup>+</sup> PtO + H <sub>2</sub> O – 2e ⇌ PtO <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup>	PtO <sub>x</sub> + H <sub>2</sub> O – e ⇌ PtO <sub>x</sub> (•OH) + H <sup>+</sup> PtO <sub>x</sub> (•OH) – e ⇌ PtO <sub>x+1</sub> + H <sup>+</sup>	
	3	S + PtO <sub>x</sub> (•OH) <sub>z</sub> – ze ⇌ PtO <sub>x+1</sub> + zH <sup>+</sup> + CO <sub>2</sub> S + PtO <sub>x+1</sub> ⇌ PtO + S <sub>ox</sub>		
	4	PtO + e ⇌ Pt + O <sub>адс</sub> . (O <sub>адс</sub> + H <sub>2</sub> O + 2 e ⇌ 2OH <sup>-</sup> )		

Вольтамперограммы (*I-E* кривые).

**Pt/Pt.** На рисунке **3.1a** они показаны для электрода Pt/Pt с увеличивающейся концентрацией 4-хлорфенола в кислом растворе. Видно, что с ростом начальной концентрации ток возрастает, максимумы пиков водорода и кислорода уменьшаются, значит, окисляемое вещество, и продукты окисления адсорбируются на поверхности анода, блокируя центры адсорбции/десорбции H<sub>адс</sub> и O<sub>адс</sub>. На рис. **3.1б** сопоставлены *I-E* кривые для разных субстратов при их одинаковой концентрации. Видно, что скорость окисления (ток) увеличивается в последовательности **2,4-ДХФ < 4-ХФ ~ 3-ХФ < фенол**. На рисунке **3.1** также показано влияние температуры на примере окисления 4ХФ в кислой (в) и щелочной среде (г). В кислой среде катодный ток в области потенциалов ~1,45 В возрастает с увеличением температуры с небольшим смещением потенциала в сторону меньших значений до 1,2 В. В щелочной среде

окисление платины начинается выше  $+0.1$  В с максимумом при  $+0.25$  В с небольшим смещением в сторону меньших потенциалов и увеличении тока с ростом температуры. Увеличивается ток и в области выше  $0.6$  В и это область окисления вещества. Окисление субстрата происходит при более высоких анодных потенциалах по сравнению с окислением платины. Катодный пик кислородной области со смещением максимума находится при  $-0.1$  В. Как и в кислом растворе, с ростом температуры кислородный пик уменьшается, если в растворе присутствует окисляемое вещество S.

**Pt/Ti.** На рисунке 3.2 на примере Pt(15%)/Ti приведены потенциодинамические кривые окисления 4ХФ для платинированного титанового электрода при увеличении концентрации вещества в кислом (а) и щелочном (б) растворах. Вольтамперограммы рисунка 3.2 (в,г) демонстрируют влияние температуры. Вид кривых тот же, что и у анода Pt/Pt, значения потенциалов отличаются мало. В кислой среде четко виден анодный пик адсорбции кислорода при  $\sim 0,7$  В. Как и у Pt/Pt, для электрода с титановой фольгой повышение концентрации вещества и температуры увеличивает анодный ток в области окисления вещества, пики водорода и кислорода уменьшаются.

Аналогичные данные получены для всех исследованных веществ, а также для анодов Pt/Ti с разным содержанием электроосажденной платины – 10, 15, 25, 38 и 45 вес.% от титана. Ток окисления всегда возрастает с повышением содержания платины в кислых и щелочных растворах исследованных веществ.

**Ce,Pt/Ti и Sb,Pt/Ti.** Вид вольтамперограмм ( $I-E$  кривые на рисунке 3.3) и потенциалы для модифицированных церием и сурьмой платинированных (15% масс.Pt) остаются без изменения. В области окисления субстрата мы видим более высокие значения тока у анода с церием. Для сурьмы в щелочной среде окисление 2,4-дихлорфенола выражено слабо, сурьма, как модификатор, уступает церию. Ток окисления возрастает с повышением начальной концентрации окисляемого вещества ( $C_0$ ), а пики водорода и кислорода уменьшаются. Отметим, что на этих вольтамперограммах области окисления платины и окисления субстрата хорошо разделены. Отчетливо виден отдельный пик окисления S при 1,3 В в кислой среде, но в щелочной среде область окисления размыта.

- **Влияние начальной концентрации вещества на ток окисления**

Как видно из приведенных вольтамперограмм, окисление субстрата не всегда отражается в виде пика, а накладывается на область окисления платины. Поэтому максимальное значение анодного тока  $I$  определяли при фиксированном потенциале: в кислых растворах это 1,5 В, в щелочных 0,8 В (фактически взяты наибольшие значения потенциала развертки). По значениям  $I$ , вычитая тока фона, получаем значения максимального тока окисления  $I_{ox}$ , который характеризует скорость электродного процесса окисления  $S$  при отсутствии диффузионных ограничений.

**Pt/Pt.** На рисунке 3.4 показаны зависимости тока окисления  $I_{ox}$  на платинированной платине от начальной концентрации разных веществ в кислой среде (а) и щелочной (б) среде. Видно, что эти зависимости нелинейные – скорость реакции не подчиняется кинетическому уравнению 1-го порядка. Вид кривых показывает, что формальный кинетический порядок **меньше первого**. Оказалось, что значение  $n$  лежит в интервале от 0,3 до 0,6. Были построены зависимости  $I_{ox}-C^{1/2}$  и, действительно, было получено хорошее спрямление для всех веществ с высоким коэффициентом линейной корреляции 0,98-0,99. Тангенс угла наклона прямых  $I_{ox}-C^{1/2}$  – это константа скорости электроокисления дробного порядка  $K^{1/2}$ , и она имеет разные значения у фенола и хлорфенолов с различным числом атомов хлора, отражая влияние природы вещества на его превращение. Скорость и константы скорости в кислой среде возрастают в ряду **2,4,6-ТХФ < фенол < 3-ХФ < 4-ХФ < 2,4-ДХФ ( $H^+$ )**. Аналогичный результат и для щелочной среды и похожий ряд активности веществ **фенол < 3-ХФ < 4-ХФ < 2,4-ДХФ ( $OH^-$ )**. Наибольшая скорость окисления у 2,4-дихлорфенола, а наименьшая у 2,4,6-трихлорфенола.

**Pt/Ti.** На рисунке 3.5 в качестве примера приведены концентрационные зависимости тока окисления в кислом и щелочном растворах фенола и хлорфенолов для образца с 15% платины. Видно, что они также нелинейные и хорошо преобразуются в линейные при условии  $n = 1/2$ ). Скорости ( $I_{ox}$ ) и константы скорости окисления веществ ( $K^{1/2}$ ) увеличиваются в последовательности **2,4,6-ТХФ → фенол → 3-ХФ → 4-ХФ → 2,4-ДХФ ( $H^+$  и  $OH^-$ )** как в кислых, так и в щелочных растворах веществ. Ряды активности веществ в окислении на Pt/Pt и Pt/Ti анодов согласуются.

В случае анодов Pt/Ti количество электроосажденной платины варьировали (см. часть 2). Для всех образцов Pt/Ti и всех веществ и анодов наблюдались нелинейные зависимости  $I_{ox}-C$  в кислых и в щелочных растворах (рисунок 3.6). В билогарифмических координатах получаются прямые линии с тангенсом угла наклона около 0,5 (б). Хорошее спрямление получается в координатах  $I_{ox}-C^{1/2}$ . Ток окисления и константа скорости  $K^{1/2}$  (тангенс угла наклона прямых рис.б) зависели от количества платины и природы вещества, что видно из гистограммы.

**Таблица 3.2.** Значения константы скорости электроокисления дробного порядка  $K^{1/2}$  [мА/М<sup>1/2</sup>] для электродов, не содержащих оксидов

Электрод	Среда	фенол	3-ХФ	4-ХФ	2,4-ХФ	2,4,6-ТХФ
Pt/Pt *	H <sup>+</sup>	198	234	261	288	292
Pt/Pt	H <sup>+</sup>	210	233	292	319	-
Pt(10%) /Ti *	H <sup>+</sup>	190	195	292	293	190
Pt(15%) /Ti	H <sup>+</sup>	190	195	292	299	256
Pt(25%) /Ti	H <sup>+</sup>	222	264	291	328	-
Pt(38%) /Ti	H <sup>+</sup>	238	267	298	368	-
Pt(45%) /Ti	H <sup>+</sup>	239	294	332	374	269
Ce,Pt(15%) /Ti	H <sup>+</sup>	209	238	376	279	290
Sb,Pt(15%) /Ti	H <sup>+</sup>	245	275	292	357	-
Pt/Pt	OH <sup>-</sup>	196	231	258	286	-
Pt (10%)/Ti	OH <sup>-</sup>	198	234	261	289	-
Pt (15%)/Ti	OH <sup>-</sup>	198	233	261	289	-
Pt (25%)/Ti	OH <sup>-</sup>	221	233	292	319	-
Pt (38%)/Ti	OH <sup>-</sup>	246	258	263	275	-
Pt (45%)/Ti	OH <sup>-</sup>	268	292	322	355	-
Ce,Pt (15%)/Ti	OH <sup>-</sup>	241	246	277	301	210
Sb,Pt (15%)/Ti	OH <sup>-</sup>	203	258	263	275	325

*Примечание:* (\*) – прекурсор платины K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, остальные получены из K<sub>2</sub>[Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>].

Значения констант  $K^{1/2}$  возрастают в ряду **фенол → 3-ХФ → 4-ХФ → 2,4-ДХФ** у всех образцов с кислыми и щелочным фоном. Для 2,4,6-трихлорфенола мы видим понижение значений  $K^{1/2}$  по сравнению с другими субстратами. Более низкая активность к окислению у 2,4,6-ТХФ уже отмечалась выше. Различие  $K^{1/2}$  в кислых и щелочных растворах небольшое – от 10 до 20 процентов. С ростом содержания

платины  $K^{1/2}$  возрастают практически линейно. Напомним, что ток окисления соответствует геометрической (видимой поверхности анода –  $2 \text{ см}^2$ ), а она одинаковая у всех систем. Если нормировать константы ( $K^{1/2*}$ ), разделив  $K^{1/2}$  на вес.% Pt, то мы не получаем одинаковых значений  $K^{1/2*}$  (см. ниже).

<i>Вещество и % Pt</i>	<b>10</b>	<b>15</b>	<b>25</b>	<b>38</b>	<b>45</b>
<i>фенол</i>	19	13,5	9	6,2	5,3
<i>3-хлорфенол</i>	19,5	14,2	10,5	7	6,5
<i>2,4 -дихлорфенол</i>	29	21	13	10	8,3

Значит, добавление платины на Ti-подложку не дает пропорционального повышения  $K^{1/2}$ , а это означает, что в окислении большая часть платины уже не участвует. Таким образом, не стоит увеличивать содержание платины выше 15% по данным РФА или 2,2 вес.% от всего Ti, т.к. это нецелесообразно.

**Ce(Sb)Pt/Ti.** На рисунке 3.7 показаны концентрационные зависимости тока окисления для модифицированных церием и сурьмой платино-титановых анодов. Их нелинейный вид сохраняется, как и в целом, ряд активности: 2,4-дихлорфенол легче подвергается электроокислению по сравнению с монохлорфенолами и трихлорфенолом. В табл. 3.2 сведены все  $K^{1/2}$  для всех Pt-Ti анодов без оксидов.

Результаты сравнительного исследования электрокаталитической активности анодов Pt/Ti и Ce,Pt/Ti в окислении веществ в кислой среде изложено в нашей статье *ЖФХ.2016,Т.90,№6,С.960*. Там отмечено, что для некоторых веществ показатель степени при концентрации окисляемого вещества меньше  $1/2$  (тангенс угла наклона в координатах  $\ln I_{ox} - \ln C$  дает значение  $\sim 0,3$ ). Поэтому, имеет смысл рассматривать возможность участия в окислении не только димеров, но и тримеров молекул ХФ. Образование и устойчивость молекулярных ассоциатов фенола и ХФ проанализированы методами квантовой химии, результаты мы приводим в разделе 3.1.3. Концентрационные зависимости скорости электроокисления с дробным кинетическим порядком можно объяснить адсорбцией из раствора на электроде ассоциированных форм молекул субстрата (димеров и тримеров). Перед стадией электроокисления S нужна диссоциация комплекса с образованием мономерной формы вещества. Эта стадия, по-видимому, и является лимитирующей стадией электроокисления.

- **Влияние начальной концентрации вещества на общие количества окисленного вещества, адсорбированных/десорбированных Н и О**

Результаты в виде относительных изменений суммарной площади пиков адсорбции /десорбции атомарных форм водорода Н(1)+Н(2), окисленного вещества и десорбированного кислорода для анодов **Pt/Pt, Pt/Ti** и **Ce,Pt/Ti** показаны на графиках рисунка **3.8**. С увеличением концентрации субстрата общее количество окисленного вещества ОХ возрастает на 20-30% и до 60% у образца с церием, но десорбция водорода и образование  $O_{адс}$  снижаются ( $S\%$  – отрицательные величины) из-за блокировки поверхности хемосорбированным субстратом и/или продуктами его окисления. Зависимости  $S\%$  – С почти прямые линии, поэтому можно рассчитать и сравнить линейные концентрационные градиенты  $\Delta S/\Delta C$  (таблица 3.3).

Из таблицы видно, что у образца с церием линейный градиент увеличения общего количества окисленного вещества существенно больше, чем у Pt/Ti анода (рост в 1,5 - 2 раза как для кислых растворов моно ХФ и 2,4,5-ТХФ, так и щелочных).

**Таблица 3.3.** Линейный градиент  $\Delta S/\Delta C$  (площади пиков S) окисления вещества десорбции/адсорбции водорода и десорбции кислорода.

вещество	3ХФ		4ХФ		2,4,6-ТХФ		
	Pt/Ti	CePt/Ti	Pt/Ti	CePt/Ti	Pt/Pt	Pt/Ti	CePt/Ti
Анод, Н+							
<b>ОХ</b>	+337	+663	+351	+687	+ 212	+ 107	+213
<b>Адс.Н</b>	-320	-413	-344	-441	-172	-118	-179
<b>Дес.О</b>	-266	-181	-306	-159	-410	- 273	-229
вещество	3ХФ			4ХФ			
	Pt/Pt	Pt/Ti	CePt/Ti	Pt/Ti	CePt/Ti		
Анод, ОН-							
<b>ОХ</b>	+ 266	+ 469	+ 662	+ 240	+ 351		
<b>Дес.Н</b>	-181	-675	-409	-442	-344		
<b>Дес.О</b>	-229	-675	-135	-405	-306		

Градиент снижения числа центров адсорбции/десорбции атомарных форм кислорода и водорода также изменяется в присутствии церия. Значения ( $\Delta S/\Delta C$ ) у CePt/Ti для десорбции кислорода (кислая среда) и десорбции кислорода и адсорбции водорода (щелочная среда) уменьшаются по модулю. Это означает, что церий препятствует ингибированию центров адсорбции Н и О. В большей степени это выражено для кислорода в щелочном растворе 3ХФ:  $675/135 = 5$  раз, тогда как у

водорода только в 1,7 раза, а в окислении рост в  $662/469 = 1,4$  раза. Полученный результат подтверждает оксофильные свойства церия. Если характеристику  $(\Delta S/\Delta C)_{OX}$  сравнивать для анодов Pt/Pt и Pt/Ti, то видно, что для ОХ она выше у Pt/Ti в щелочном растворе 3ХФ, но меньше в кислом растворе ТХФ. Поэтому в первом случае ингибирование центров  $H_{адс}$  и  $O_{адс}$  весьма значительное, а во втором в разы меньше. Природа субстрата и состав анода влияют на окисление, а окисление на ингибирование субстратом центров адсорбции водорода и кислорода. Увеличение активности со снижением блокировки обеспечивает церий в составе анода Pt/Ti.

- **Влияние температуры на скорость окисления хлорфенолов**

На рисунке 3.9 приводятся температурные зависимости тока окисления ХФ с анодами Pt/Pt и Pt/Ti, которые могут быть представлены в аррениусовских координатах для определения экспериментальной энергии активации реакции  $E_a$  и логарифма предэкспоненциального множителя  $\ln(I_{ox})_0$ . Из рис.3.9 б,г видно, что в электроокислении изменяется и  $E_a$  и  $\ln(I_{ox})_0$ . Их значения сведены в таблицу 3.4.

**Таблица 3.4.** Значения эффективной энергии активации электроокисления веществ ( $E_a$ , кДж/моль) и предэкспоненциального множителя  $A \cdot 10^{-4}$  (курсив)

Электрод	Среда	фенол		3-ХФ		4-ХФ		2,4-ДХФ		2,4,6-ТХФ	
Pt/Pt	H <sup>+</sup>	<b>24</b>	<i>7.2</i>	11	<i>1.2</i>	<b>12</b>	<i>0.06</i>	<b>21</b>	<i>11</i>	19	<i>18</i>
Pt (15%)/Ti	H <sup>+</sup>	12	<i>6.4</i>	<b>15</b>	<i>0.04</i>	<b>17</b>	<i>0.09</i>	<b>17</b>	<i>0.1</i>	22	<i>35</i>
Pt (25%)/Ti	H <sup>+</sup>	10	<i>3.6</i>	12	<i>1.6</i>	19	<i>3.6</i>	26	<i>9.5</i>	28	<i>4.4</i>
Pt (38%)/Ti	H <sup>+</sup>	11	<i>1.4</i>	13	<i>6.4</i>	10	<i>8.2</i>	16	<i>6.4</i>	24	<i>43</i>
Ce,Pt(15%)/Ti	H <sup>+</sup>	13	<i>24</i>	<b>14</b>	<i>0.03</i>	<b>20</b>	<i>4.3</i>	<b>20</b>	<i>0.3</i>	18	<i>6.5</i>
Sb,Pt(15%)/Ti	H <sup>+</sup>	15	<i>1.6</i>	16	<i>1.7</i>	19	<i>3.7</i>	21	<i>4.2</i>	23	<i>4.1</i>
Pt/Pt	OH <sup>-</sup>	11	<i>1.3</i>	16	<i>1.7</i>	15	<i>18</i>	17	<i>1.8</i>	13	<i>2.4</i>
Pt(15%)/Ti	OH <sup>-</sup>	12	<i>6.6</i>	<b>27</b>	<i>16.4</i>	<b>23</b>	<i>2.2</i>	<b>15</b>	<i>0.06</i>	22	<i>5.6</i>
Pt (25%)/Ti	OH <sup>-</sup>	12	<i>8.6</i>	14	<i>3.6</i>	18	<i>7.8</i>	24	<i>4.3</i>	21	<i>5.4</i>
Ce,Pt(15%)/Ti	OH <sup>-</sup>	15	<i>1.3</i>	16	<i>1.7</i>	19	<i>12</i>	21	<i>44</i>	26	<i>9.5</i>
Sb,Pt (15%)/Ti	OH <sup>-</sup>	16	<i>17</i>	18	<i>4.2</i>	23	<i>3.8</i>	26	<i>15</i>	27	<i>16</i>

Из данных таблицы следует, что в анодном окисления на Pt/Ti анодах в кислой среде прослеживается тенденция изменения  $E_a$  в возрастающей последовательности **фенол ~ 3-ХФ < 4-ХФ < 2,4-ДХФ < 2,4,6-ТХФ**. Нижние значения  $E_a$  составляют около 10-15 кДж/моль, и они увеличиваются в указанном ряду до 28 кДж/моль, т.е. в два раза. Отметим, что это кажущиеся энергии активации  $E_a$  сложного процесса электроокисления. В гетерогенной реакции большое значение играет прочность связи субстрата с поверхностью анода. Добавка церия к Pt не влияет на превращение 3-ХФ, но при небольшом увеличении  $E_a$  дает увеличение предфактора окисления 4 и 2,4-ДХФ в кислой среде, что приводит к росту активности.

Конечно, температурные зависимости, которые мы видим на рис.3.9, близки к линейной форме, поскольку интервал температур узкий. Можно было бы определить температурный коэффициент электроокисления, но такая формальная обработка, лишаящая нас возможности сделать важные заключения и корреляции.

Если рассматривать только электрохимический механизм реакции окисления органического вещества, то это обмен электронами между реагентом, токопроводящим материалом и средой электролита. Энергия активации является не только функцией природы реагирующих фаз, но и изменения потенциала на границе электрод-электролит. Центральным вопросом теоретической электрохимии еще со времен появления в 1933 году работ академика А.Н.Фрумкина является связь скорости электродного процесса со структурой границы раздела фаз «электрод-раствор». В последствии на кафедре электрохимии МГУ проф. Б.Б. Дамаскиным была создана количественная теория обратимой адсорбции ионов и органических соединений на электродах – образования на электродах конденсированных слоев органических соединений. При электрокатализе адсорбционные взаимодействия реагента или интермедиата с электродом ускоряют электродную реакцию. Помимо адсорбционных слагаемых в записи кажущейся энергии активации реакции согласно приведенному выше соотношению полезно учесть и вклад поверхностной диффузии, изменения состава поверхности электрода (реконструкции) и других сложных явлений.

### 3.1.2. Оксид-титановые аноды $Ox/Ti$ и $Pt/Ox/Ti$ , где $Ox = SnO_2, PbO_2, IrO_2$

На рисунке 3.10 в качестве примера показаны вольтамперограммы кислых и щелочных растворов 2,4-дихлорфенола и 4-хлорфенола для электродов без платины. Видно, что водородная и кислородная области отсутствуют, а окисление вещества начинается при потенциалах выше 1,6 В в кислых растворах и 1,2 В в щелочных (а, б). У образца с оксидом иридия потенциалы понижены: окисление выше 1,5 В и 0,7 В (в, г) соответственно. В щелочной среде окисление на электроде  $IrO_2/Ti$  (на рис.3.10 показан пример для 4-хлорфенола) начинается при меньшем потенциале, чем на электроде  $SnO_2/Ti$  (в) и скорости окисления выше при одинаковых значениях  $E$ .

Кривая для фонового раствора лежит существенно ниже по значениям тока, который возрастает с увеличением концентрации окисляемого вещества и температуры. Ток в максимуме определялся при 2,5 и 1,6 В для кислой и щелочной среды соответственно (максимальное значение развертки  $E$ ).

На рисунке 3.11 показаны вольтамперограммы для платинированных оксид-титановых анодов. Пики водородной и кислородной области находятся при тех же потенциалах, что и в случае платинированного титана. Окисление фенола и хлорфенолов наблюдается при более высоких катодных потенциалах по сравнению с окислением электрода в фоновом растворе. Потенциалы окисления на  $Pt/SnO_2/Ti$  значительно меньше, чем на  $SnO_2/Ti$  при приблизительно одинаковых значениях скорости окисления (а, б). Анодный ток окисления субстрата  $I_{ox} = I - I_{фон}$  возрастает с ростом концентрации вещества и температуры опыта. Для  $Pt/IrO_2/Ti$  (г) анодный ток при  $E > 1.2$  В (окисление S в кислой среде) увеличивается в ряду **2,4-ДХФ < 4-ХФ ~ 3-ХФ < фенол**, что согласуется с рядом активности веществ для  $Pt/Pt$  и  $Pt/Ti$  анодов. Скорости окисления фенола выше, чем у 2,4,6-трихлорфенола в диапазоне потенциалов 1,7–2,5 В. Токи пиков водорода и кислорода уменьшаются с увеличением концентрации окисляемого вещества, что говорит о влиянии субстрата на доступность центров адсорбции/десорбции водорода и кислорода.

На рисунках 3.12 и 3.13 показаны зависимости тока окисления в максимуме от концентрации вещества в кислом и щелочном растворе с анодами  $SnO_2/Ti$ ,  $IrO_2/Ti$  (рис.3.12) и  $Pt/SnO_2/Ti$ ,  $Pt/IrO_2/Ti$  (рис.3.13). Видно, что они нелинейные, и это

говорит о невыполнимости первого кинетического порядка. Используя билогарифмические координаты  $\ln I_{ox} - \ln C$ , можно определить значение формального кинетического порядка  $n$ . Для анодов Oх/Ті значения  $n$  лежали в пределах от 0,4 до 0,55, т.е. опять близкое к  $n = 1/2$  и для оксидных анодов. Мы объяснили этот результат участием в электрохимических превращениях димеризованной формы субстрата. Возможно, исключением является анод с IrO<sub>2</sub>, кривизна линий зависимости ток–С в условиях кислой среды (рис.3.12 в) не сильно выражена и альтернативно, порядок может считать первым. Однако, в целом дробный порядок, предложенный нами для кинетики электроокисления фенола и хлорфенолов на платинированных анодах, выполняется и для оксидных анодов. Модель ассоциированных фенольных молекул, участвующих в электроокислении, применима и здесь.

На рисунке 3.14 показаны линеаризованные кинетические зависимости. Видно, что спрямление хорошее ( $R^2$  до 0.99), нижний предел коэффициента линейной корреляции не ниже  $R = 0.985$ . Тангенс угла наклона прямых  $I_{ox} = f(C^{1/2})$  – это значение эффективной константы скорости дробного порядка  $K^{1/2}$  для электрокаталитического процесса с участием димеров фенольных молекул. Значения  $K^{1/2}$  для кислых и щелочных растворов всех веществ и анодов с оксидами приведены в *таблице 3.5*.

Используя данные таблиц 3.2 и 3.5, сравним активность Pt/Ті и Oх/Ті анодов. У образцов SnO<sub>2</sub>/Ті и IrO<sub>2</sub>/Ті для фенола, моно- и дихлорфенола значения  $K^{1/2}$  выше в 1,5 раза по сравнению с платинированным Ті-анодом, а у 2,4,6-ТХФ одинаковые. Значит, можно полностью заменить платину на оксид. У анода SnO<sub>2</sub>/Ті константы  $K^{1/2}$  в кислой и в щелочной среде почти одинаковые (в щелочной на 13% больше). У образца IrO<sub>2</sub>/Ті результат другой: в щелочной среде  $K^{1/2}$  монохлорфенолов уменьшены на 10-15%, но в случае 2,4,6-ТХФ при замене кислоты на щелочь  $K^{1/2}$  уже увеличиваются в 1,5 раза. Активность нанесенных на Ті оксидов в условиях щелочной среды анодного окисления возрастает в ряду **PbO<sub>2</sub> < SnO<sub>2</sub> < IrO<sub>2</sub>**.

Платинирование SnO<sub>2</sub>-титанового анода практически не влияет на  $K^{1/2}$  в окислении кислых и щелочных растворов хлорфенолов. У анодов с IrO<sub>2</sub> после нанесения платины активность димеров даже снижается в 1,6 раза. Отметим, что активность IrO<sub>2</sub>/Ті (в таблице  $K^{1/2}$  выделены) больше активности SnO<sub>2</sub>/Ті и PbO<sub>2</sub>/Ті.

**Таблица 3.5.** Значения константы скорости электроокисления дробного порядка  $K^{1/2}$  [мА/М<sup>1/2</sup>] для Ti-электродов с оксидами - **Ox/Ti** и **Pt/Ox/Ti**

Электрод	Среда	фенол	3-ХФ	4-ХФ	2,4-ДХФ	2,4,6-ХФ
<b>SnO<sub>2</sub>/Ti</b>	H <sup>+</sup>	310	313	327	408	-
<b>IrO<sub>2</sub>/Ti</b>	H <sup>+</sup>	<b>426</b>	<b>496</b>	<b>526</b>	<b>568</b>	<b>273</b>
<b>Pt/SnO<sub>2</sub>/Ti</b>	H <sup>+</sup>	209	299	332	364	256
<b>Pt/PbO<sub>2</sub>/Ti</b>	H <sup>+</sup>	324	332	<b>480</b>	<b>492</b>	-
<b>Pt/IrO<sub>2</sub>/Ti</b>	H <sup>+</sup>	268	296	322	355	301
<b>SnO<sub>2</sub>/Ti</b>	OH <sup>-</sup>	313	358	368	457	371
<b>PbO<sub>2</sub>/Ti</b>	OH <sup>-</sup>	247	290	335	374	-
<b>IrO<sub>2</sub>/Ti</b>	OH <sup>-</sup>	<b>417</b>	<b>463</b>	<b>517</b>	<b>574</b>	<b>410</b>
<b>Pt/SnO<sub>2</sub>/Ti</b>	OH <sup>-</sup>	336	348	466	474	-
<b>Pt/IrO<sub>2</sub>/Ti</b>	OH <sup>-</sup>	335	407	441	499	-
<b>Pt/PbO<sub>2</sub>/Ti</b>	OH <sup>-</sup>	252	284	317	328	-

Платинирование уменьшает активность оксидноиридиевого Ti анода. Для образцов с платиной наименее активный в щелочных растворах электрод с PbO<sub>2</sub>. Но в кислой среде, мы обнаружили высокие значения константы скорости окисления 4-хлорфенола и 2,4-дихлорфенола у образца Pt/PbO<sub>2</sub>/Ti, сравнимые с высокой активностью образца IrO<sub>2</sub>/Ti. По экологическим соображениям IrO<sub>2</sub> лучше PbO<sub>2</sub>.

Итак, анод IrO<sub>2</sub>/Ti показал наилучшие электрокинетические свойства не зависимо от типа фонового раствора. Нанесение платины на IrO<sub>2</sub> не целесообразно, но исключением является окисление щелочного раствора 2,4-дихлорфенола.

На рисунке **3.15** демонстрируются концентрационные зависимости относительного изменения площади пиков S% (суммарных количеств) для десорбции/адсорбции водорода и адсорбции кислорода и окисленного вещества с анодами Pt/SnO<sub>2</sub>/Ti и Pt/IrO<sub>2</sub>/Ti для некоторых субстратов. В них отражены влияние среды (**a**), роль природы оксидной прослойки (**б**) и результат сравнение электрохимической активности платиносодержащих Ti электродов без оксида иридия

и с оксидом иридия. Как и в случае анодов Pt/Ti зависимости S%–С для реакции ОХ и десорбции/адсорбции водорода и кислорода антибатные: общее количество окисляемого вещества возрастает, а содержанием  $O_{адс}$  и  $H_{дес}$  падает из-за блокировки центров поверхности анода в первую очередь прочно адсорбированными ассоциатами молекул реагента. Линейные градиенты по концентрации – это характеристика  $\Delta S\%/\Delta C$  – приводятся в *таблице 3.6*.

**Таблица 3.6.** Линейный градиент  $\Delta S/\Delta C$  (S – площади пиков области окисления, водородной и кислородной) для платинированных анодов Pt/OX/Ti

вещество	4XФ		2,4-ДХФ		
	Pt/SnO <sub>2</sub> /Ti		Pt/SnO <sub>2</sub> /Ti	Pt /IrO <sub>2</sub> /Ti	
Анод, H+	Pt/SnO <sub>2</sub> /Ti		Pt/SnO <sub>2</sub> /Ti	Pt /IrO <sub>2</sub> /Ti	
<b>ОХ</b>	+ 406		+ 295	+ 423	
<b>Адс.Н</b>	– 438		–444	–530	
<b>Дес.О</b>	– 608		–698	–621	

вещество	4XФ			3XФ	
	Pt/SnO <sub>2</sub> /Ti	Pt/ IrO <sub>2</sub> /Ti	Pt/Ti	Pt/IrO <sub>2</sub> /Ti	Pt/Ti
Анод, OH-	Pt/SnO <sub>2</sub> /Ti	Pt/ IrO <sub>2</sub> /Ti	Pt/Ti	Pt/IrO <sub>2</sub> /Ti	Pt/Ti
<b>ОХ</b>	+ 166	+315	+232	+ 418	+ 295
<b>Дес.Н</b>	– 167	–316	–408	– 438	– 530
<b>Дес.О</b>	– 238	–453	–453	– 625	– 698

Из данных таблицы видно, что градиент концентрационного изменения S% зависит от среды и состава анода. Если сравнить окисление 4-ХФ в кислой и щелочной среде с электродом Pt/SnO<sub>2</sub>/Ti, то видно, что в кислом растворе окисление по брутто количеству больше, больше и ингибирующий эффект реакции на адсорбцию/десорбцию водорода и кислорода. Активность у Pt/IrO<sub>2</sub>/Ti выше, по сравнению с Pt/Ti в случае щелочных растворов 4ХФ и 3-ХФ. Также больше окисление 2,4-ДХФ на аноде Pt /IrO<sub>2</sub>/Ti по сравнению с Pt/SnO<sub>2</sub>/Ti, причем блокировка центров адсорбции у образца с оловом очень значительная. Из сравнения данных для анодов Pt/Ox/Ti (3ХФ и 4ХФ) видно, что у Pt/IrO<sub>2</sub>/Ti образца активность по окислению ХФ больше в 1,4 раза по сравнению с Pt/Ti , а снижение адсорбционной способности по водороду и кислороду у них одинаковое или даже меньше.

Теперь рассмотрим влияние температуры на скорость электроокисления. На рисунке 3.16 показаны некоторые температурные зависимости, а на графиках рис.3.17 их вид в аррениуссовских координатах. Рассчитанные значения экспериментальной энергии активации электроокисления и предфактора сведены в таблицу 3.7.

**Таблица 3.7.** Значения эффективной энергии активации электроокисления веществ ( $E_a$ , кДж/моль) и предэкспоненциального множителя  $A \cdot 10^{-4}$  (курсив)

Электрод	Среда	фенол	3-ХФ	4-ХФ	2,4-ДХФ	2,4,6-ТХФ
<b>SnO<sub>2</sub>/Ti</b>	H <sup>+</sup>	15 <i>1.2</i>	<b>27</b> <i>20</i>	25 <i>5.9</i>	18 <i>8.9</i>	22 <i>35</i>
<b>IrO<sub>2</sub>/Ti</b>	H <sup>+</sup>	30 <i>16</i>	<b>16</b> <i>0.2</i>	29 <i>26</i>	31 <i>51</i>	24 <i>5.6</i>
<b>Pt / SnO<sub>2</sub> / Ti</b>	H <sup>+</sup>	10 <i>2.4</i>	<b>28</b> <i>39</i>	15 <i>1.7</i>	18 <i>6.5</i>	25 <i>5.9</i>
<b>Pt / IrO<sub>2</sub> / Ti</b>	H <sup>+</sup>	12 <i>6.4</i>	<b>19</b> <i>1.3</i>	16 <i>1.7</i>	20 <i>2.2</i>	29 <i>32</i>
<b>SnO<sub>2</sub>/Ti</b>	OH <sup>-</sup>	20 <i>4.5</i>	27 <i>13</i>	<b>27</b> <i>22</i>	25 <i>6</i>	23 <i>4.3</i>
<b>PbO<sub>2</sub>/Ti</b>	OH <sup>-</sup>	16 <i>1.8</i>	19 <i>1.6</i>	21 <i>5.5</i>	23 <i>4.4</i>	24 <i>11</i>
<b>IrO<sub>2</sub>/Ti</b>	OH <sup>-</sup>	32 <i>52</i>	<b>24</b> <i>3,5</i>	<b>28</b> <i>39</i>	28 <i>4.4</i>	30 <i>2.5</i>
<b>Pt / SnO<sub>2</sub> / Ti</b>	OH <sup>-</sup>	18 <i>6.5</i>	20 <i>40</i>	20 <i>1.2</i>	29 <i>44</i>	27 <i>12</i>
<b>Pt / PbO<sub>2</sub> / Ti</b>	OH <sup>-</sup>	22 <i>34</i>	23 <i>37</i>	25 <i>5.6</i>	26 <i>17</i>	21 <i>5.4</i>
<b>Pt / IrO<sub>2</sub> / Ti</b>	OH <sup>-</sup>	31 <i>52</i>	<b>29</b> <i>49</i>	<b>27</b> <i>20</i>	22 <i>7</i>	28 <i>16</i>

На рисунке 3.18 значения  $E_a$  из таблицы 3.7, дополненные данными таблицы 3.4, представлены в виде гистограммы для электроокисления трех веществ – 4-хлорфенола, 3-хлорфенола и 2,4-дихлорфенола в кислой и щелочной среде. Эффективные энергии активации электроокисления  $E_a$  в случае анодов с оксидами, как правило, выше, по сравнению с анодами без оксидов. Наибольшие значения  $E_a$  у анода с оксидом иридия, рост активности катализатора обеспечивает увеличение предфактора реакции  $A$ . Для электродов SnO<sub>2</sub>/Ti и Pt/SnO<sub>2</sub>/Ti при окислении 4-ХФ не наблюдается столь сильного влияния среды на значения  $E_a$ , как в случае 3-ХФ и 2,4-ДХФ. Эффективная энергия активации окисления в щелочной среде, как правило, существенно выше, по сравнению с кислой средой, особенно на платинированных образцах за исключением, как уже отмечено, системы 4ХФ–SnO<sub>2</sub>.

Из результатов изучения кинетики диффузионно не лимитированного электродного процесса окисления фенола и хлорфенолов (данные ЦВА) можно выделить следующую закономерность, наблюдаемую для разных анодов и веществ.

Электрохимическое превращение (деградация фенольного вещества), несомненно, должно идти через стадию адсорбции исходного вещества на поверхности анода. Отсутствие целочисленного порядка  $n=1$  для зависимости скорости окисления от начальной концентрации вещества мы видим у всех изученных систем. Традиционным объяснением этого результата была бы дезактивация центров вследствие прочной адсорбции (хемосорбции), однако мы предлагаем сделать акцент на диссоциативную адсорбцию субстрата, находящегося в виде димеров и тримеров в фоновом растворе и на поверхности электрода. Перед электродной реакцией адсорбированный молекулярный комплекс должен распасться (диссоциировать), что определяет скорость процесса в целом. Диссоциация комплекса – это лимитирующая стадия электрокаталитической реакции.

### 3.1.3. Ассоциаты хлорфенолов (квантово-химические расчеты)

На рисунках 3.19 – 3.21 приводятся результаты квантово-химических расчетов, полученных при работе с программным комплексом *HyperChem 8.0*.

Молекулы, их дипольные моменты и электрфильность (значения энергии нижней вакантной молекулярной орбитали  $E_{НВМО}$ ) демонстрирует рис.3.19. Видно, что дипольный момент свободной молекулы увеличивается в ряду *фенол* → *3-хлорфенол* → *4-хлорфенол*, а затем с увеличением числа атомов хлора он уменьшается.

У фенола значение  $E_{НВМО}$  положительное и это указывает на то, что фенол является **нуклеофилом**. У хлорфенолов отрицательные  $E_{НВМО}$ , т.е. эти вещества – **электрофилы**. Электрофильность растет с увеличением числа атомов хлора.

Наименьший дипольный момент и наибольшая электрофильность у 2,4,6-ТХФ.

На рис.3.20 приведены результаты анализа образования за счет водородных связей молекулярных комплексов хлорфенолов с молекулой воды и друг с другом. Длина водородной связи у димеров и тримеров хлорфенолов такая же, как и между фенольной молекулой и водой – 1.83 ангстрема. Однако у димера 2,4-дихлорфенола

водородная связь между ОН группами удлиняется (3.36 Å) и появляется связь между атомом Н одной молекулы и атомом Cl другой молекулы. Если сравнить энергию связи в молекулярных комплексах субстрата X с водой, друг с другом X+X (димер) и X+X+X (тример), то, как хорошо видно из гистограммы, максимальные значения энергии водородной связи в димерах 3ХФ и 4ХФ (4 ккал/моль). Они в два раза выше, чем в ассоциате X с водой. Энергия связи в тримере, отнесенная на одну связь, наименьшая у 2,4-дихлорфенола и наибольшая у 4-хлорфенола. Важный результат – это отсутствие ассоциации у молекул 2,4,6-трихлорфенола. Хлор способствует образованию димеров и тримеров с водородной связью в случае монохлорфенолов, но ассоциаты  $X_2$  и  $X_3$  не образуются у дихлорфенола и трихлорфенола. Также не образуется ассоциат из молекул 2,4-ДХФ и 2,4,6-ТХФ с водой.

Методом молекулярной динамики были проанализированы ассоциаты хлорфенолов, находящихся в окружении молекул воды. На рисунке 3.21 показан «водяной куб» с 48 молекулами воды, моделирующий водный раствор. Как изменяются межъядерные расстояния в молекулах при ассоциации? Это также было проанализировано в наших расчетах. Установлено, что они увеличиваются при образовании димера. Для связей С–О и С–Cl увеличение небольшое (не больше 1,6 и 5,2% соответственно). Наибольшее увеличение длин связи у 4-хлорфенола. Но для водородной связи О...Н увеличение составило уже **более 80%** (рис. 3.21б).

Итак, расчеты показывают возможность существования димеров и тримеров хлорфенолов с водородной связью, прочность которой существенно выше по сравнению с ассоциатами X+вода. Энергия водородной связи ( $E_{H...O}$ ) наибольшая у монохлорфенолов, а у молекул трихлорфенола ассоциации нет. Только для фенола  $E_{H...O}$  одинаковые при ассоциации X с водой и X+X, но для тримера уже значительный рост  $E_{H...O}$ . Ассоциация наблюдается и в более сложной системе с «растворенными молекулами», когда X окружают молекулы воды. В этом случае ассоциация мало влияет на длины связей молекулы X, но значительное увеличение длины связи О...Н между атомом кислорода и водорода фенольной группы мы получаем для хлорфенолов – это уже почти двухкратный рост в случае 4-ХФ.

### Заключение к разделу 3.1

Мы провели систематическое исследование электрокаталитической активности анодов с Ti токопроводящей подложкой без Pt и с Pt для процесса окисления в кислых и щелочных водных растворах фенола и хлорфенолов ряда 3-ХФ, 4-ХФ, 2,4-ДХФ, 2,4,6-ТХФ, используя ЦВА (потенциодинамический метод). Результаты исследования показали влияние природы анода на скорость электроокисления фенола и хлорфенолов. Большое значение на электрокаталитическое превращение хлорфенолов оказывает количество атомов хлора. Слабую способность к электроокислению у 2,4,6-ТХФ можно объяснить пониженным дипольным моментом и наибольшей электрофильностью молекулы по сравнению с другими веществами. Низкая активность трихлорфенола получена для всех систем, и она может быть связана с отсутствием димеризации у этих молекул согласно результатам квантовохимических расчетов и более сильной хемосорбцией индивидуальных молекул.

Концентрационные зависимости скорости электроокисления нелинейного вида характерны для всех систем, поэтому есть основание считать, что формальный дробный кинетический порядок  $n = 1/2$  может означать, что в реакции участвуют молекулярные комплексы (ассоциаты) молекул. Возможность их образования и устойчивость была показаны методами квантовой химии. В реальном эксперименте ассоциаты из раствора адсорбируются на поверхности электрода, диссоциируют и затем вступают в электрохимическую реакцию. Это можно записать схемой



Полученные значения константы скорости  $K^{1/2}$  для всех систем свидетельствуют о влиянии строения субстрата, материала анода и среды (кислая, щелочная). У хлорфенолов с большим числом атомов хлора возможно образование связи Н-хлор, которая также влияет на активность ассоциата. Проанализировано влияние на электрокаталитическую активность систем таких факторов как скорость развертки потенциала, состав анода, концентрация субстрата, температура. Установлено, что в потенциодинамическом режиме окисления всех веществ на исследованных нами анодах кинетический порядок меньше единицы, что связано с распадом ассоциатов перед электродной реакцией, который, по нашему мнению, является медленным

процессом. Не ассоциированные молекулы 2,4,6-трихлорфенола хемосорбируются на поверхности с образованием неактивных для окисления форм.

Введение церия и сурьмы влияет на активность платины с промотирующим эффектом, что отражается увеличенными значениями константы скорости  $K^{1/2}$ . Церий увеличивает активность электрода по показателям тока (скорости) окисления, константе  $K^{1/2}$  и по суммарному количеству окисленного вещества. Промотирующий эффект дополняет ингибирование дезактивации (блокировки) центров адсорбции/дсорбции атомарных форм водорода и кислорода.

Определение кажущейся энергии активации электроокисления  $E_a$  показало, что её значение близко к энергии водородной связи в ассоциатах, оно мало зависит от состава поверхности Ti-анода. Для фенола и 3-хлорфенола добавка Sb и Se в анод Pt15%/Ti не влияет на экспериментальную энергию активации, но для 4-хлорфенола и 2,4-дихлорфенола можно говорить о её увеличении, что может указывать на уменьшение прочности связи окисляемого вещества с активными центрами анода. Для окисления 2,4,6-трихлорфенола в кислой среде мы также обнаружили снижение  $E_a$  при введении церия, что согласуется с увеличением константы скорости окисления дробного порядка  $K^{1/2}$ . В щелочной среде этот эффект отсутствует.

Из оксидных образцов наилучшим является анод с оксидом иридия. Нанесение платины на оксид иридия увеличивает его активность по сравнению и с образцом Pt/Ti. Промежуточный слой  $IrO_2$  не только повышает суммарное количество окисленного вещества, но и понижает дезактивирующее действие хемосорбции субстрата. Тот же эффект, что и в случае добавки церия в Pt/Ti электрод.

Нанесение платины (сравниваем аноды Pt/Ox/Ti и Pt/Ox/Ti) снижает энергию активации  $E_a$  электроокисления фенола и хлорфенолов как в кислой, так и в щелочной среде. Тем не менее, электрокатализаторы Ox/Ti не уступают по активности Pt/Ti вследствие более развитой поверхности и, по-видимому, другой природы активных центров поверхности анода. Тот же эффект стабилизации активных форм кислорода мы, по-видимому, имеем и в случае добавок церия в форме оксида церия, нанесенного на платинированный Ti анод.

### 3.2. Гальваностатическое окисление хлорфенолов с кинетическим контролем процесса методом УФ спектроскопии

В работе для кислых и щелочных растворов хлорфенолов проводился длительный электролиз при комнатной температуре с периодическим отбором проб и регистрацией УФ спектров поглощения реакционной смеси. Также регистрировался спектр вещества до электролиза в соответствующем фоновом растворе.

*Спектральные проявления хлорфенолов.* У бензольного ядра имеются три полосы поглощения (п.п.) в УФ области – 184, **204** и **254** нм с уменьшающимися экстинциями  $\epsilon$  ( $6 \cdot 10^4$ ,  $7.4 \cdot 10^3$  и 204), которые соответствуют электронному переходу  $\pi \rightarrow \pi^*$ . В длинноволновой бензольной п.п. при детализации может проявляться тонкая колебательная структура. Введение заместителей в бензольное кольцо вызывает у соответствующих полос батохромное смещение (сдвиг максимума поглощения в сторону больших длин волн) с одновременным гиперхромным эффектом (увеличение интенсивности поглощения). Для фенола это значения **211** нм ( $\epsilon \sim 6.2 \cdot 10^3$ ) и **270** нм ( $\epsilon \sim 1.5 \cdot 10^3$ ). В молекулах, имеющих гетероатомы с неподеленными электронными парами, соседствующими с  $\pi$  связями, имеется еще п.п. перехода  $n \rightarrow \pi^*$  низкой интенсивности ( $\epsilon < 100$ ). С анализом электронных спектров хлорфенолов поглощения можно ознакомиться в научных работах [62,151,154,155] и монографиях [150,153,154, 158].

При  $\text{pH} < \text{pK}_a$  хлорфенолы в водном растворе находятся преимущественно в молекулярной форме, а при  $\text{pH} > \text{pK}_a$  – в диссоциированной форме (анионной). Последняя считается более реакционно-способной по сравнению с молекулярной [151, 155]. Значения  $\text{pK}_a$  в воде при  $25^\circ\text{C}$  составляют 8,9 (3ХФ) и 9,2 (4ХФ), для ДХФ и ТХФ значение  $\text{K}_a$  очень мало. При образовании анионных форм в УФ спектрах поглощения хлорфенолов наблюдается батохромный сдвиг максимумов полос в средне- и длинноволновой области, что наблюдали при переходе от  $\text{pH}$  2-5 (фон  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) к  $\text{pH}$  11 ( $\text{NaOH}$ ) авторы работы [62]. В этой работе для 4-хлорфенола в растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  к молекулярной форме отнесены п.п. 225 и 280 нм с экстинциями

8600 и 1609  $M^{-1}\cdot cm^{-1}$  соответственно. В щелочных с pH 11 растворах 4-ХФ к анионной форме отнесены п.п. 244 и 298 нм с экстинциями 12056 и 2600  $M^{-1}\cdot cm^{-1}$ .

Диссоциированные формы хлорфенолов являются более реакционноспособными [155].

При анализе электрохимической активности в случае щелочных растворов мы использовали и длинноволновую п.п. 280-290 нм, которая может быть отнесена к поглощению молекул хлорфенолов, обусловленному электронным переходом из основного состояния  $S_0 \rightarrow S_2(\pi\sigma^*)$ , частично локализованного на связи C–Cl [156].

Итак, в спектрах хлорфенолов присутствует коротковолновый и длинноволновый максимум, который при замене кислой среды на щелочную среду смещается в сторону больших длин волн. Продуктом (интермедиатом) электроокисления, в первую очередь, является бензохинон. В УФ спектре бензохинона имеется сильная п.п. в области 240-250 нм. Для гидрохинона, если он присутствует в растворе, характерен широкий максимум при 293 нм, накладывающийся на длинноволновую п.п. исходного фенола [157]. Поскольку в наших опытах интенсивность п.п. 293 нм при окислении всегда уменьшалась, то можно говорить о том, что гидрохинон, если и образуется, то сразу же превращается в бензохинон.

### ***3.2.1. УФ-спектры поглощения реакционных растворов после электроокисления хлорфенолов***

На рисунках **22-25** выборочно для некоторых систем показаны ультрафиолетовые спектры поглощения. Остальные спектры в Приложении.

Рассмотрим сначала результаты, полученные для кислой среды.

На рисунке **3.22** представлены УФ-спектры после электролиза монохлорфенолов с металлическими анодами. С увеличением длительности электролиза амплитуда (А) коротковолновой п.п. 200 нм уменьшается с гипсохромным сдвигом. Полоса поглощения в области 220-230 нм выражена либо отдельным пиком (а) либо плечом (б) и её амплитуда тоже уменьшается. Увеличение поглощения при 240-250 нм указывает на образование бензохинона. На рисунке **3.23** мы показываем спектры после электролиза ХФ на анодах с оксидами. Как и в случае 4-

хлорфенола, для 2,4-дихлорфенола мы видим те же спектральные проявления, причем, в спектрах хорошо выражены изобестические точки при 235 и 275 нм, которые указывают на присутствие в реакционной смеси двух соединений, способных превращаться друг в друга и имеющих одинаковую поглощательную способность. Сравнивая спектры рис.3.22а и 3.23б видим, что они качественно похожи, значит, добавление в состав анода оксида иридия не изменяет характера электродного процесса и его продуктов. Однако, амплитуда полосы бензохинона существенно больше в случае электрода Pt/IrO<sub>2</sub>/Ti.

В фоновом растворе 1М NaOH (рис.3.24) вид спектров изменяется: полосы поглощения анионной формы вещества с максимумами при 240 и 293 нм в ходе электролиза снижают свою амплитуду, что указывает на электродеградацию вещества, но поглощение, характерное для бензохинона в области 260 нм, не проявляется, за исключением системы Pt/ SnO<sub>2</sub>/Ti– 3-хлорфенол (плечо на рис.3.24б). Уменьшение интенсивности двух аналитических полос указывает на то, что окислительное превращение происходит с деструкцией бензольного кольца, а возможными продуктами являются кислоты – щавелевая и/или уксусная. Введение оксида в состав анода не изменяет вид спектров (рис.3.25), для спектра 3.25б мы оставили в демонстрации спектра и коротковолновую область (ниже 220 нм) с поглощением молекулярной формы субстрата, которая также присутствует в смеси. Она выражена слабо по сравнению с полосой поглощения анионной формы.

Представлялось целесообразным использовать данные УФ спектроскопии для количественного анализа – определения степени превращения исходного вещества, скорости превращения и константы скорости электролиза (рисунки 3.26–3.27).

### **3.2.2. Кинетические характеристики гальваностатического электролиза**

В качестве кинетических зависимостей концентрации исходного вещества использовалось отношение амплитуд  $A/A_0$  полос поглощения УФ-спектра, где  $A_0$  – поглощение до электролиза,  $A$  – по ходу электролиза для соответствующей полосы. Степень превращения рассчитывали как  $\alpha = 1 - (A/A_0)$ . На рис. 3.26а показаны кинетические зависимости отношения амплитуд  $A/A_0$  коротковолновой п.п. 200 нм в

ходе электролиза кислого раствора 2,4,6-трихлорфенола на Pt/Pt, Pt/Ti анодах. Видно, что зависимости линейные, значит можно говорить о выполнимости псевдонулевого порядка. Активность Pt/Pt и Pt/Ti анодов одинаковая. Для модифицированных церием и сурьмой платино-титановых анодов (рис.3.26 б) линейный ход  $A/A_0$  наблюдается не на всем временном интервале электролиза. По значениям  $A/A_0$  аноды с Ce и Sb отличаются на 5-10%, а это в пределах точности опыта. Видно, что при использовании в расчетах длинноволновой полосы глубина превращения хлорфенола больше. По тангенсу угла наклона линий  $A/A_0$  – время можно оценить скорость электродеградации вещества  $W$ , которая в случае  $n=0$  равна константе скорости нулевого порядка  $K_0$ .

На рисунке 3.26в сопоставлены кинетические зависимости гальваностатического окисления на оксид/Ti анодах. Видно, что некоторые из них имеют излом с двумя разными значениями скорости  $W$  (или константами  $K_0$ ), приведенными в табл.3.8 как *a*, так и *б*. И в этом случае значения  $A/A_0$ , рассчитанные по разным п.п., отличаются особенно сильно в начальном периоде, поэтому в таблице 3.8 кинетические характеристики электролиза приводятся с указанием длины волны аналитической полосы УФ спектра.

Для проверки выполнимости *первого* кинетического порядка превращения хлорфенолов были построены также и полулогарифмические зависимости. Тангенс угла наклона в координатах  $\ln(A/A_0)$  – время равен константе скорости первого порядка  $K_1$ . Все значения  $W$  и  $K_1$  и регрессионные коэффициенты  $R^2$  суммированы в таблице Приложения П.1, а в другом сокращенном формате в виде таблицы 3.8.

На рисунке 3.27 приводятся данные кинетики гальваностатического окисления для щелочных растворов в рамках псевдопервого порядка. На рис.3.27а для окисления 4-хлорфенола с анодом Pt/SnO<sub>2</sub>/Ti можно сравнить характер зависимостей  $\ln(A/A_0)$  – время для электролиза в щелочной среде и в кислой (для двух п.п.). Видно, что активность анода выше в щелочной среде. Здесь для п.п. 228 нм также наблюдается два периода протекания реакции (*a* и *б*) с различной активностью – после 4х часов электролиза (область *б*) скорость уменьшается в 10 раз, как видно из данных табл.3.8, что связано с отравлением поверхности продуктами электродеградации вещества. Псевдопервый порядок хорошо подходит для Oх/Ti анодов (рис.3.27б). Значения  $K_1$  у

них выше, чем у анода с платиной. Для окисления 3-хлорфенола в щелочных растворах также наблюдается удовлетворительное спрямление в координатах первого порядка (рис.3.27в). Отметим, что замена Pt/Ti на Pt/IrO<sub>2</sub>/Ti анод не влияет на кинетику электролиза, посчитанную по интенсивности п.п. 200 нм. Однако для п.п. 290 нм мы видим существенные различия: тангенс угла наклона (константа K<sub>1</sub>) у анода с оксидом иридия в 2 раза больше по сравнению с Pt/Ti. Аналогичная ситуация и у образца IrO<sub>2</sub>/Ti.

**Таблица 3.8.** Кинетические параметры электролиза, полученные из анализа спектральных данных для двух полос поглощения 1 и 2.

№	Анод	Вещество	П.п.		$\alpha_{2ч}, \%$		n = 0		n = 1	
			1	2	1	2	K <sub>0</sub> (1)	K <sub>0</sub> (2)	K <sub>1</sub> (1)	K <sub>1</sub> (2)
<b>Кислая среда</b>										
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		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 <sub>2</sub> / Ti	2,4- ДХФ	200	218	8	34	0,042	0,077	0,050	0,105
6	IrO <sub>2</sub> / Ti	2,4- ДХФ	200	225	7	25	<sup>a</sup> 0,035 <sup>б</sup> 0,113	0,070	<sup>a</sup> 0,038 <sup>б</sup> 0,197	0,011
7	Pt/SnO <sub>2</sub> /Ti	4-ХФ	198	228	7	35	0,015	0,10	0,016	0,131
<b>Щелочная среда</b>										
8	Pt / Ti	3-ХФ	240	293	26	11	<sup>a</sup> 0,097 <sup>б</sup> 0,022	<sup>a</sup> 0,041	<sup>a</sup> 0,127 <sup>б</sup> 0,033	<sup>a</sup> 0,046
9	Ce,Pt /Ti	3-ХФ	243	292	20	40	0,080	0,071	0,105	0,085
10	IrO <sub>2</sub> / Ti	3-ХФ	240	293	33	19	0,087	0,068	0,12	0,085
11	Pt/IrO <sub>2</sub> /Ti	3-ХФ	240	293	34	21	0,075	0,069	0,096	0,120
12	SnO <sub>2</sub> / Ti	4-ХФ	225	250	40	50	0,058	0,085	0,082	0,150
13	Pt/SnO <sub>2</sub> /Ti	4-ХФ	243	278	20	-	<sup>a</sup> 0,094 <sup>б</sup> 0,01	-	<sup>a</sup> 0,117 <sup>б</sup> 0,018	-

**Примечание:** *a* и *б* – разные участки кинетической зависимости: *a* – до 4 ч, *б* – после.

Таким образом, можно рекомендовать не содержащий платину Ti анод для электролиза щелочных растворов хлорфенола. Увеличение константы скорости электроокисления щелочного раствора 3-хлорфенола в ряду  $Pt/Ti < IrO_2/Ti < Pt/IrO_2/Ti < Pt/SnO_2/Ti$  наглядно видно из гистограммы рисунка 3.27г.

Рисунок 3.28а демонстрирует увеличение амплитуды пика продукта  $\Delta A = A - A_0$ , регистрируемого в кислых растворах (см. спектр на рис.3.23а). Временные зависимости продукта линейные, т.е. выполняется псевдонулевой порядок. Различий в активности Pt/Ti и IrO<sub>2</sub>/Ti нет, значит, можно заменить платиновый электрод на анод без Pt, и этот вывод согласуется с результатом потенциодинамических опытов.

На рисунке 3.28 б,в,г показаны временные зависимости степени превращения исходного вещества, рассчитанные по двум полосам поглощения. Как уже отмечалось, более высокие значения скорости электролиза и соответственно конверсии  $\alpha$  получаются при использовании коротковолновой полосы. Результаты для разных анодов показывают их одинаковую активность по расчетам  $A_{240}$  (рис.3.28в), т.е. полоса 240 нм (1) не информативна, т.к. мы не видим разницы по активности анодов. Напротив, длинноволновая полоса «чувствительна» к составу анода. Именно эта полоса отражает связь углерод-хлор в молекуле хлорфенола. Как следует из результатов, приведенных на рис.3.28г, активность анода Pt/Ti ниже, чем активность анодов с оксидом иридия, причем в отличие от Pt/Ti аноды с IrO<sub>2</sub> не дезактивируются. Следовательно, образцы Oх/Ti и Pt/Oх/Ti предпочтительны для окисления хлорорганического загрязнителя фенольного ряда в режиме электролиза.

Изложенные выше результаты были получены в условиях длительного гальваностатического окисления (ток 26 мА) водных растворов хлорфенолов с начальной концентрацией 0.01 М в 0.5М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 1М NaOH в стеклянной 2-х электродной ячейке объемом 30 см<sup>3</sup> с разными Ti анодами.

Объединение двух электрохимических методов (потенциодинамический и гальваностатический) в одном экспериментальном цикле может быть полезно для оперативного слежения за кинетикой электролиза, а именно сделает возможным определение остаточного содержания неокисленного субстрата при электролизе, если известны значения константы скорости электроокисления, в нашем случае это  $K^{1/2}$ .

### 3.2.3. Комбинирование потенциодинамического и потенциостатического методов при электролизе 4-хлорфенола и 2,4-дихлорфенола

Как сказано выше, представляется интересным параллельно с процессом длительного электролиза для тех же растворов и анодов получить  $I-E$  зависимости для реакционной смеси после гальваностатического эксперимента. Для этого рабочий электрод и раствор после электролиза из 2-х электродной ячейки переносили в 3-х электродную ячейку. Предварительно были получены  $I-E$  кривые для исходного раствора (без электролиза) с данным электродом. Методика была проверена для анодов Pt/Ti с низким и высоким содержанием платины двух субстратов.

На рисунке 3.29 представлены вольтамперограммы электроокисления 4-хлорфенола и 2,4-дихлорфенола с анодами Pt/Ti. Видно, что токи  $I$  окисления хлорфенола существенно выше тока фона. По ходу электролиза токи уменьшаются, что отражает снижение концентрации исходного вещества в растворе.

**Таблица 3.9.**

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  $\alpha^*$  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	$I_{ox}$	$C$	$\alpha^*$	$I_{ox}$	$C$	$\alpha^*$	$I_{ox}$	$C$	$\alpha^*$	$I_{ox}$	$C$	$\alpha^*$
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
3 ч	-	-	-	-	-	-	2.9	0.09	35	-	-	-

В таблице 3.9 приведены значения  $I_{ox} = I - I_{фон}$ . Используя константы скорости электроокисления дробного порядка (см. табл.3.5), рассчитанные из данных потенциодинамических опытов, можно рассчитать концентрацию  $C$  вещества, непрореагировавшего через 1, 2 и 3 часа электролиза (ЭЛ)  $C = \left( \frac{I_{ox}}{K_{1/2}} \right)^2$ . Степень

превращения  $\alpha^* = 1 - \frac{C}{C_0} = 1 - \left( \frac{I_{ox\Delta x}}{I_{ox0}} \right)^2$  также определяется, исходя из дробного кинетического порядка.

Значение  $\alpha^*$ , найденное не из спектральных данных, а в электрохимическом эксперименте для 4-ХФ, оказалось выше в 2.7 раза по сравнению с  $\alpha$ , рассчитанным по спектральным данным (см. табл.3.8, п.п. 230 нм) – это 62% против 23%. Меньшую активность показывает анод с 38% платины. Для окисления 2,4-дихлорфенола были получены близкие значения глубины превращения 41 и 46%. Учитывая сложные процедуры с аналитическим использованием УФ-спектроскопии или хроматографии для слежения за кинетикой гальваностатической деструкции хлорфенолов, можно рекомендовать предложенный нами прием сочетания двух видов электрохимического эксперимента.

### **Заключение к разделу 3.2**

В работе было исследовано гальваностатическое окисление (длительный электролиз) с кинетическим контролем превращения вещества по УФ-спектрам поглощения субстрата. Показано, что можно заменить анод Pt/Ti на SnO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub>/Ti без снижения электрокаталитической активности. Более высокие значения по сравнению с Pt/Ti значения константы скорости электролиза у образцов SnO<sub>2</sub>/Pt, IrO<sub>2</sub>/Ti обусловлены повышением общей рабочей поверхности титана после нанесения оксидного слоя. Анализ кинетики электродеградации хлорорганического вещества показывает, что в этих условиях процесс протекает по псевдонулевому или же по псевдопервому кинетическому порядку. Однозначный выбор сложно сделать, поскольку при критерии лучшего спрямления зависимостей *функция концентрации – время* в соответствующих координатах целочисленного порядка полученные значения R<sup>2</sup> часто отличаются мало. Мы считаем, что и здесь также имеет смысл воспользоваться степенным уравнением дробного порядка  $I_{ox} = K_n \cdot C^n = K_{1/2} \cdot C^{1/2}$  для нахождения константы скорости K<sub>1/2</sub> в линейных координатах с ординатой  $\frac{1}{C^{n-1}} = \frac{1}{C^{1/2-1}} = C^{1/2}$  и с абсциссой – *время электролиза*. Для этого необходимо знать количество

непрореагированного вещества (текущую концентрацию  $C$ ) в растворе. Поэтому мы рассмотрели возможность сочетания двух электрохимических методик в одном эксперименте. Анализ эффективности электродеградации ХФ (степени превращения исходного вещества) представляется сложной задачей, требующей привлечения дополнительных методов анализа, таких как спектроскопия и хроматография. Электрохимические методики отличаются простотой и отсутствием пробоподготовки.

Используя спектроскопический контроль за протеканием электролиза, нами было показано, что для выяснения роли природы анода и строения субстрата целесообразно использовать не одну, а две полосы поглощения (п.п.) окисляемого вещества. В отличие от п.п. в области 200 нм чувствительная к связи  $C-Cl$  длинноволновая п.п. показывает увеличение константы скорости электролиза в ряду образцов  $Pt/Ti \rightarrow IrO_2/Ti \rightarrow Pt/IrO_2/Ti$  в процессе гальваностатического окисления щелочного раствора 3-хлорфенола. Было установлено, что кинетические зависимости гальваностатического окисления не всегда линейны на всем изученном интервале (у нас он не превышал 10 часов). Возможно, как уменьшение активности анода во времени (деактивация продуктами уплотнения в виде полимерных пленок), так и увеличение активности анода, проявляющееся в увеличении скорости и константы скорости электроокисления. В нашем случае контролировалась только убыль содержания исходного вещества в реакционной смеси. Деактивация наблюдается у платино-титанового анода, работающего в щелочном фоновом растворе. Второй пример с активацией – это анод  $IrO_2/Ti$  в окислении дихлорфенола в кислой среде. Были получены и другие примеры самоактивирования электрокатализаторов  $Ox/Ti$  в окислении хлорфенолов в статическом режиме. Самоактивация электрода может быть связана с изменением состояния иридия – зарядового состояния и/или образованием пар титан–иридий с переменной валентностью элементов.

Комбинированный метод проведения электролиза хлорорганических поллютантов можно рассматривать как аналитический способ контроля за концентрацией окисляемого вещества по току окисления на  $I-E$  кривых, при условии предварительного определения константы скорости окисления с тем же электрокатализатором.

### 3.3. Результаты исследования морфологии и состава электродов, состава реакционной среды физико-химическими методами

**Текстура анодов.** На рисунке 3.30 приводятся микрофотографии поверхности Ti фольги, подготовленной для нанесения платины или оксидного слоя (а), с электроосажденной платиной (б, в, г, д) с модифицированием церием и сурьмой и оксидами олова и оксида иридия (г и д). Отметим, что здесь показаны изображения электродов, «работавших» в анодном окислении хлорфенолов, т.е. образцов после электролиза. Видно, как изменяется текстура поверхностного слоя носителя. Исходная поверхность фольги (а), обработанной щавелевой кислотой, сравнительно гладкая, с небольшой неоднородностью. После платинирования и электрохимических опытов (б) на поверхности четко видны агрегаты (глобулы) платины, которые достаточно равномерно покрывают поверхность фольги. Также на фото рис.30б в виде крупных затемненных пятен видны области тонких пленок, представляющих, по-видимому, углеродистые отложения. На поверхности электрокатализаторов с оксидным слоем такие области тоже есть, их границы более четкие, что может свидетельствовать о концентрировании частиц платины на этой границе. Поверхность образцов Pt/SnO<sub>2</sub>/Ti и Pt/IrO<sub>2</sub>/Ti (в, г) более рыхлая, при детальном рассмотрении видны удлиненные агломераты платины, которые, по-видимому, и являются межфазными границами углеродных пленок. Из представленных фотографий можно сделать вывод, что микрорельеф поверхности зависит от способов приготовления анодов. Однако частицы платины практически не изменяются в размере, и характер их распределения на поверхности остается тем же, даже если присутствует оксидная подложка.

Рельеф поверхности анодов Pt/Ti, промотированные церием и сурьмой, имеют разный вид. Более равномерно частицы платины распределены в присутствии церия. У образца SbPt/Ti можно рассмотреть крупные агрегаты и/или вытянутые по форме кристаллы. Большая часть поверхности остается свободной от платины.

#### **Химический состав анодов (рентгенофлуоресцентный анализ – РФС).**

Рентгенофлуоресцентный анализ – современный метод исследования элементного состава вещества, относящийся к спектроскопическим методам. Обычно этим методом анализируют элементы с порядковым номером выше 20.

На рисунке **3.31** в качестве примера показаны два спектра, на основании которых определяется с использованием программы прибора весовое содержание элементов в анализируемом слое, составляющем около 1 микрометра.

### Элементный анализ поверхности методом РФЭС

Концентрации элементов, рассчитанные по обзорным спектрам (пример на рис.2.5а), приведены ниже в *таблице 3.10*. Анализ выполнен для образцов после длительного электролиза. Видно, что в поверхностном слое толщиной 0,5 нм у анодов 1-3 очень много углерода, мало платины и титана, также присутствуют хлор и сера, т.к. фоновым раствором была  $H_2SO_4$ . Отметим, что у образца 1 наименьшее содержание углерода и наибольшее содержание хлора, серы и платины. Много хлора и на поверхности оксидного образца (см. данные для анода  $IrO_2/Ti$ ). У образца с 38% Pt атомное содержание платины на поверхности было наименьшим, а РФЭС-спектр платины шумным, что не позволило надежно определить её содержание, что видно из *табл. 3.10*. Содержание титана не уменьшилось, а увеличилось с ростом количества нанесенной платины видимо вследствие агломерирования платины при катализе. Наибольшая концентрация платины в поверхностном слое катализатора была у образца 2, и она составила 2,5 ат.%. У этого же образца мы видим самое высокое содержание серы, хлора и кислорода на поверхности, что может свидетельствовать о стабилизации платины на поверхности в виде оксидной и, возможно, сульфидной формы (PtO, PtO<sub>2</sub>, PtS).

**Таблица 3.10.** Концентрации элементов на поверхности, рассчитанные по обзорному спектру для образцов после электрокатализа в кислой среде

№	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	<b>1.6</b>	<b>3.1</b>	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	<b>6.2</b>	0.3	1.0	-	1.6	< 0.02Ir
5	$SnO_2/Ti$	30.4	55.6	6.2	<b>0.7</b>	0.4	1.1	-	3.0	2.6 Sn

Данные метода РФЭС показывают, что на поверхности Pt/Ti электрокатализаторов платина присутствует в разных зарядовых состояниях (**рисунок 3.33** и *таблица 3.11*).

Спектры Pt4f (а,б,в) были разложены на компоненты для заряженных форм платины Pt<sup>+2</sup>, Pt<sup>+4</sup> и металлической платины Pt<sup>0</sup>, для них были рассчитаны атомные доли (β%). Здесь же в табл.3.11 приводятся значения энергии связи разных форм платины. Во всех образцах преобладают формы Pt<sup>0</sup> и Pt<sup>+2</sup>. Окисленной формы Pt<sup>+4</sup> меньше всего в образце 1 (8%) с наибольшей долей Pt<sup>0</sup>. У образца 2 больше всего ионных форм платины (суммарно 80%) с высоким содержанием Pt<sup>+4</sup> (20%).

**Таблица 3.11.** Доли разных форм платины (β) на поверхности Pt/Ti анодов, скорости W, константы скорости K ½ и логарифм предфактора окисления 2,4-ДХФ ln(I<sub>ox</sub>)<sub>0</sub>

Степень окисления платины	образец 1 - Pt 10%			образец 2 - Pt 15%			образец 3 - Pt 38%		
	E <sub>связи</sub> , эВ		β %	E <sub>связи</sub> , эВ		β %	E <sub>связи</sub> , эВ		β %
	Pt4f <sub>7/2</sub>	Pt4f <sub>5/2</sub>		Pt4f <sub>7/2</sub>	Pt4f <sub>5/2</sub>		Pt4f <sub>7/2</sub>	Pt4f <sub>5/2</sub>	
<b>Pt<sup>0</sup></b>	71.1	74.4	<b>51</b>	71.0	74.3	<b>10</b>	71.0	74.3	<b>43</b>
<b>Pt<sup>+2</sup></b>	72.7	76.1	<b>41</b>	73.1	76.4	<b>70</b>	73.4	76.8	<b>42</b>
<b>Pt<sup>+4</sup></b>	74.6	77.9	<b>8</b>	74.6	77.9	<b>20</b>	74.4	77.7	<b>15</b>
<b>Pt<sup>0</sup>/Pt<sup>+2</sup></b>	<b>1,24</b>			<b>0,14</b>			<b>1,02</b>		
<b>W<sub>ок</sub>, моль/(л·с)</b>	6,7 × 10 <sup>-8</sup>			3,5 × 10 <sup>-8</sup>			6,2 × 10 <sup>-8</sup>		
<b>K ½, мА/М<sup>1/2</sup></b>	293			299			368		
<b>ln(I<sub>ox</sub>)<sub>0</sub></b>	-			3.7			6.4		

Если сопоставить состав поверхности и активность анода, то можно сделать следующую корреляцию. Наибольшее значение скорости окисления 2,4-ДХФ в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> мы видим у образцов 1 и 3 с соотношением Pt<sup>0</sup>/Pt<sup>+2</sup> ~1. У анода 2 с самым низким содержанием восстановленной формы Pt<sup>0</sup> и соответственно увеличением ионных форм платины по сравнению с анодом 3 скорость окисления в ~2 раза меньше. Скорость реакции W<sub>ок</sub> коррелирует с соотношением Pt<sup>0</sup>/Pt<sup>+2</sup>, но корреляция между Pt<sup>0</sup>/Pt<sup>+2</sup> и K½ есть только у образцов 2 и 3, возможно, из-за того, что 1\* получен из K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. Также есть увеличение предфактора окисления - ln(I<sub>ox</sub>)<sub>0</sub>, полученного из аррениуссовских зависимостей. На рисунке 3.33 з,д приведены РФЭС-спектры анодов с оксидами олова и иридия. Наблюдаемая энергия связи линии Sn3d<sub>5/2</sub>-электронов (487.2 эВ) соответствует Sn<sup>+4</sup>, она близка к энергии связи этой линии в оксиде олова SnO<sub>2</sub> (487.1

эВ) из работы [151]. Форма Оже-спектра линии SnLMM (рис. 2.5 в разделе 2) также совпадает с формой Оже спектра олова в SnO<sub>2</sub>.

В спектре анода IrO<sub>2</sub>/Ti в области, где располагается линия Ir4f-электронов, наибольший вклад в интенсивность дает линия Ti3s-электронов, которая накладывается на линию иридия. Наблюдаемый спектр был разложен на компоненты, отвечающих линиям иридия и титана. Результаты разложения представлены на рис. 3.33δ. Энергию связи линии Ir4f<sub>7/2</sub>-электронов (62.4 эВ) сложно однозначно приписать какому-либо соединению иридия. Такая энергия связи может соответствовать и оксиду IrO<sub>2</sub> и хлориду IrCl<sub>3</sub>. Содержание иридия на поверхности не выше 0.02 ат. %.

Таким образом, брутто-состав исходного Pt/Ti-электрода (данные РФС) и его поверхностный состав (данные РФЭС), существенно отличается.

Имеется корреляция между активностью и соотношением восстановленной Pt<sup>0</sup> и окисленной формой Pt<sup>+2</sup> на поверхности: наибольшая скорость окисления дихлорфенола у образца с Pt<sup>0</sup>/Pt<sup>+2</sup>=1. На поверхности «работавших» оксидных электрокатализаторов без платины меньше всего серы, по сравнению с образцами Pt/Ti,. У образца с IrO<sub>2</sub> наибольшее содержание в поверхностном слое хлора. В этой связи данный образец, возможно, показывает рост активности через 4 ч электролиза (см. рис. 3.26 в и табл.3.8) за счет более эффективного дехлорирования молекулы.

У образца с SnO<sub>2</sub> поверхностное содержание хлора в 10 раз меньше.

### **ИК-спектры экстрактов органической фазы после электролиза**

На рисунках 3.33 и 3.34 показаны ИК спектры экстрагированных хлороформом реакционных смесей после электролиза кислых растворов 3- и 4-хлорфенола разной длительности с анодами Pt/Ti, Oх/Ti и Pt/Oх/Ti. Имеются также спектры исходной смеси (до электролиза) с той же процедурой экстракции.

Анализ этих спектров мы проведем с использованием учебно-справочной литературы [156-160]. В спектрах ХФ могут присутствовать сильные полосы R(OH) валентных колебаний ν(OH) у неассоциированных молекул (3620 см<sup>-1</sup>), у димеров (3500 см<sup>-1</sup>) и полиассоциатов (3500 см<sup>-1</sup>, расплывчатая полоса). Различные колебания ароматического кольца (связи C=C) средней и слабой силы наблюдаются при частотах 1600, 1580, 1500, 1450 см<sup>-1</sup>. Полоса 1580 см<sup>-1</sup> присутствует только в сопряженных

системах и особенно сильна при *n*-замещении, например у  $\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ . Группа О–Н, с Н-связью в спиртах и фенолах имеет п.п. валентных колебаний с широкой п.п.  $3550\text{-}3200\text{ см}^{-1}$ , а у карбоновых кислот это тоже широкая п.п. при  $2700\text{-}2500\text{ см}^{-1}$ .

Валентные колебания связи С–Н ( $3080\text{-}3030\text{ см}^{-1}$ ) обычно слабые или переменной интенсивности, как и указанные выше валентные колебания ароматического кольца с диапазонами  $1600\text{-}1575$ ,  $1525\text{-}1475$ ,  $1590\text{-}1575$  и  $1465\text{-}1440\text{ см}^{-1}$ . Переменную интенсивность имеют и пульсационные колебания углеродного скелета (полоса  $\sim 1500\text{ см}^{-1}$  обычно интенсивнее, чем  $1600\text{ см}^{-1}$ ). Полоса  $1450\text{ см}^{-1}$  перекрывается полосой деформационных колебаний  $\text{CH}_2$  группы. Введение сопряженных заместителей повышает интенсивность этих полос. Внеплоскостные деформационные колебания связи С–Н лежат в области  $1000\text{-}650\text{ см}^{-1}$ . Монозамещенные имеют интенсивные полосы с частотами  $770\text{-}730$  и  $710\text{-}690\text{ см}^{-1}$ .

В фенолах валентные колебания связи С–О находятся при частотах  $1260\text{-}1180\text{ см}^{-1}$  (сильная), по другим данным  $1230\text{-}1140\text{ см}^{-1}$ . Имеется и сильная полоса  $1410\text{-}1310\text{ см}^{-1}$ . Валентное колебание связи С–Cl характеризуется сильной полосой в области  $800\text{-}600\text{ см}^{-1}$ . Они наблюдаются у монохлорзамещенных фенолов, но, как правило, только в растворах. Предельные алифатические кислоты (например, уксусная кислота, как продукт электроокисления хлорфенола), можно идентифицировать по сильным полосам  $-\text{CH}_2\text{-COOH}$  в области  $1760$  и  $1725\text{-}1700\text{ см}^{-1}$ .

Для хлороформа  $\text{CHCl}_3$  характерно интенсивное собственное поглощение в диапазонах:  $3100\text{-}3000$ ,  $1250\text{-}1200$ ,  $800\text{-}650\text{ см}^{-1}$ . В указанных областях поглощение растворителя может маскировать полосы анализируемых веществ.

Как видно из спектров, приведенных на рисунке 3.33 а, интенсивность п.п. в области  $3850\text{-}3650\text{ см}^{-1}$  уменьшается в ходе электролиза 3-хлорфенола на аноде платина-титан, максимально при времени электролиза 4 ч. Появляется поглощение при  $2315\text{-}2390\text{ см}^{-1}$  и наиболее интенсивные п.п. лежат в области  $1150\text{-}1200\text{ см}^{-1}$  и  $700\text{-}800\text{ см}^{-1}$  и они, по-видимому, принадлежат хлороформу. У спектра, показанного на рис.3.36 б (оксидный анод) уменьшается интенсивность п.п.  $3600$ ,  $3008$ ,  $2400$  и

1400,1600  $\text{cm}^{-1}$ , но увеличивается амплитуда п.п. 1240  $\text{cm}^{-1}$ . Низкочастотная область расшифровке не поддается (это область связи углерод-хлор область и растворителя).

Для уточнения справочных данных по ИК-спектрам интересующих нас веществ представлялось целесообразным сравнить библиотечные и расчетные ИК-спектры с нашими опытными данными. *Расчетные ИК-спектры выполнены Д.А.Заевым.*

Программа *HyperChem 8.0.8* дает возможность построения теоретических ИК-спектров и непосредственного наблюдения процесса колебания атомов или групп атомов относительно друг друга. Расчетные спектры сравниваются с экспериментальными, взятыми из японской базы данных <http://sdb.s.aist.go.jp/>.

Объектами были молекулы фенола, 3-хлорфенола и 4-хлорфенола.



**Таблица 3.12.** Сравнение расчетного и экспериментального ИК спектра

<i>3-Хлорфенол</i>			<i>4-Хлорфенол</i>		
1.	2.	3.	1.	2.	3.
3888,96	9,562	3341	3886,72	9,174	3323
<b>1605,25</b>	<b>42,976</b>	<b>1604</b>	<b>1604,77</b>	<b>81,587</b>	<b>1605</b>
<b>1564,30</b>	<b>27,254</b>	<b>1488</b>	<b>1381,36</b>	<b>21,334</b>	<b>1496</b>
<b>1271,92</b>	<b>24,166</b>	<b>1247</b>	<b>1281,48</b>	<b>26,781</b>	<b>1233</b>
1065,51	1,255	1070	1042,93	1,549	1092
<b>805,84</b>	<b>19,390</b>	<b>771</b>	837,12	2,415	806
628,70	7,225	679	639,63	5,548	603
<i>Фенол</i>					
1.	2.	3.			
Частота колебаний в расчётном спектре, $\text{cm}^{-1}$	Интенсивность колебаний в расчётном спектре	Частота колебаний в экспериментальном спектре, $\text{cm}^{-1}$			
3886,26	8,269	3226			
<b>3072,35</b>	<b>29,904</b>	<b>2926</b>			
<b>1609,45</b>	<b>43,216</b>	<b>1606</b>			
1568,92	6,787	1474			
<b>1271,04</b>	<b>22,655</b>	<b>1236</b>			
<b>773,04</b>	<b>32,950</b>	<b>753</b>			
633,37	4,613	690			

Наиболее интенсивные полосы выделены в таблице жирным шрифтом. Видно, что только у фенола активно колебание при частоте  $\sim 3890 \text{ cm}^{-1}$ . Имеются различия между

фенолом и хлорфенолами в интенсивности валентных колебаний при частоте  $1570\text{см}^{-1}$  (у ХФ интенсивность увеличивается в несколько раз). Для 4-хлорфенола колебание с частотой  $\sim 800\text{ см}^{-1}$  совсем не характерно. В Приложении мы привели другие ИК-спектры экстрактов после электроокисления, а также форму выведения результатов квантово-химических расчетов ИК-спектров программного комплекса *HyperChem*. Можно сделать такое заключение по этой части работы: расчётные спектры фенола, 3- и 4-хлорфенола близки к литературным экспериментальным значениям. Данные по электроокислению, контролируемому по изменению ИК-спектра реакционной среды, имеют сложный вид из-за остаточного в образце экстрагента и сложного состава реакционной смеси.

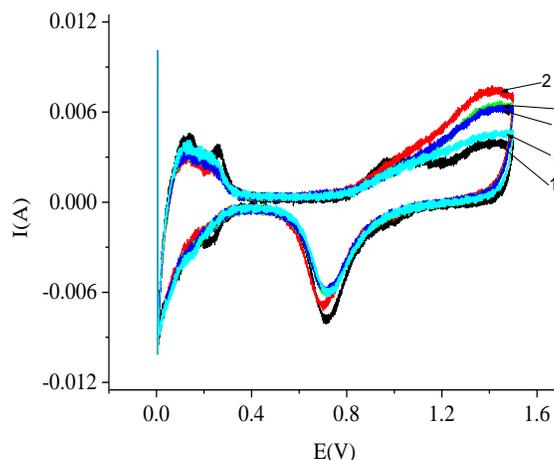
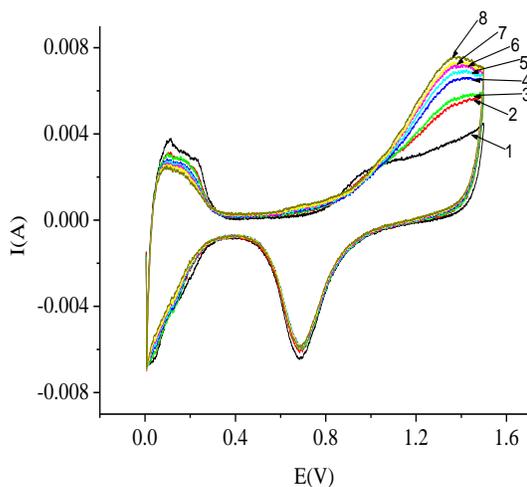
На рисунке **3.33 в,г** показаны ИК-спектры после электролиза 3-хлорфенола. Изменения спектров незначительные. Для анода Pt/IrO<sub>2</sub>/Ti имеются отличия в спектре только в низкочастотной области после электролиза бч., и это связано скорее всего с изменением деформационных колебаниями С-Н связи кольца, нежели с Н-Сl группой. У образца Pt/SnO<sub>2</sub>/Ti вид спектра совершенно другой.

Метод спектрального контроля за электролизом хлорфенолов с использованием инфракрасной спектроскопии требует дополнительного совершенствования.

### **Хроматографический анализ**

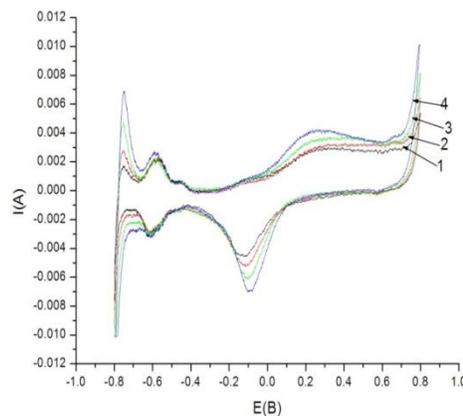
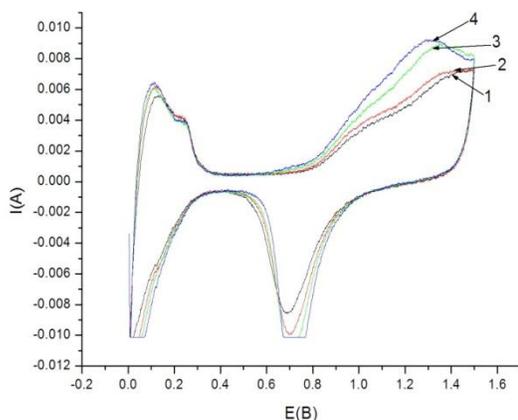
На **рисунке 3.35** показаны хроматограммы (газовый хроматограф “Хроматэк – Кристалл 2000”, газ носитель - гелий) для смеси веществ (а) и экстрактов после электролиза 2,4-дихлорфенола различной длительности (б,в). Видно, что после короткого периода электролиза резко уменьшается количество исходного вещества, но в смеси присутствует фенол и 2-хлорфенол (б). После 10 часового электролиза на хроматограмме уже почти отсутствуют, какие либо пики и, следовательно, можно сказать, что исходное вещество подверглось полному окислению (минерализации). Конечно, этот результат надо проверить на других субстратах. Заметим, что анализ длительный и кропотливый, что требует упрощения методики и повышения её чувствительности.

## ИЛЛЮСТРАТИВНЫЙ МАТЕРИАЛ (графики) к разделу 3.



*a*

*б*



*в. Кислая среда*

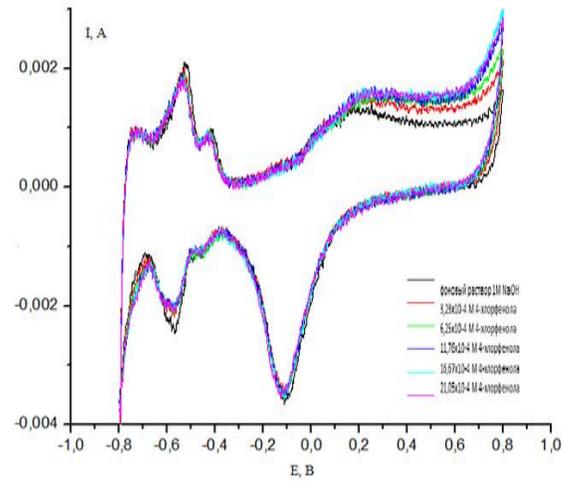
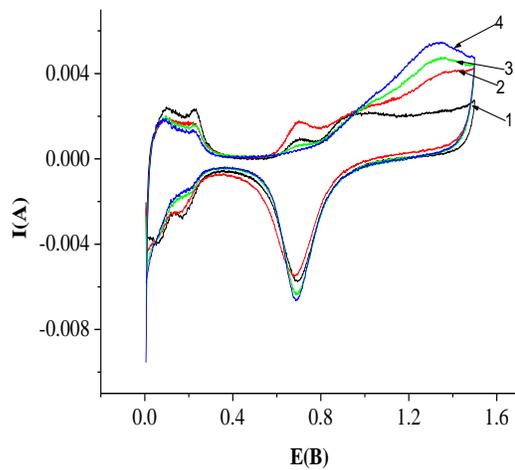
*г. Щелочная среда*

### Рисунок 3.1. Анод Pt/Pt .

*a).* Вольтамперограммы окисления 4-хлорфенола в кислой среде при разных начальных концентрациях: 1– фон (0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), 2-8 – C<sub>0</sub> = 0.0164 (2), 0.032 (3), 0.0476 (4), 0.0625 (5), 0.077 (6), 0,091 (7) 0.104 mM (8).

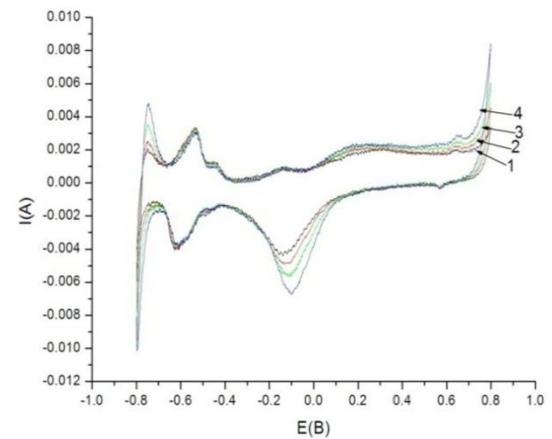
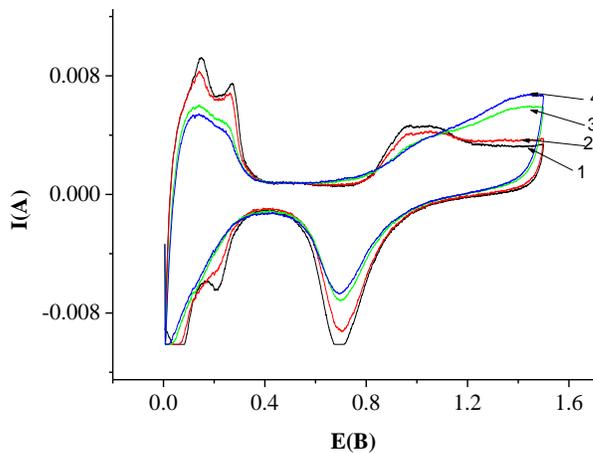
*б).* Вольтамперограммы окисления хлорфенолов в кислой среде при начальной концентрации 0.0164 mM: 1 – фон, 2 – фенол, 3 – 3-хлорфенол, 4– 4-хлорфенол, 5 – 2,4-дихлорфенол. Условия для а и б: 25 °С, скорость развертки потенциала V=100 мВ/с.

*в,г).* Вольтамперограммы окисления в кислой (в) и в щелочной (г) среде 4-хлорфенола при различных температурах: 1– фон 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (**а**) и 1M NaOH (**б**) при 20<sup>0</sup>С , 2– 30<sup>0</sup>, 3– 40<sup>0</sup>, 4– 50<sup>0</sup> С. Условия для *в* и *г*: C<sub>0</sub> (4ХФ) = 0.0032 mM, V= 100 мВ/с.



*a*

*б*



*в.*

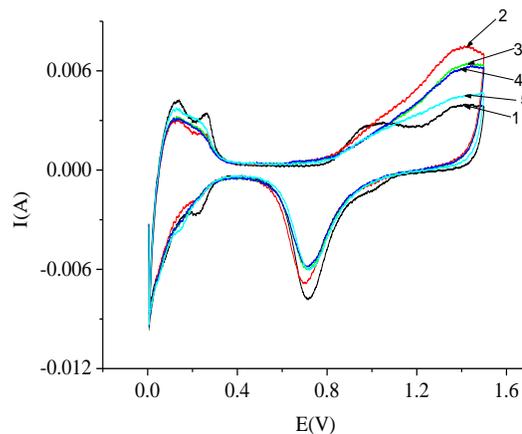
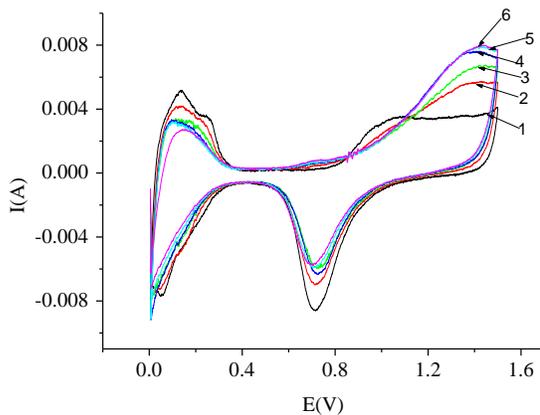
*з*

### Рисунок 3.2. Анод Pt(15%)/Ti.

*a).* Вольтамперограммы окисления **4-хлорфенола** в кислой среде при разных концентрациях: 1– фон ( 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), линии 2-4 – C<sub>0</sub>=0.0164 (2), 0.032 (3), 0.0476 мМ (4). Условия: комнатная температура, V=100 мВ/с;

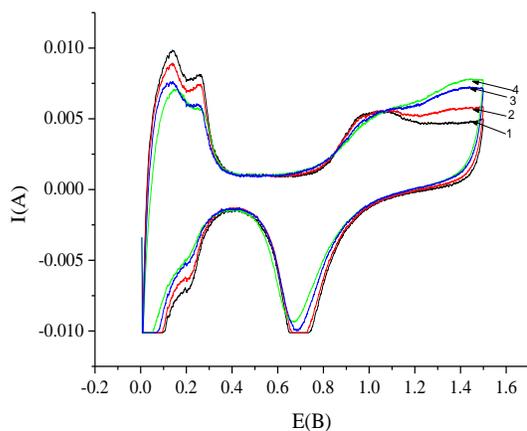
*б).* то же в щелочной среде: 1– фон (1М NaOH), 2-5 – с разными концентрациями 4ХФ C<sub>0</sub> = 0.0164 (2), 0.032 (3), 0.0476 , 0.0625мМ.

*в,з).* Вольтамперограммы окисления **4-хлорфенола** при различных температурах – 30<sup>0</sup> (2) 40<sup>0</sup> (3), 50<sup>0</sup> (4) в среде H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (*в*) и NaOH (*з*). Условия: концентрация вещества – 0.0164 мМ, V=100 мВ/с, черные линии (1) – фон.

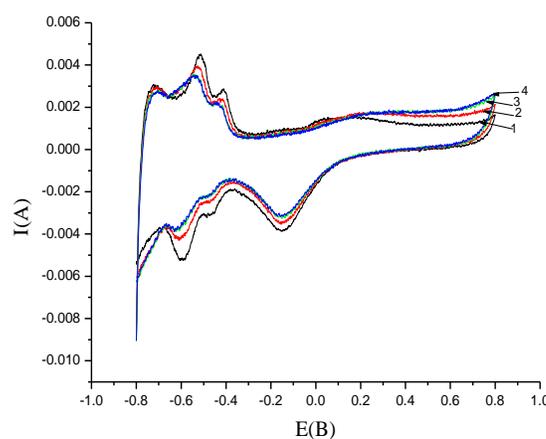


**a**

**б**



**в**



**г**

**Рисунок 3.3. Аноды Ce,Pt/Ti (a,б) и Sb,Pt/Ti (в,г).**

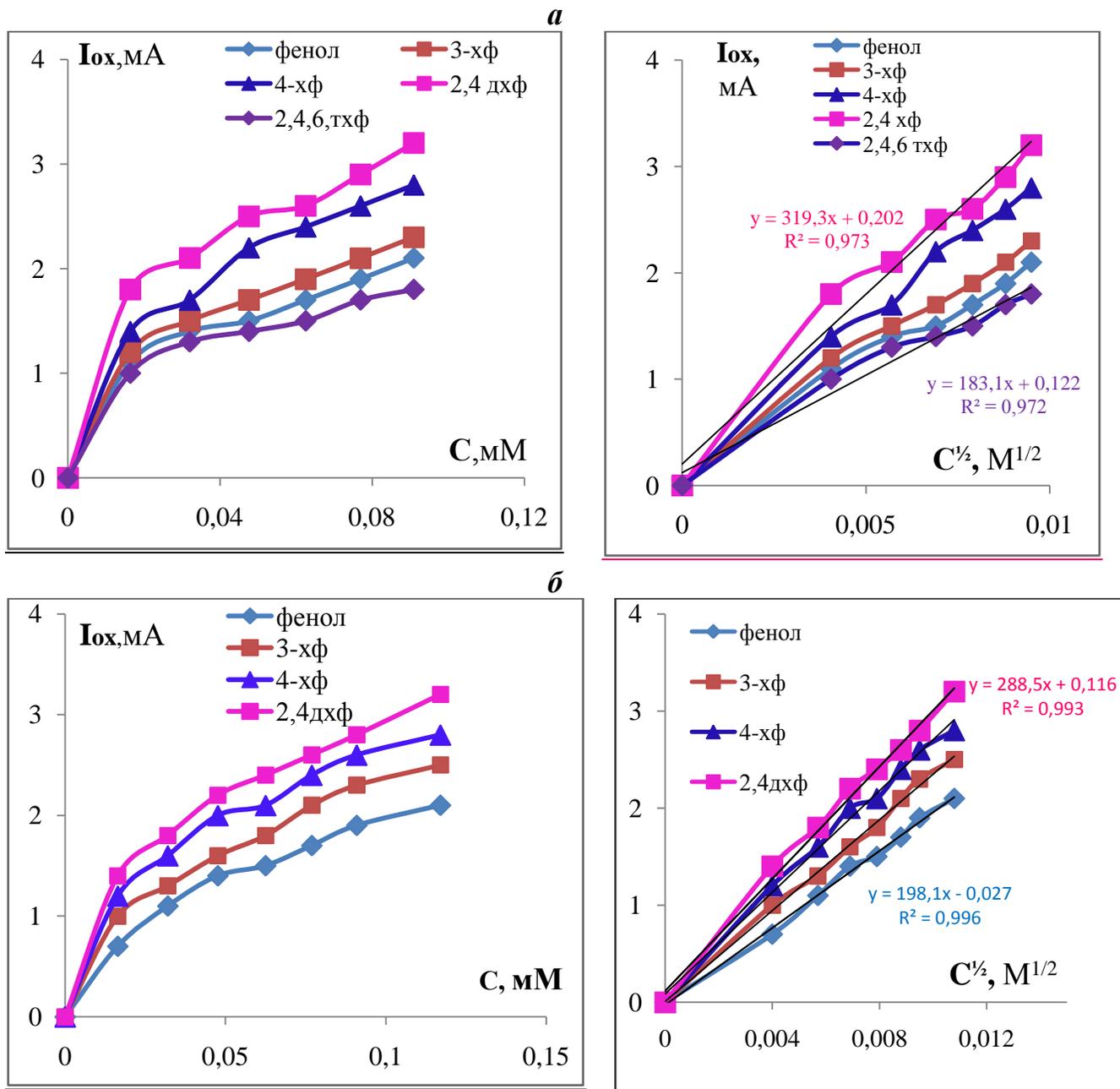
**a).** Вольтамперограммы окисления **4-хлорфенола** с анодом **Ce,Pt/Ti** при разных концентрациях в кислой среде: 1– фон (0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), 2-6 – 0.0164 (2), 0.032 (3), 0.0476 (4) ,0.0625 (5), 0.0769 мМ (6);

**б).** То же для разных веществ с начальной концентрацией 0.0164 мМ: 1–фон, 2 – фенол, 3 – 3-хлорфенол, 4 – 4-хлорфенол, 5 – 2,4-дихлорфенол.

*Условия а и б: кислая среда, комнатная температура, V=100 мВ/с.*

**в).** Вольтамперограммы окисления **2,4-дихлорфенола** с анодом **Sb,Pt/Ti** в кислой среде при разных концентрациях: 1– фон и C<sub>0</sub>=0.0164 (2), 0.032 (3), 0.0476 мМ (4).

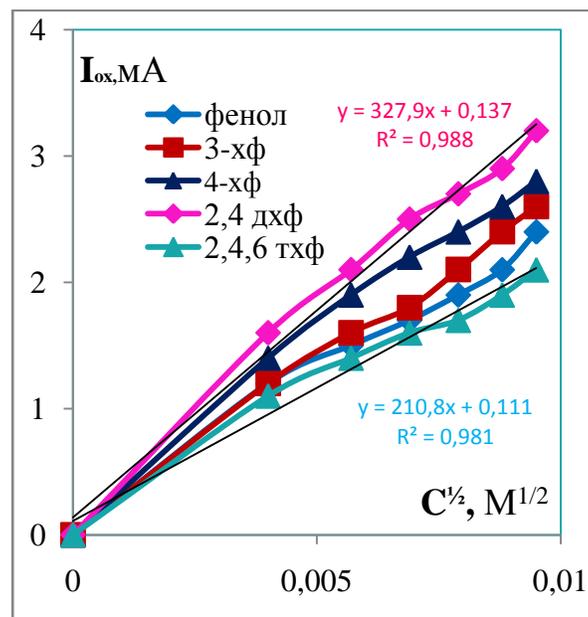
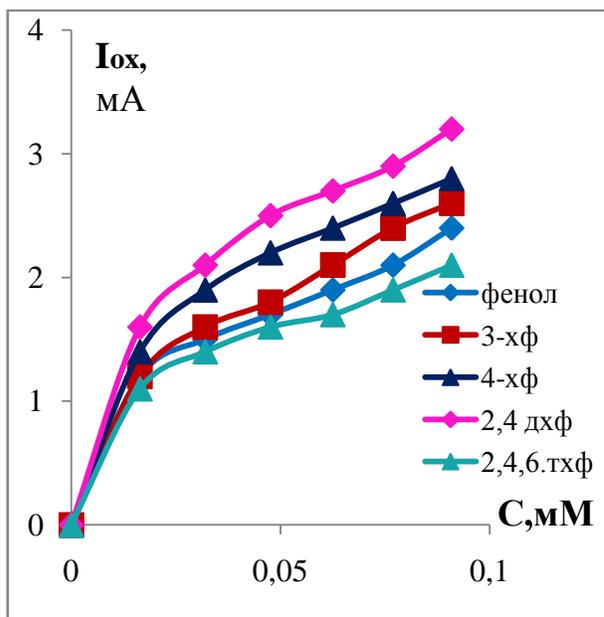
**г).** То же в щелочной среде: 1– фон (1M NaOH), 2-4 с C<sub>0</sub>=0.0164 (2), 0.032 (3), 0.0476 мМ. *Условия: комнатная температура, V=100 мВ/с.*



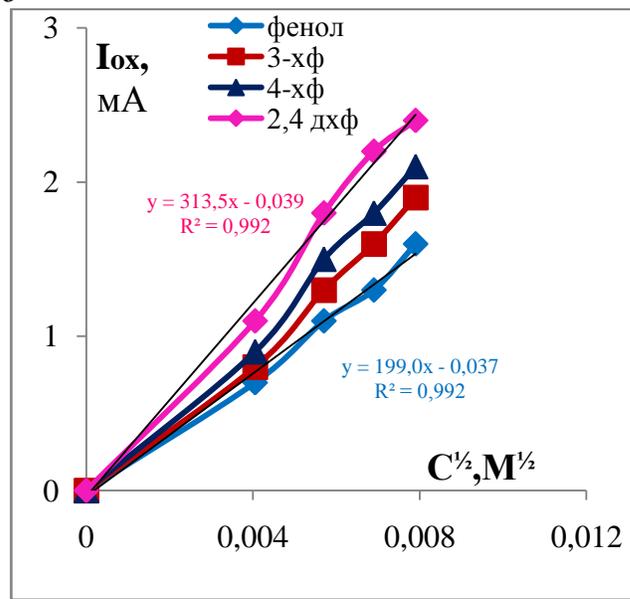
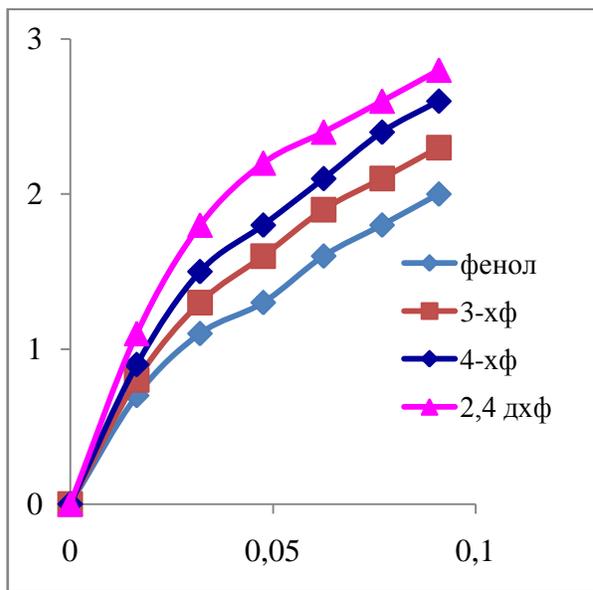
**Рисунок 3.4. Анод Pt/Pt.**

Зависимости тока окисления от начальной концентрации вещества в **кислой (а) и щелочной (б) среде** и их анаморфозы в координатах спрямления  $I_{ox} - C^{1/2}$ .

*a*

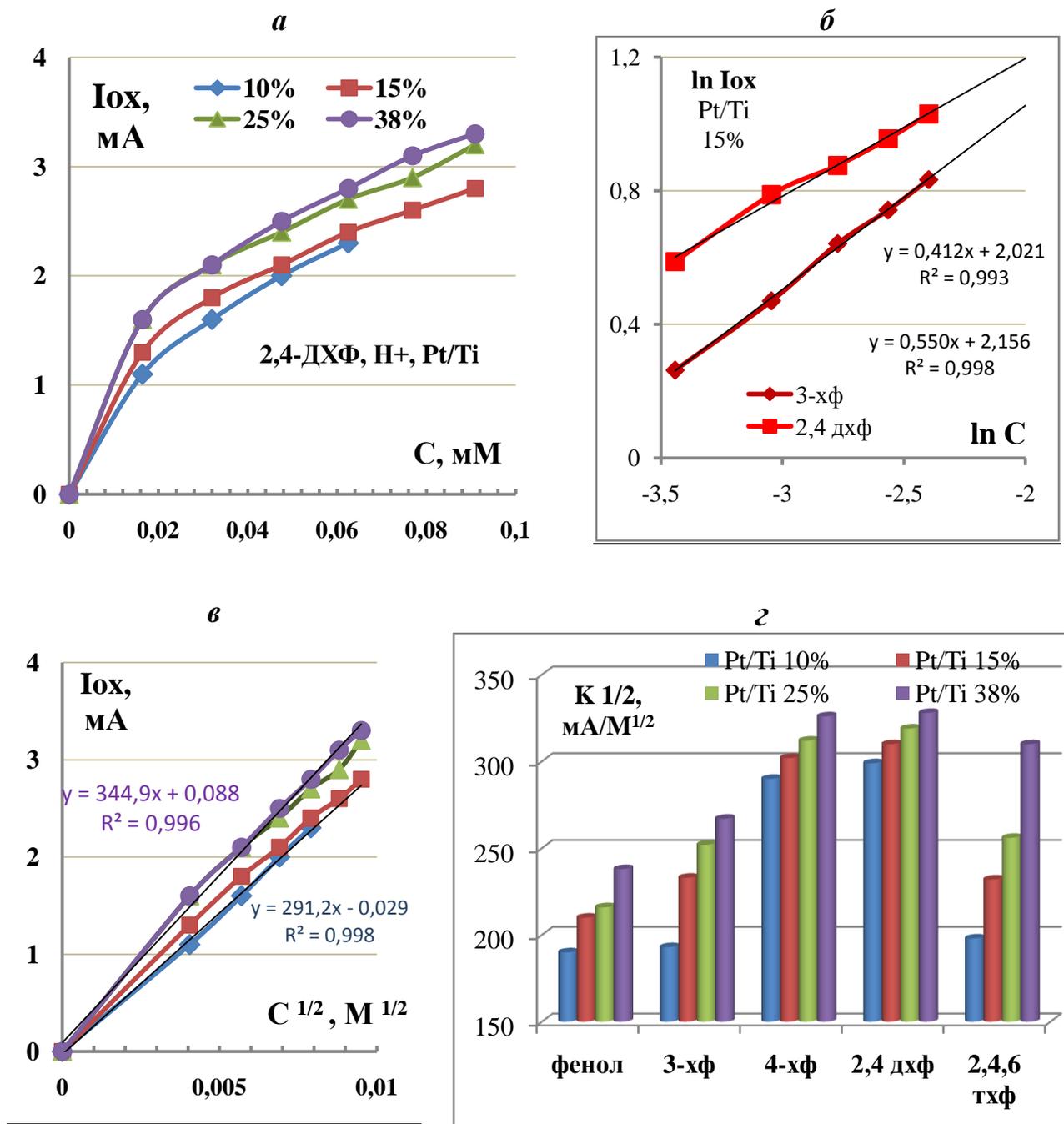


*б*



**Рисунок 3.5. Анод Pt (15%)/Ti.**

Зависимости тока окисления от начальной концентрации вещества в **кислой (a)** щелочной (**б**) среде с анодом Pt/Ti и их анаморфозы в координатах  $I_{ox} - C^{1/2}$ .  
Условия: температура – 25<sup>0</sup>C, V= 100 мВ/с.

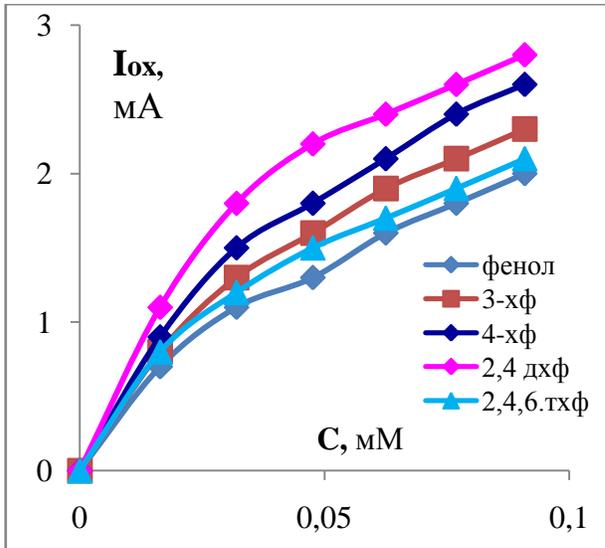


**Рисунок 3.6. Аноды Pt/Ti.**

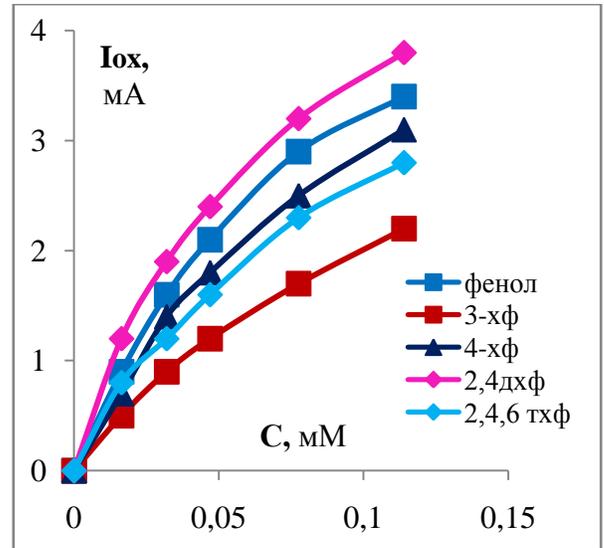
*а, в*). Влияние содержания платины на ток окисления при разных начальных концентрациях вещества (пример для 2,4-ДХФ в кислой среде) с линейными анаморфозами для определения константы скорости окисления  $K^{1/2}$  ( $\text{mA/M}^{1/2}$ );  
*б*). Определение эффективного кинетического порядка в билогарифмических координатах.

*г*). Влияние содержания платины на  $K^{1/2}$  в кислых растворах фенола и хлорфенолов и зависимость нормированной константы от содержания платины.

**а. CePt/Ti**



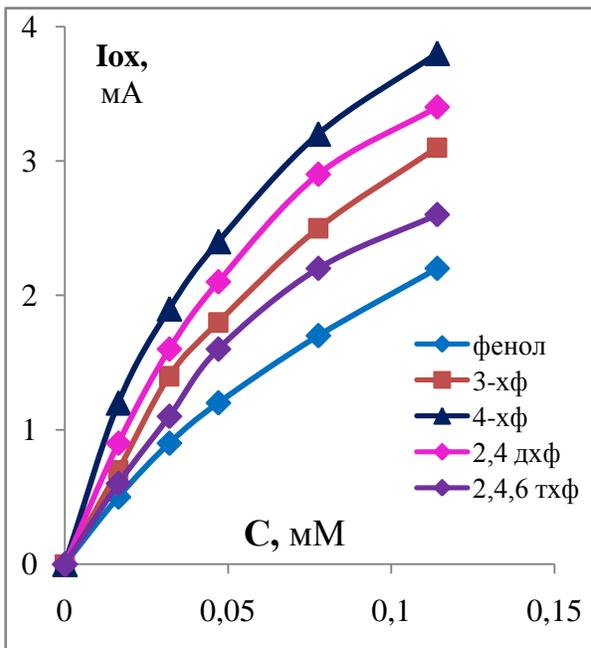
*Кислая среда*



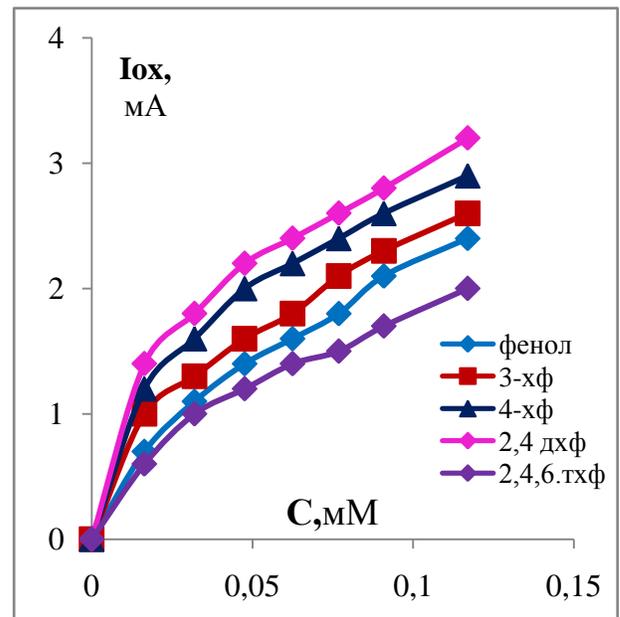
*Щелочная среда*

**б. Sb,Pt/Ti**

*Кислая среда*



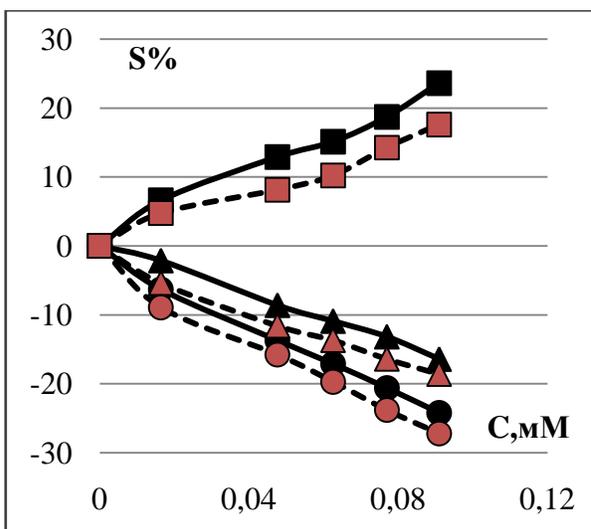
*Щелочная среда*



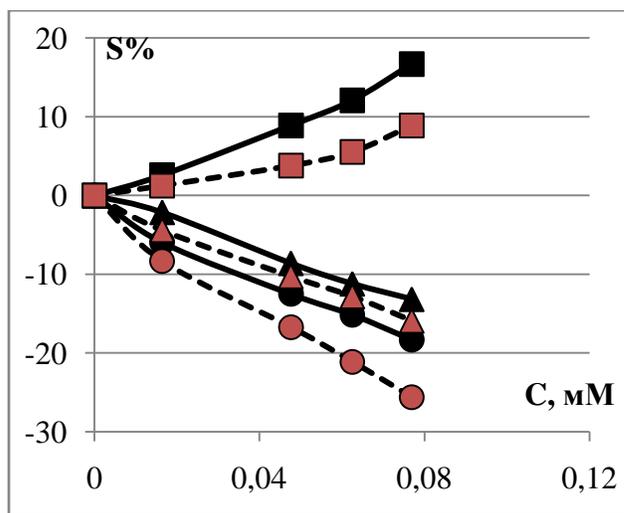
**Рисунок 3.7. Аноды CePt/Ti и Sb,Pt/Ti.**

Зависимости тока окисления от начальной концентрации вещества в **кислых (а) щелочных (б)** растворах и их анаморфозы в координатах  $I_{ox} - C^{1/2}$ .

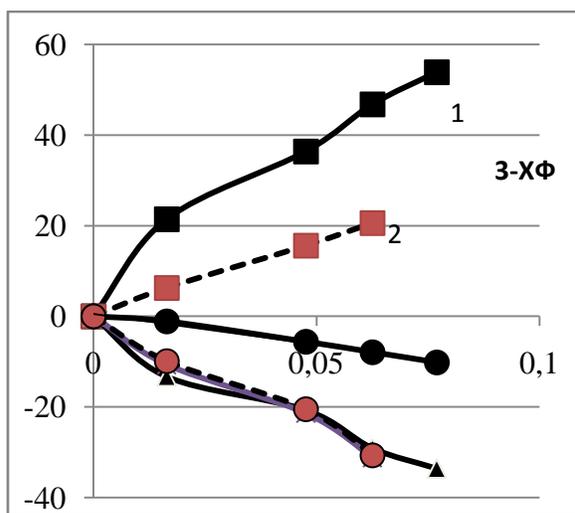
Условия: температура – 25<sup>0</sup>С, V= 100 мВ/с.



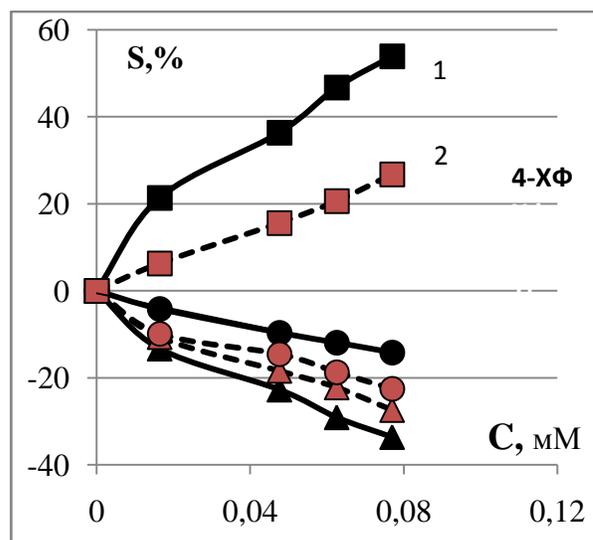
*a*



*б*



*в*



*з*

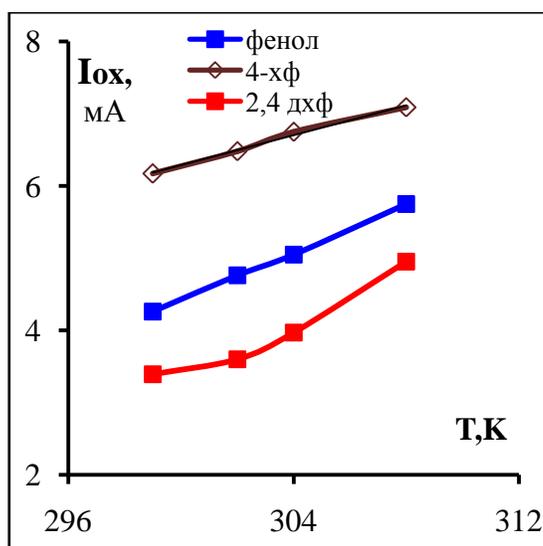
**Рисунок 3.8.**

Влияние концентрации вещества на процентное изменение общего количества окисленного вещества (квадраты), десорбции/адсорбции водорода (треугольники) и кислорода (кружки):

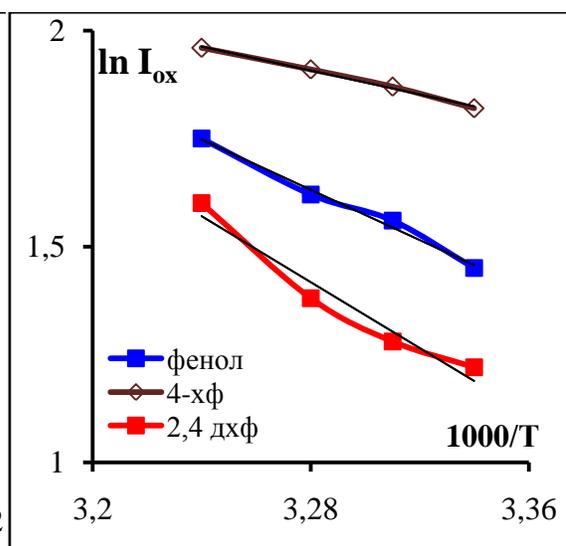
*a*). Сравнение анодов **Pt/Ti** (пунктиры) и **Pt/Pt** (сплошные линии). Окисление 2,4,6-трихлорфенола в кислой среде;

*б*). Сравнение анодов **Pt/Ti** (пунктиры) и **Ce,Pt/Pt** (сплошные линии). Окисление 2,4,6-трихлорфенола в кислой среде;

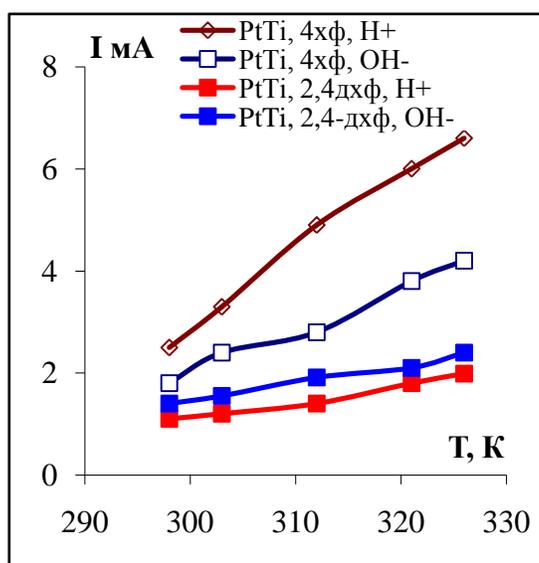
*в, з*). Сравнение анодов **CePt/Ti** (сплошные линии 1) и **Pt/Ti** (пунктиры 2) в окислении 3-хлорфенола и 4-хлорфенола в кислой среде.



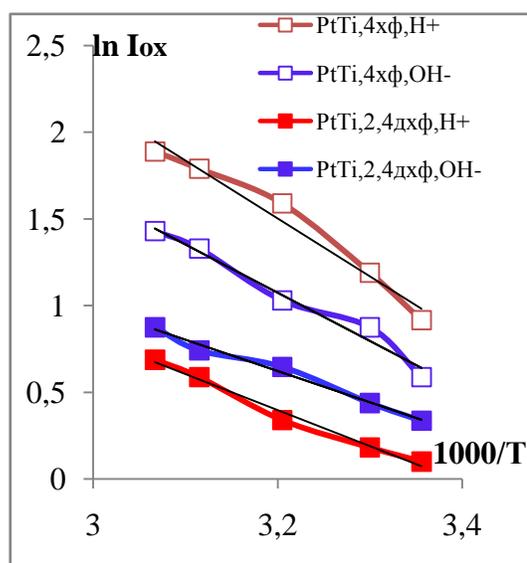
**а.** Анод Pt/Pt, Н+



**б**



**в.** Анод Pt/Ti

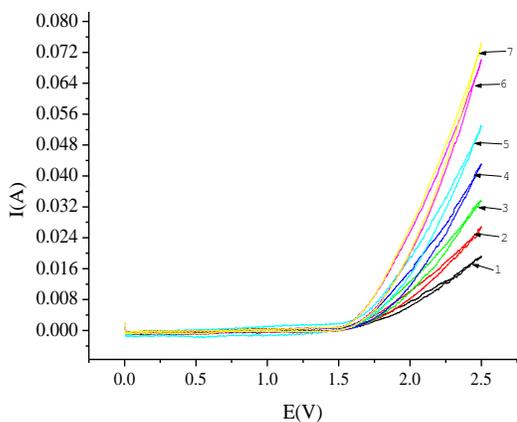


**г**

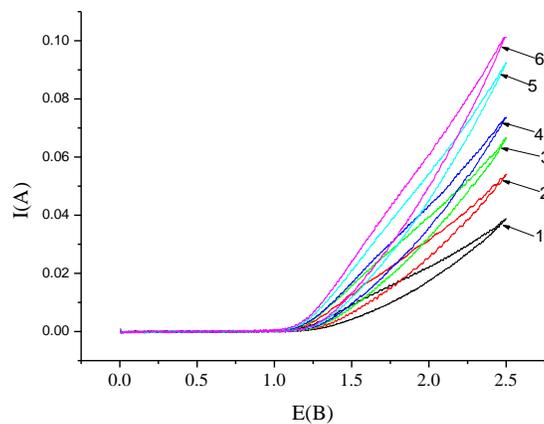
**Рисунок 3.9.**

Температурные зависимости скорости (тока) окисления фенола и хлорфенолов с анодом Pt/Pt в кислой среде (а,б) и анодом Pt/Ti (в,г) в кислой и щелочной среде, б и г – аррениуссовские зависимости.

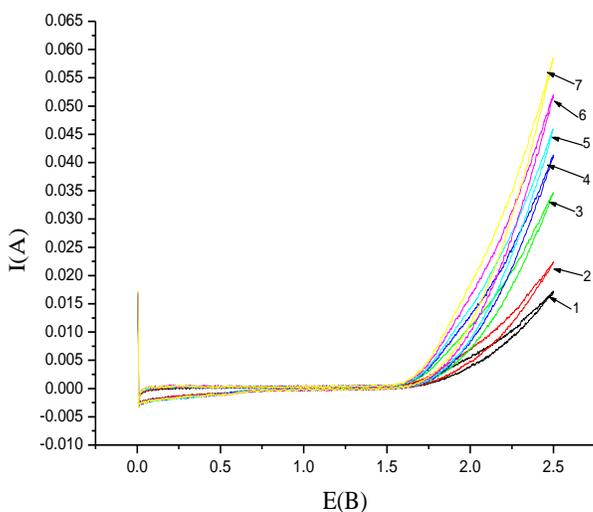
Условия: начальная концентрация веществ  $C_0 = 0.032$  мМ,  $V = 100$  мВ/с.



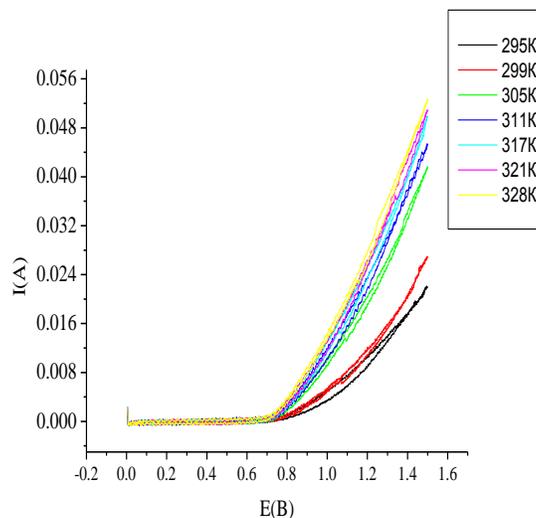
**a). 2,4-ДХФ, Н<sup>+</sup>, SnO<sub>2</sub>/Ti (увеличение C)**



**б). 4-ХФ, ОН<sup>-</sup>, SnO<sub>2</sub>/Ti (увеличение C)**



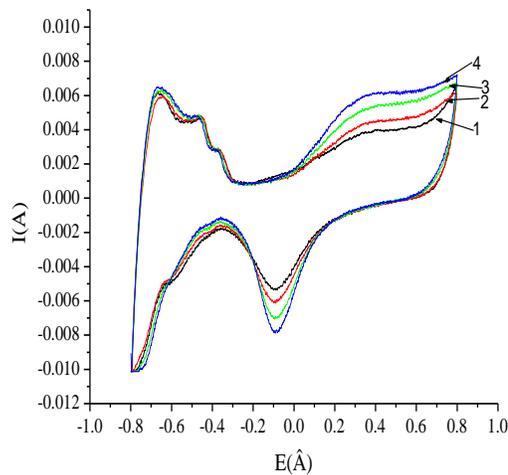
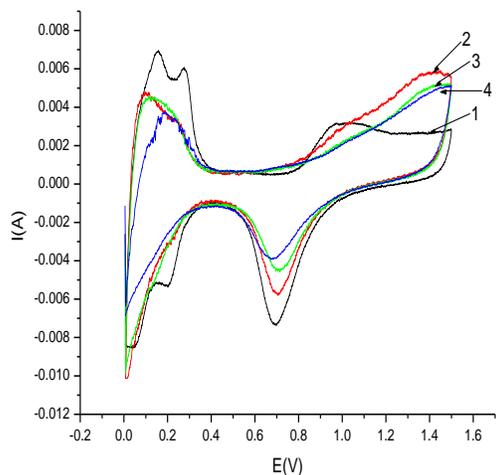
**в). 4-ХФ, Н<sup>+</sup>, IrO<sub>2</sub>/Ti (увеличение C)**



**з). 4-ХФ, Н<sup>+</sup>, IrO<sub>2</sub>/Ti (увеличение T)**

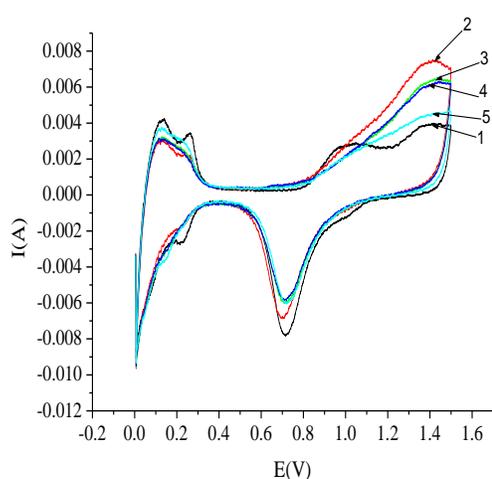
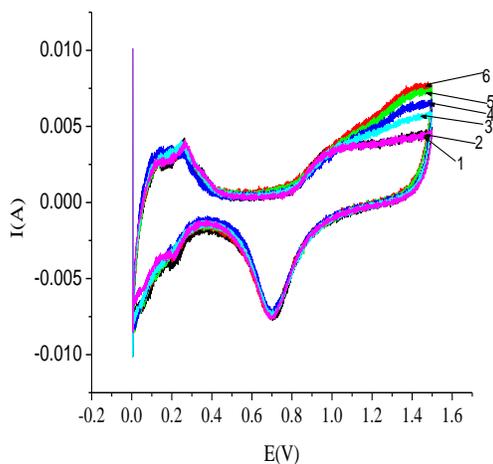
**Рисунок 3.10.** Примеры вольтамперограмм.

Электроокисление (a) 2,4-дихлорфенола в кислой среде на аноде SnO<sub>2</sub>/Ti и (б) 4-хлорфенола щелочной среде, (в) 4-хлорфенола в кислой среде на IrO<sub>2</sub>/Ti при возрастающих концентрациях вещества и комнатной температуре; (з) 4-хлорфенола в кислой среде на аноде IrO<sub>2</sub>/Ti при увеличении температуры. Линия 1 – фон, V=100 мВ/с. (C<sub>0</sub> = 0.0164, 0.0317, 0.0455, 0.0769, 0.0118 и 0.167 мМ).



**а. Кислая среда**

**б. Щелочная среда**



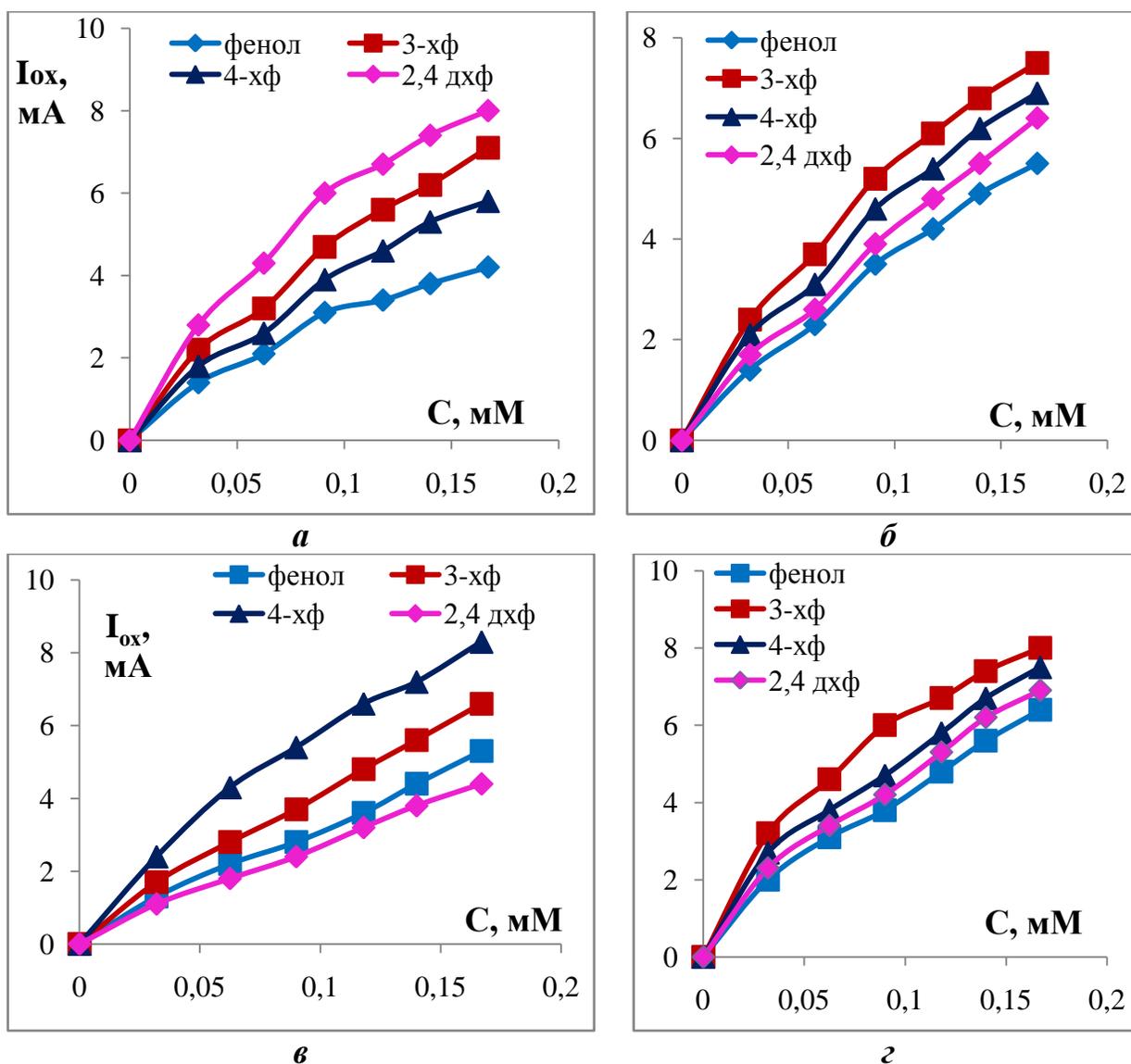
**в**

**г**

**Рисунок 3.11.** Примеры вольтамперограмм.

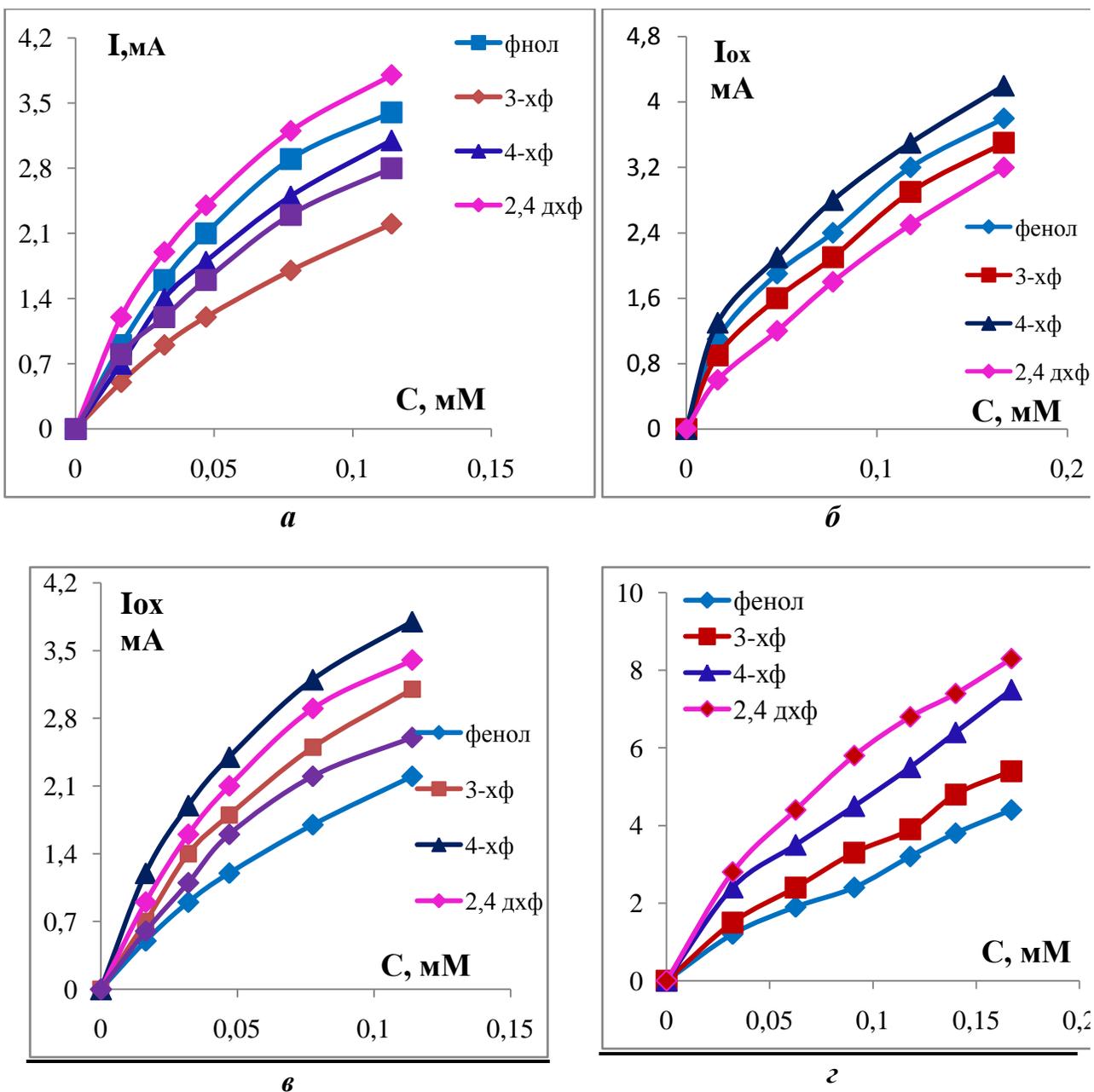
**а, б.** Электроокисление 4-хлорфенола на аноде **Pt/SnO<sub>2</sub>/Ti** в кислой (**а**) и в щелочной среде (**б**) среде при возрастающих концентрациях вещества 2→6 .

**в, г.** Электроокисление 3-хлорфенола на аноде **Pt/IrO<sub>2</sub>/Ti** в кислой среде при увеличении концентрации и комнатной температуре (**в**) и (**г**) для разных веществ: **2**– фенол, **3** – 3-хлорфенол, **4** – 4-хлорфенол, **5** – 2,4-дихлорфенол ( $C_0 = 0.0164$  мМ). Условия: 25<sup>0</sup>С, V = 100 мВ/с , черная линия 1 – фоновый раствор.



**Рисунок 3.12.**

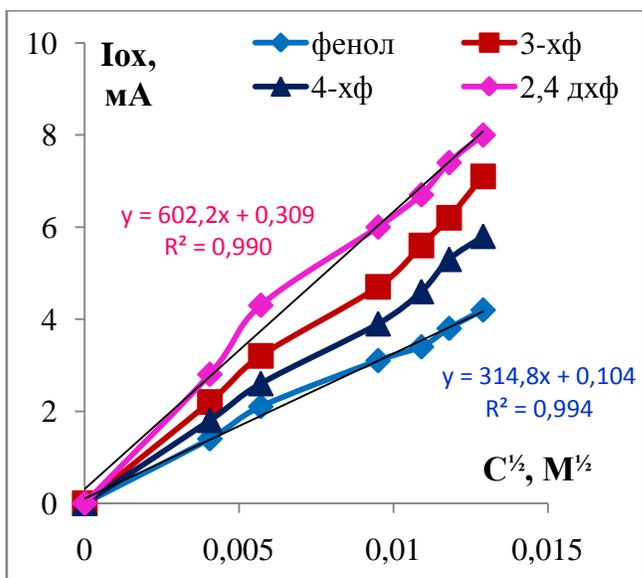
*a, б.* Анод  $\text{SnO}_2/\text{Ti}$ . Зависимости скорости окисления для фенола, 3-хлорфенола, 4-хлорфенола, 2,4 – дихлорфенола от концентрации вещества в кислом (*a*) и в щелочном (*б*) растворе при  $25^\circ\text{C}$  и скорости развертки потенциала  $V= 100$  мВ/с.  
*в, г.* Анод  $\text{IrO}_2/\text{Ti}$ . Зависимости скорости окисления для тех же веществ от концентрации в кислом (*в*) и в щелочном (*г*) растворе при  $25^\circ\text{C}$  и  $V= 100$  мВ/с.



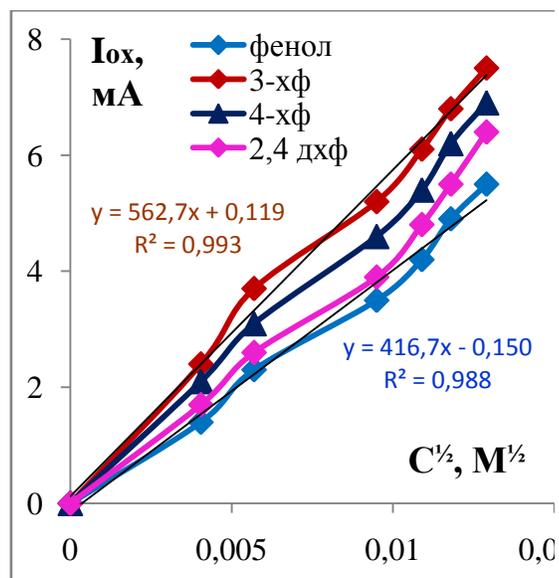
**Рисунок 3.13.**

*a, б.* Анод Pt/IrO<sub>2</sub>/Ti. Зависимости скорости окисления для фенола и хлорфенолов в кислой (*a*) и в щелочной (*б*) среде при 25 °С и  $V=100$  мВ/с.

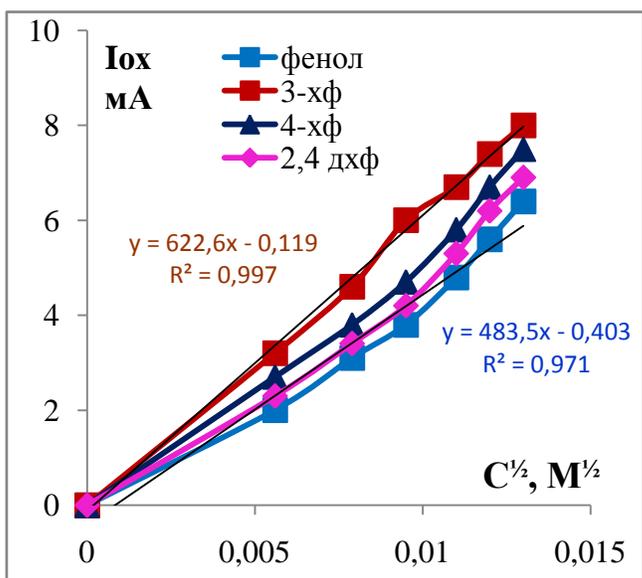
*в, г.* Анод Pt/SnO<sub>2</sub>/Ti. Зависимости скорости окисления для тех же веществ от концентрации в кислом (*в*) и в щелочном (*г*) растворе при 25 °С и  $V=100$  мВ/с.



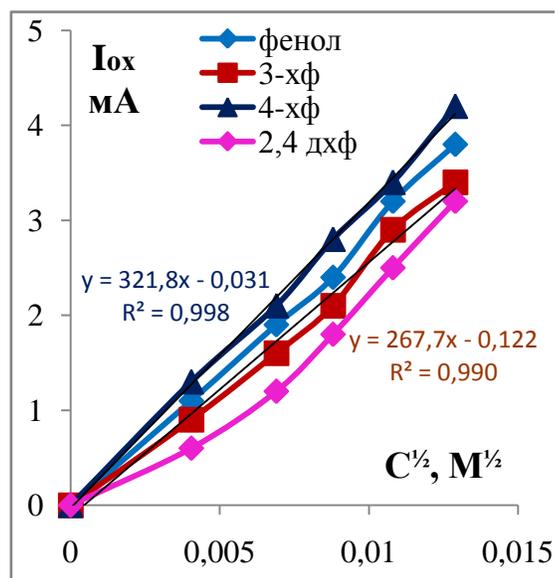
*a.* SnO<sub>2</sub>/Ti, H<sup>+</sup>



*б.* SnO<sub>2</sub>/Ti, OH<sup>-</sup>



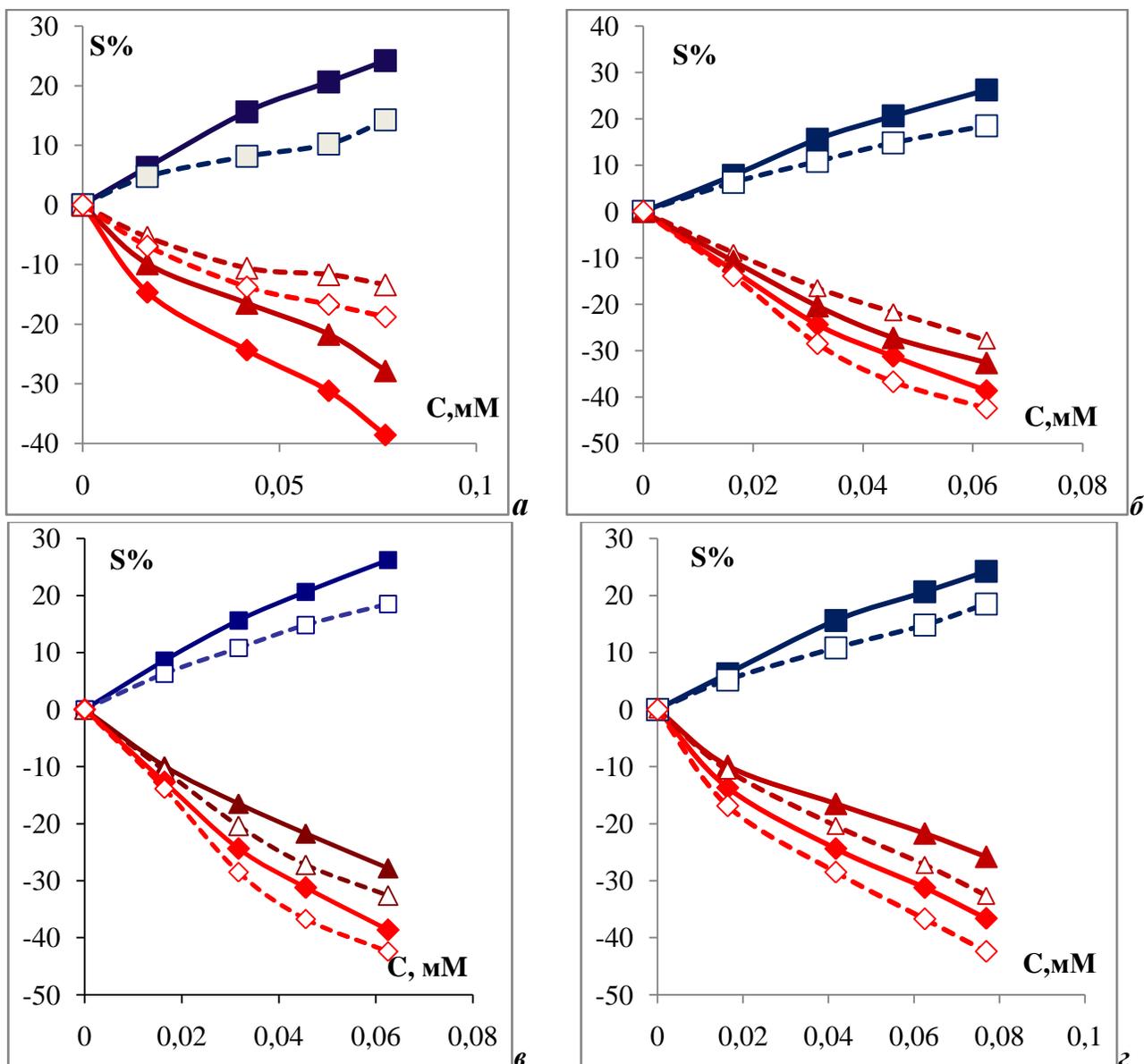
*в.* IrO<sub>2</sub>/Ti, OH<sup>-</sup>



*г.* Pt/IrO<sub>2</sub>/Ti, OH<sup>-</sup>

**Рисунок 3.14.**

Линеаризованные концентрационные зависимости скорости окисления фенола и хлорфенолов на аноде SnO<sub>2</sub>/Ti в кислой (*a*) и в щелочной (*б*) среде и анодах IrO<sub>2</sub>/Ti (*в*) и Pt/IrO<sub>2</sub>/Ti (*г*) в щелочной среде.



**Рисунок 3.15.**

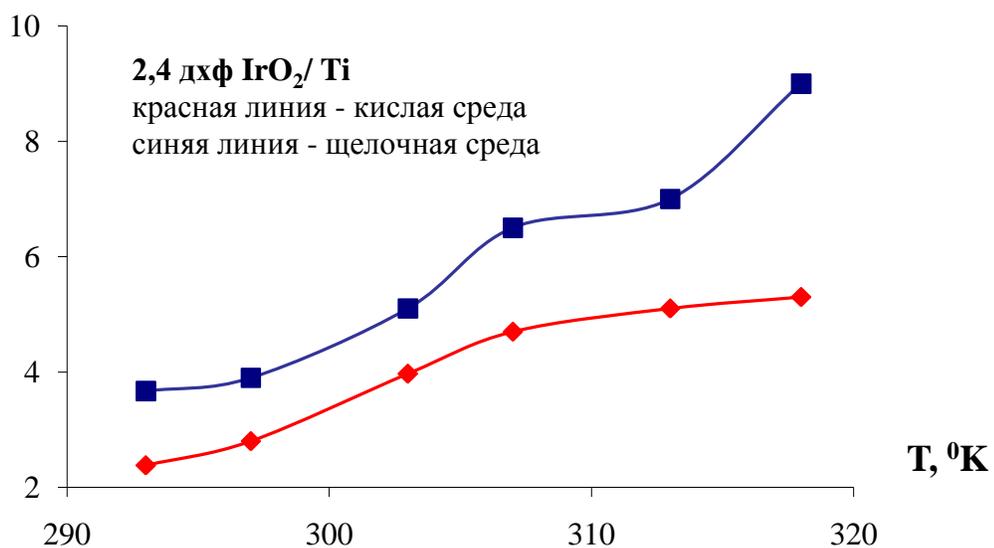
Влияние концентрации вещества на процентное изменение общего количества окисленного вещества (квадраты), десорбции/адсорбции водорода (треугольники) и кислорода (ромбы):

**а).** Анод Pt/SnO<sub>2</sub>/Ti. Окисление 4-хлорфенола в щелочном (сплошные линии) и в кислом (пунктиры) растворе;

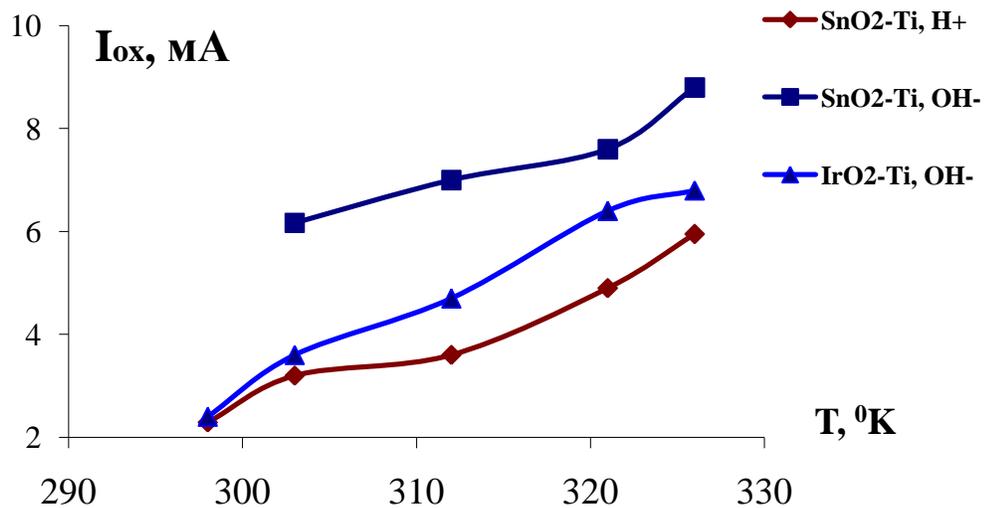
**б).** Сравнение анодов Pt/IrO<sub>2</sub>/Ti (сплошные линии) и Pt/SnO<sub>2</sub>/Ti (пунктиры) при окислении 2,4-дихлорфенола в кислом растворе.

**в).** Сравнение анодов Pt/IrO<sub>2</sub>/Ti (сплошные линии) и Pt/Ti (пунктиры) при окислении 3-хлорфенола в щелочном растворе.

**г).** Сравнение анодов Pt/IrO<sub>2</sub>/Ti (сплошные линии) и Pt/Ti (пунктиры) при окислении 4-хлорфенола в щелочном растворе.



*a*

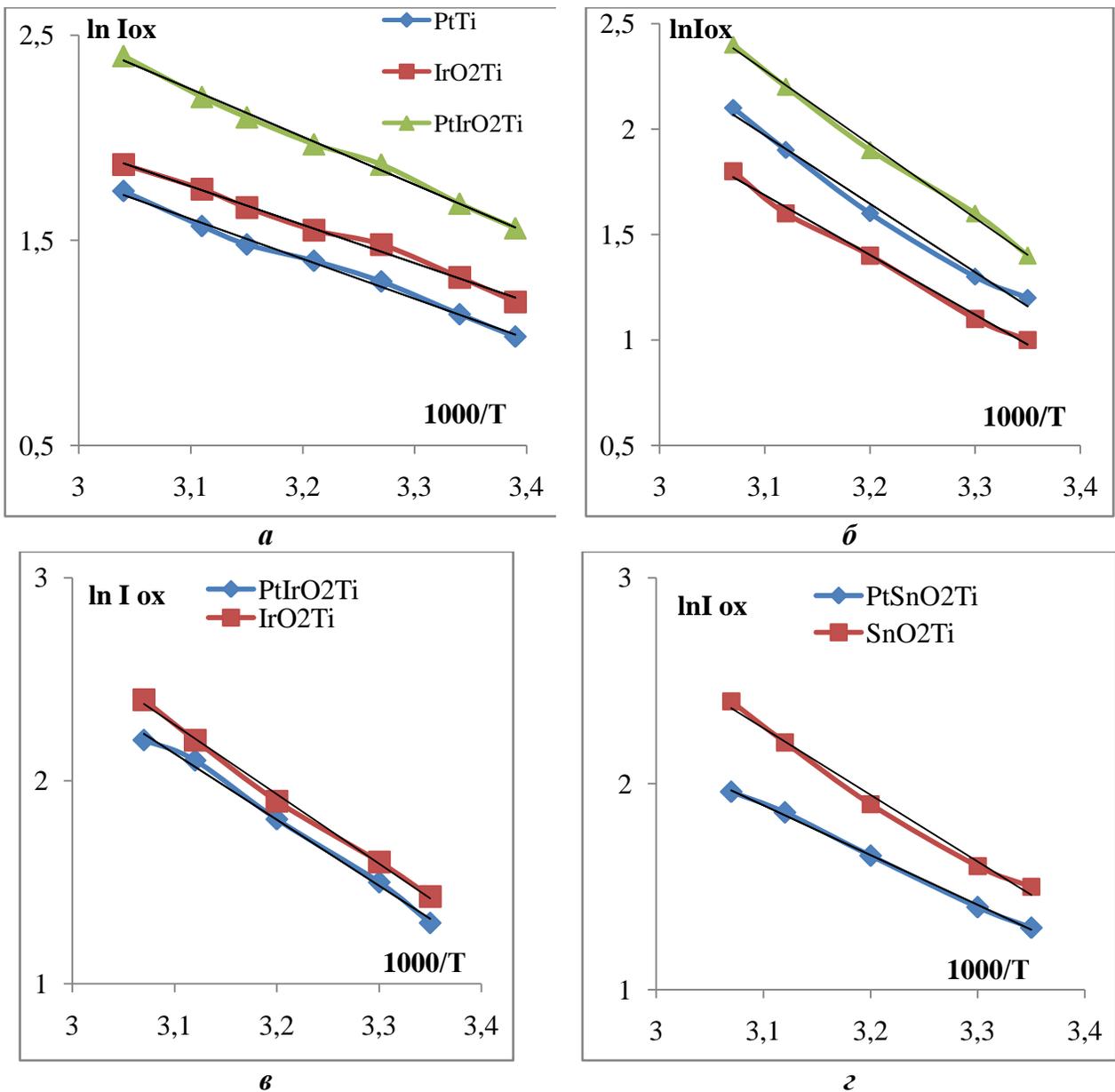


*б*

**Рисунок 3.16.**

Температурные зависимости тока окисления для 2,4-дихлорфенола (*a*) и 4-хлорфенол (*б*) в кислой и щелочной среде на оксидных анодах.

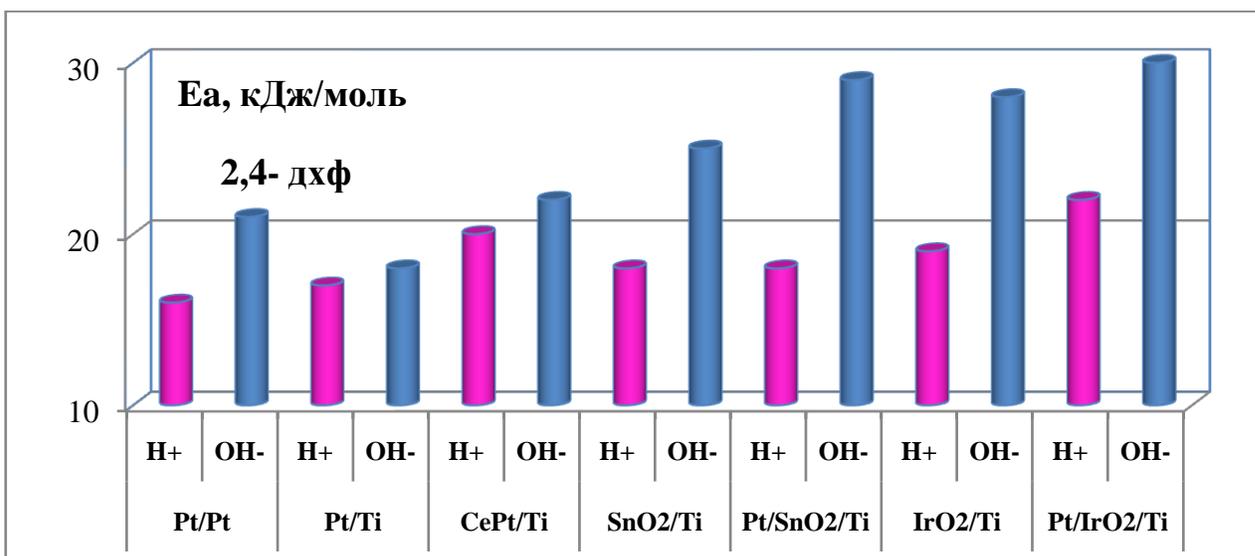
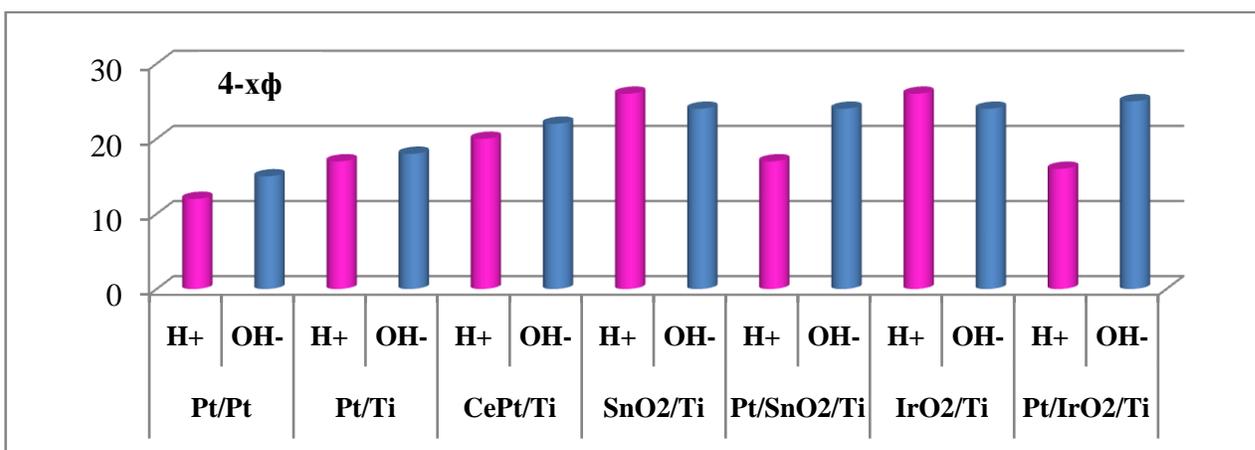
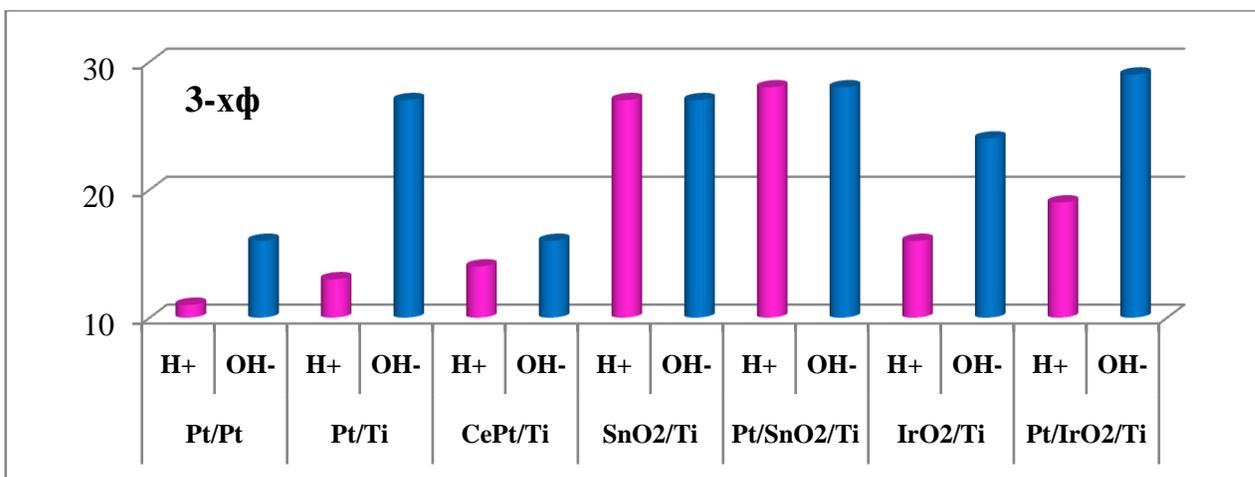
Условия: начальная концентрация веществ 0,032 мМ, V=100 мВ/с.



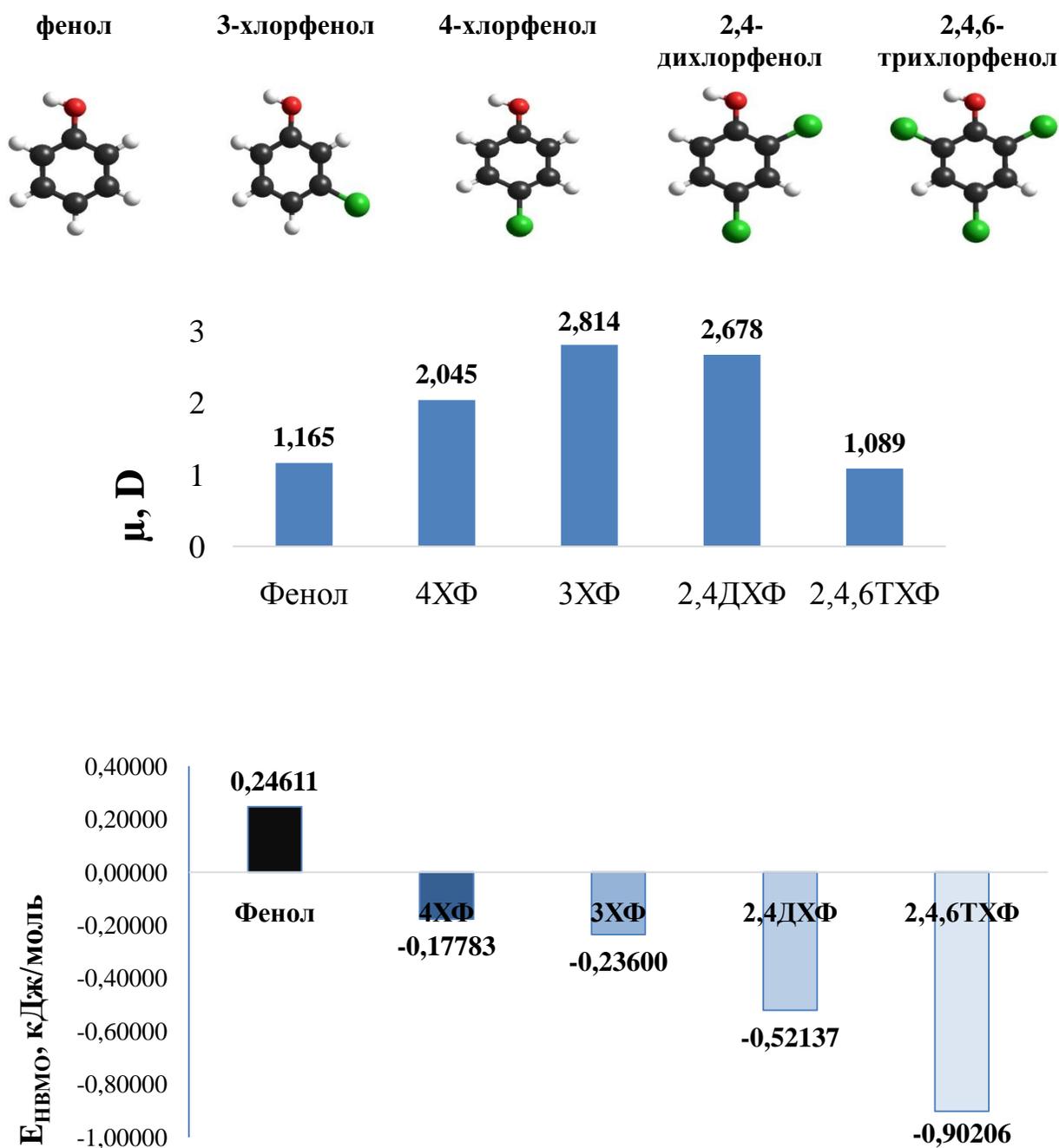
**Рисунок 3.17.**

Аррениусовские зависимости тока окисления 3-хлорфенола в кислой (*a*) в щелочной среде (*б*) и 4-хлорфенола (*в,г*) в щелочной среде с указанными анодами.

Условия: концентрация  $C_0 = 0,032 \text{ мМ}$ , развертка потенциала  $V = 100 \text{ мВ/с}$ .



**Рисунок 3.18.** Сравнение кажущихся энергий активации электроокисления на металлических и металл-оксидных анодах для 3-, 4-хлорфенола и 2,4-дихлорфенола.



**Рисунок 3.19.**

Исследованные молекулы, их дипольный момент и значения энергий нижней вакантной молекулярной орбитали ( $E_{\text{НВМО}}$ ).

Фенол – *нуклеофил* ( $E_{\text{НВМО}} > 0$ ), хлорфенолы – *электрофилы* ( $E_{\text{НВМО}} < 0$ ).

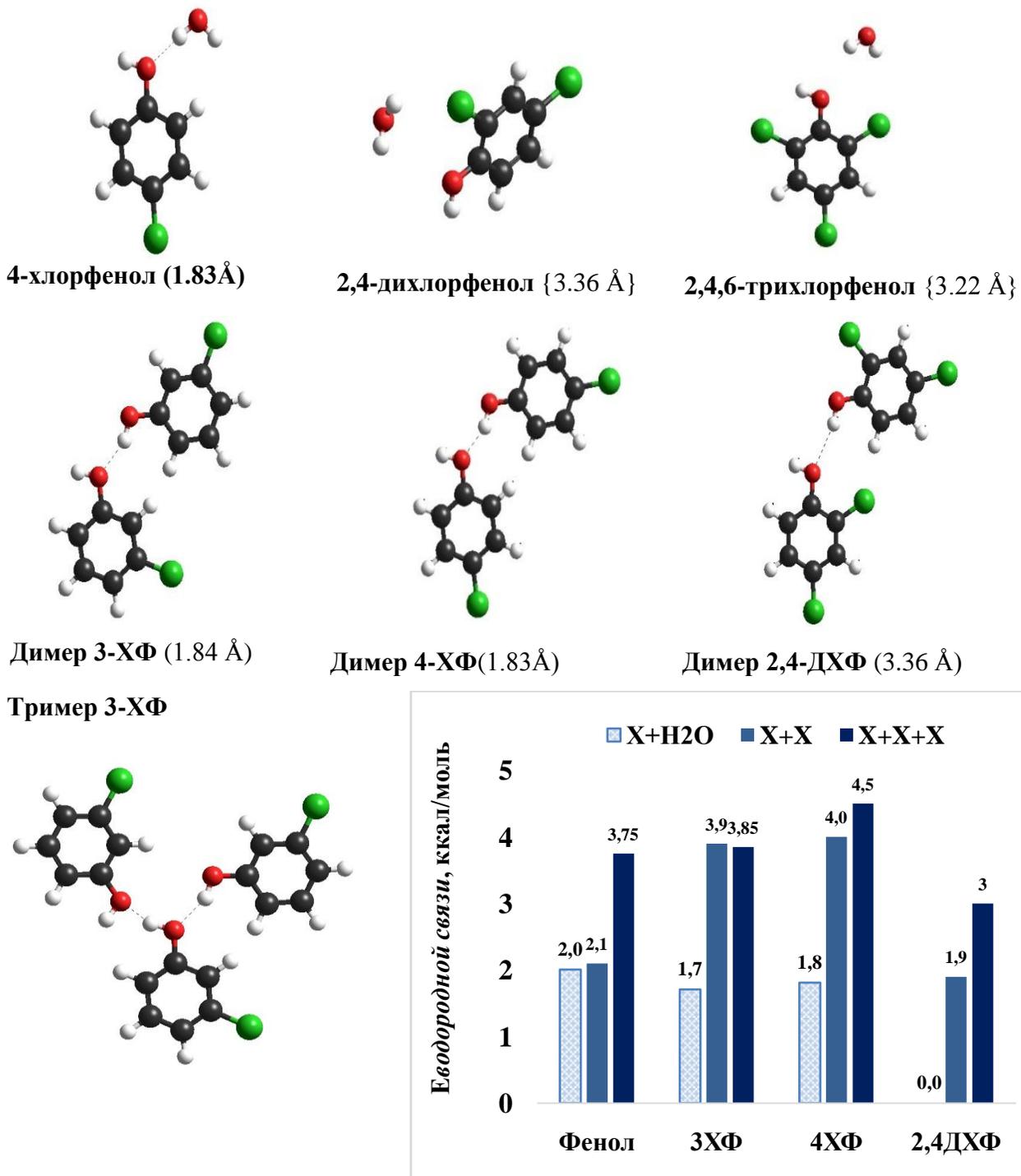
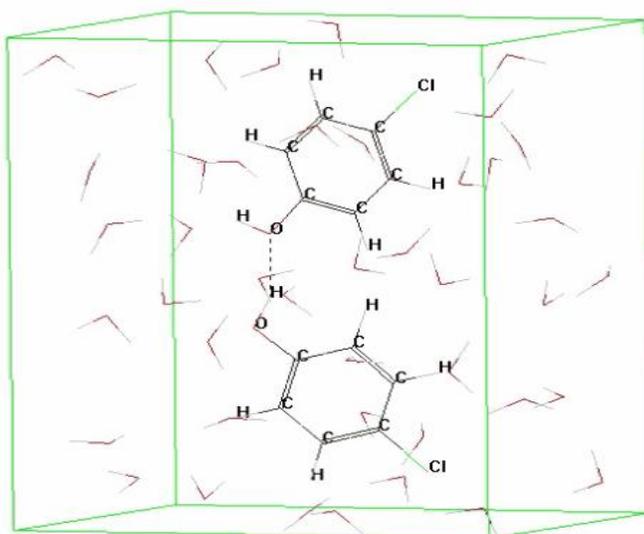
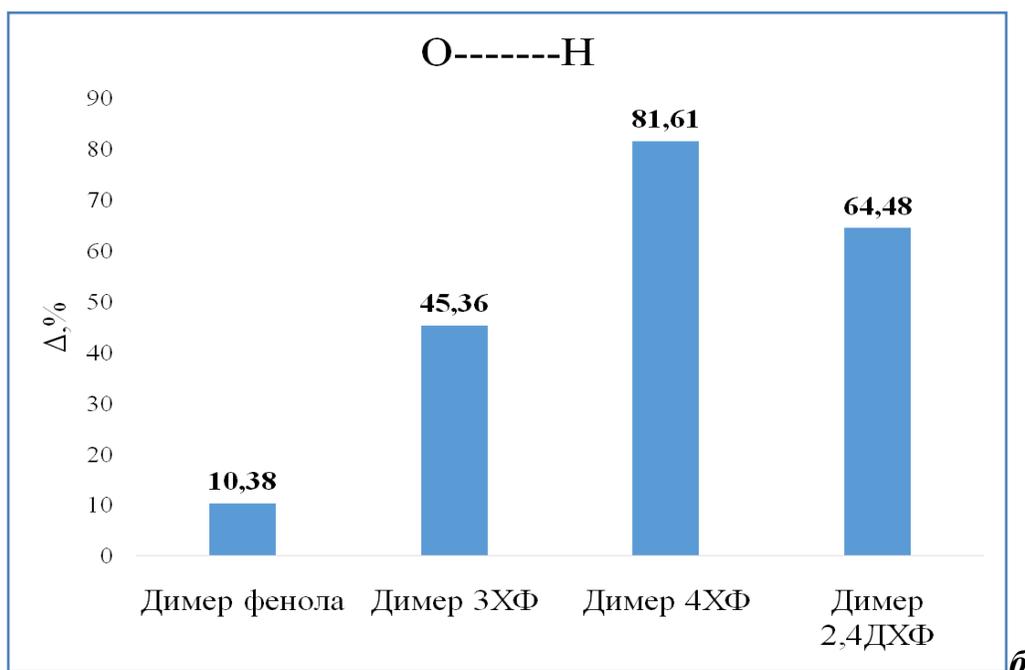


Рисунок 3.20.

Ассоциаты хлорфенолов с молекулой воды, димеры ХХ и тример ХХХ для хлорфенолов (в скобках длина водородной связи) и энергии водородной связи.



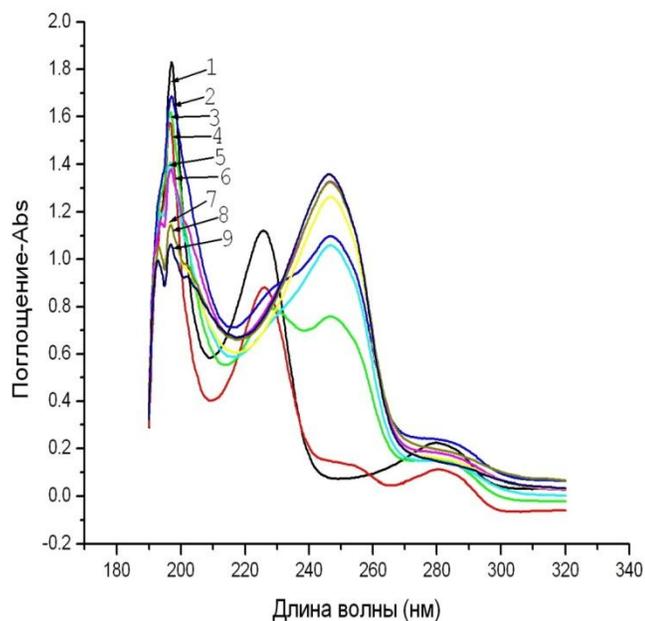
***a***



***б***

**Рисунок 3.21.** Из доклада Д.А.Заева, И.И.Михаленко. I Всероссийская молодёжная школа-конференция “Успехи синтеза и комплексообразования”, Москва, РУДН 25-28 апреля 2016 г.

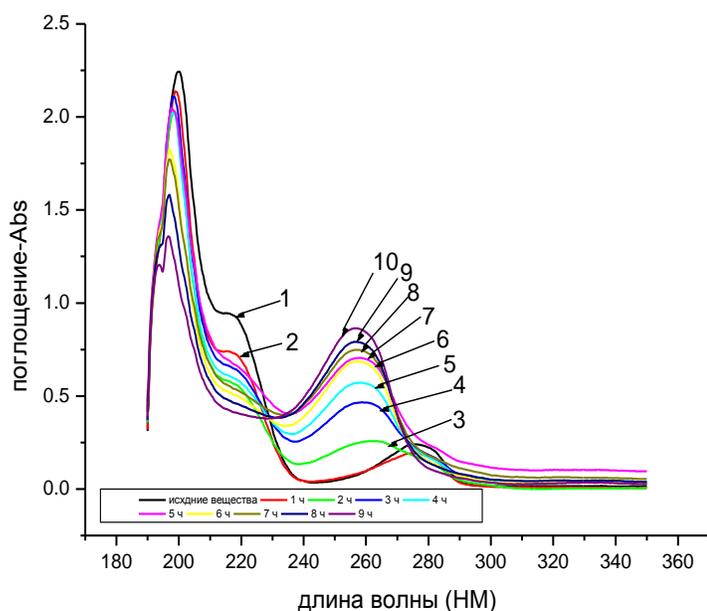
***a.*** Система окружения молекулами воды димера 4-хлорфенола;  
***б.*** Изменение длины водородной связи в димерах.



**а . Pt(15%)/ Ti анод**

**4-хлорфенол**

исходный спектр до электролиза (черная линия 1), после электролиза 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 и 8 часов (линии 2,3,4,5,6,7,8,9). Раствор  $H_2SO_4$



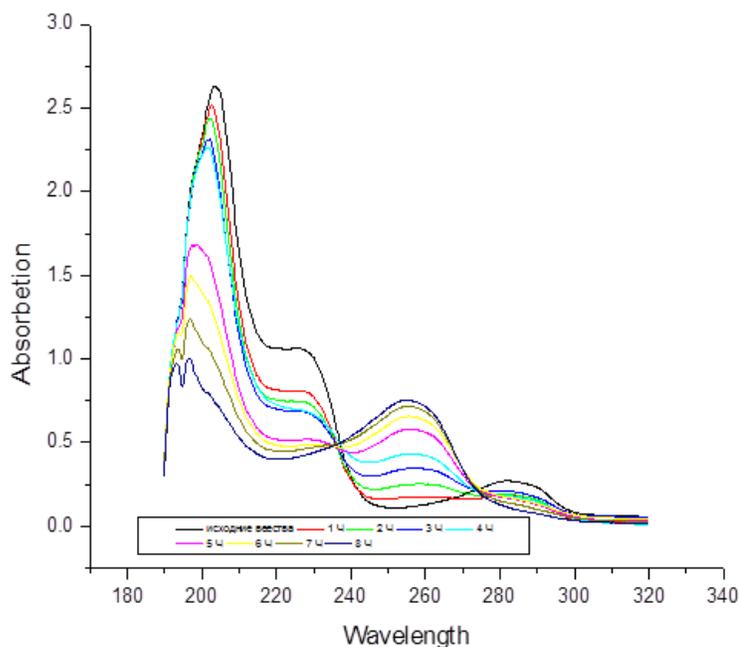
**б. Ce,Pt (15%)/Ti анод**

**3-хлорфенол**

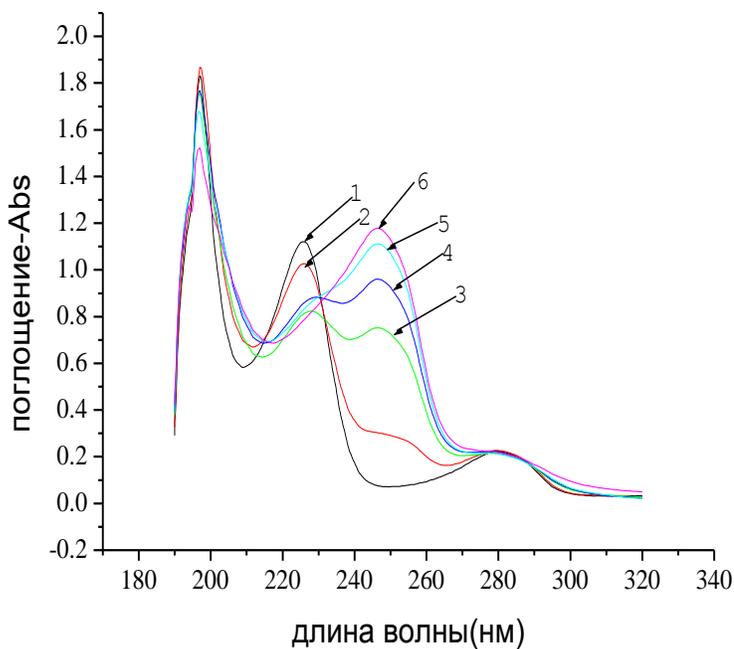
исходный спектр до электролиза (черная линия 1), после электролиза длительностью 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ч (линии 2–10). Раствор  $H_2SO_4$

**Рисунок 3.22.**

УФ-спектры поглощения 4-хлорфенола (**а**) и 3-хлорфенола (**б**) в кислой среде в ходе электролиза различной длительности с анодами Pt/Ti (**а**) и с Ce,Pt/Ti (**б**)



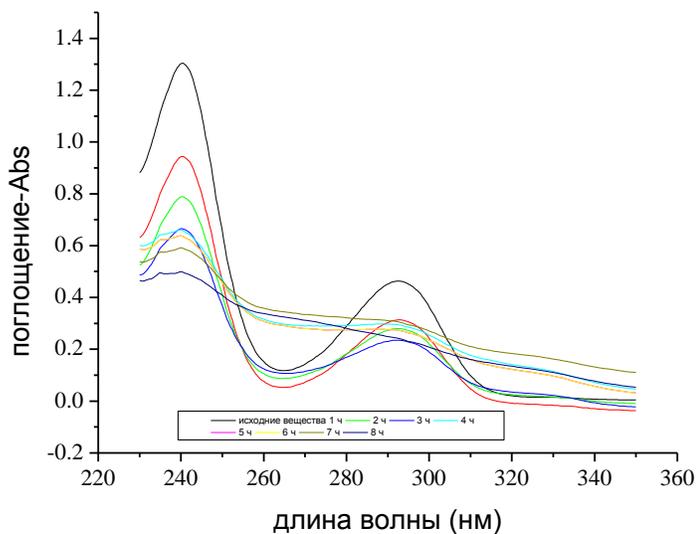
**а. IrO<sub>2</sub>/Ti анод**  
**2,4-дихлорфенол**  
 исходный спектр до электролиза (черная линия 1), после электролиза длительностью 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 часов (красная, зеленая, синяя линии и т.д.).  
 Раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



**б. Pt/IrO<sub>2</sub>/Ti анод**  
**4-хлорфенол**  
 исходный спектр до электролиза (черная линия 1), после электролиза длительностью 2, 3, 4, 5, 6, 7, часов (красная, зеленая, синяя линии и т.д.).  
 Раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

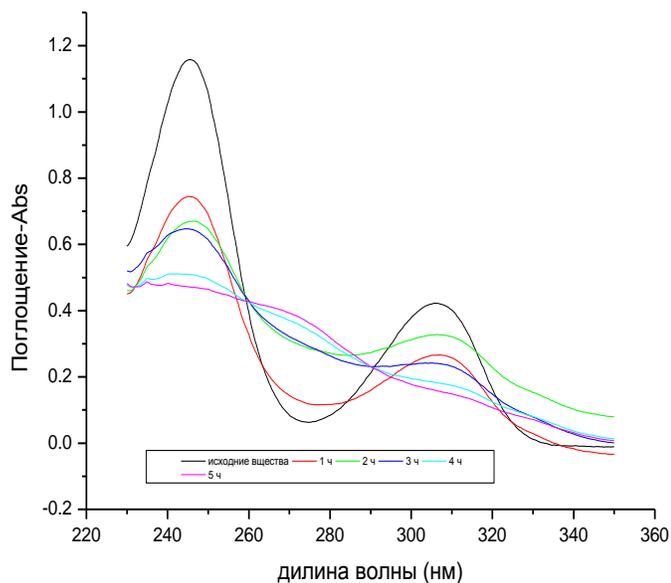
**Рисунок 3.23.**

УФ-спектры поглощения 2,4 дихлорфенола (**а**) и 4-хлорфенола (**б**) в кислой среде в ходе электролиза различной длительности с анодами IrO<sub>2</sub>/Ti (**а**) и Pt/IrO<sub>2</sub>/Ti (**б**).



**a. Pt(15%)/Ti анод  
3-хлорфенол**

исходный спектр до электролиза (черная линия) в ходе электролиза длительностью 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7,8 часов и (красная, зеленая, синяя линии и т.д.). Раствор *NaOH*

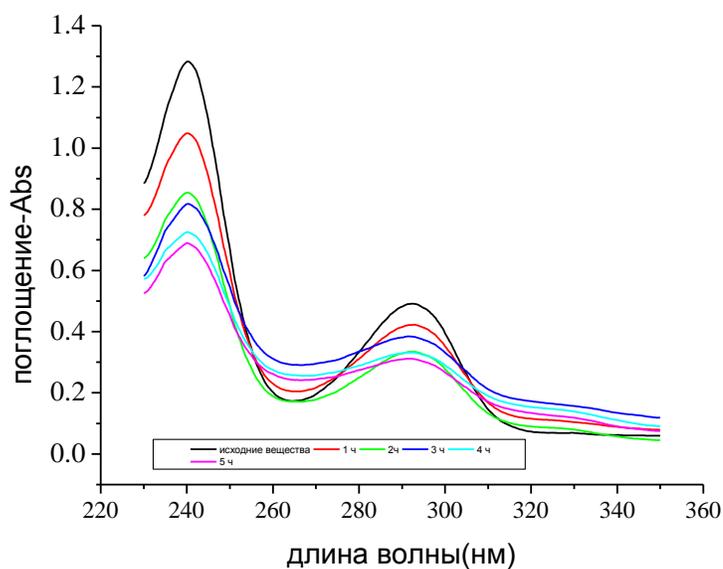


**б. Pt/ SnO<sub>2</sub>/Ti анод  
3-хлорфенол**

исходный спектр до электролиза (черная линия) в ходе электролиза длительностью 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7,8 часов и (красная, зеленая, синяя линии и т.д.). Раствор *NaOH*

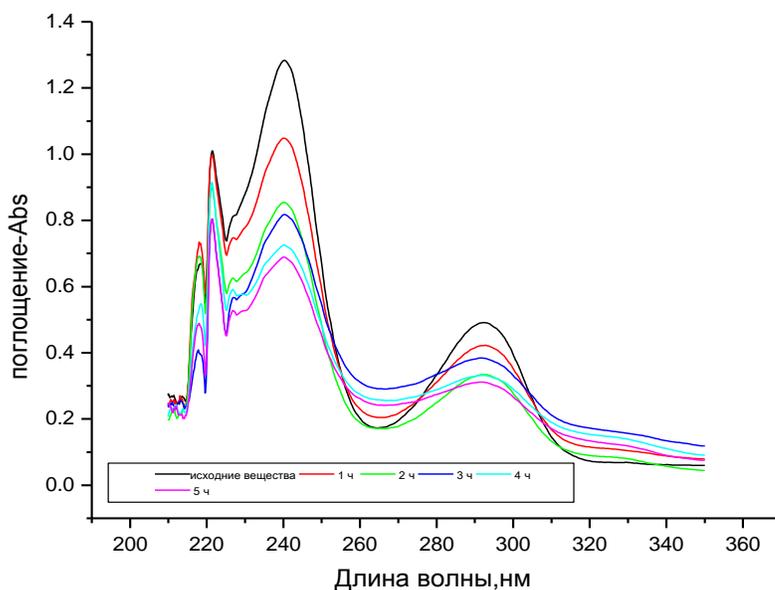
**Рисунок 3.24.**

УФ-спектры поглощения 3-хлорфенола в щелочной среде в ходе электролиза различной длительности с анодами Pt/Ti (**a**) и Pt/SnO<sub>2</sub>/Ti (**б**).



**а. IrO<sub>2</sub>/Ti анод  
3-хлорфенол**

исходный спектр до электролиза (черная линия) и в ходе электролиза длительностью 2, 4, 6,7,8 часов и (коричневая, зеленая, синяя линии и т.д.). Раствор NaOH

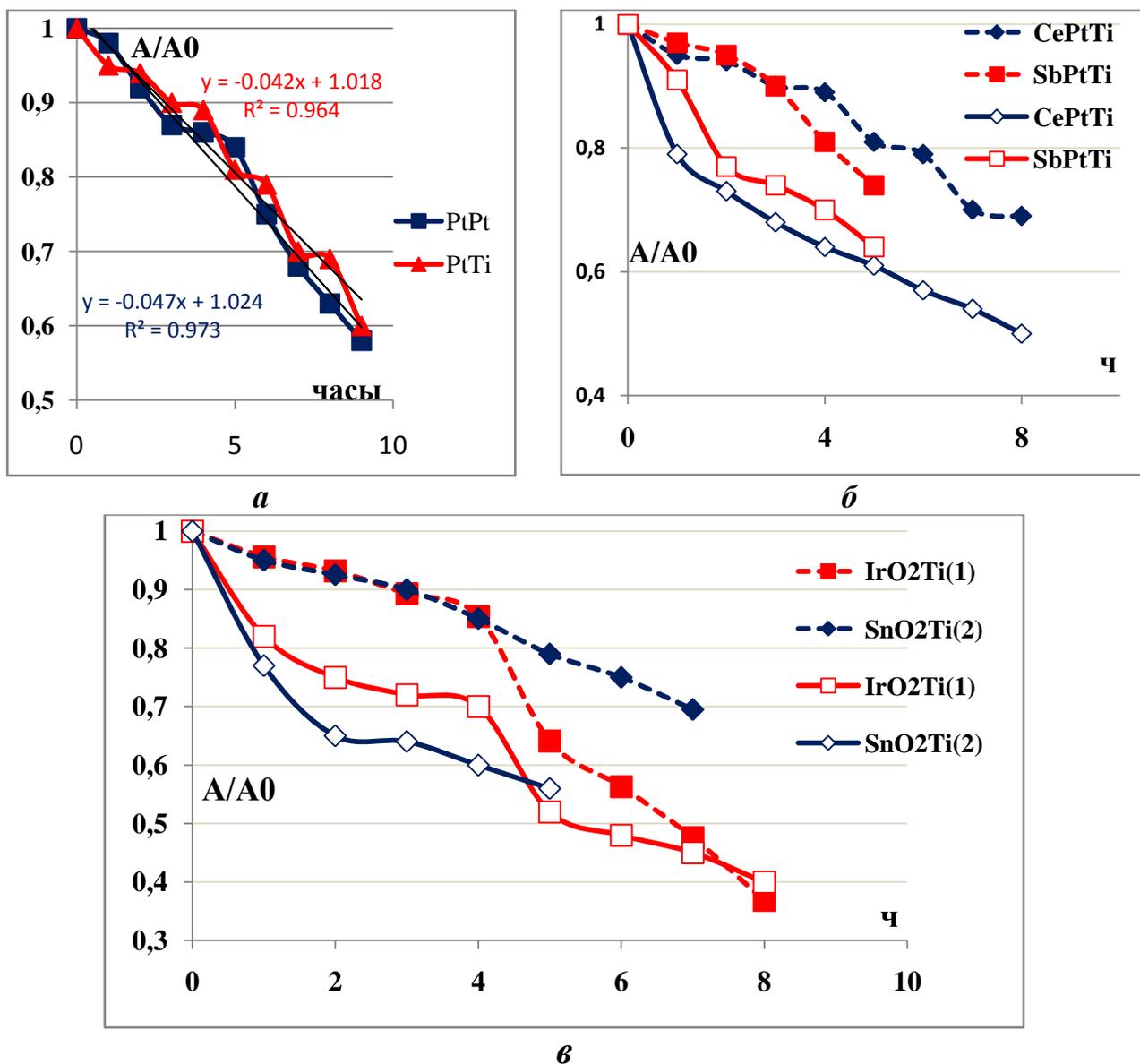


**б. Pt/IrO<sub>2</sub>/Ti анод  
3-хлорфенол**

исходный спектр до электролиза (черная линия) и в ходе электролиза длительностью 2,4, 6,7,8 часов и (красная, зеленая, синяя линии и т.д.). Раствор NaOH

**Рисунок 3.25.**

УФ-спектры поглощения 3-хлорфенола в щелочной среде в ходе электролиза различной длительности с анодами Pt/Ti (а) и IrO<sub>2</sub>/Ti (а) и Pt/SnO<sub>2</sub>/Ti (б).



**Рисунок 3.26.**

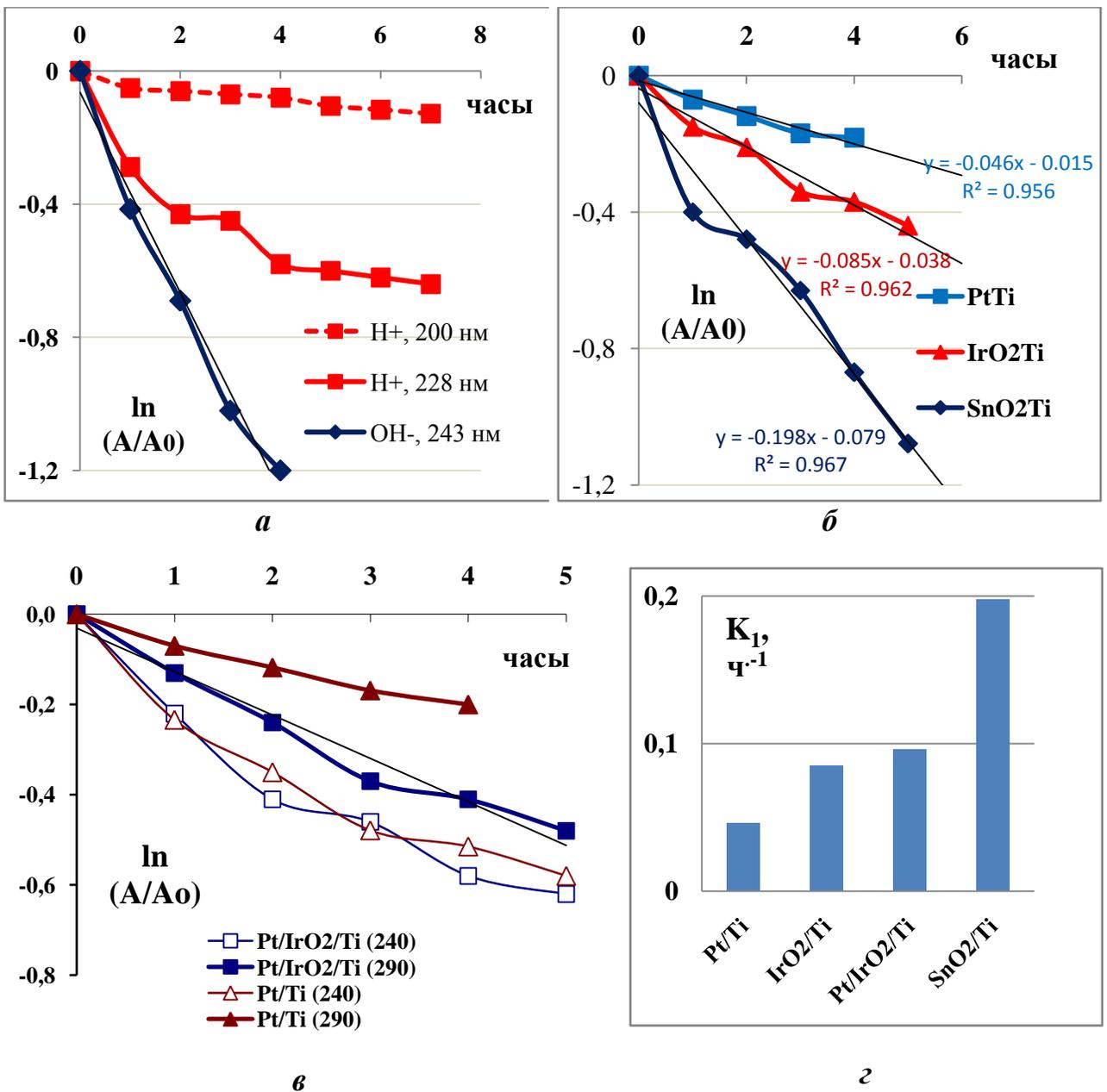
Относительное изменение интенсивности полос поглощения УФ-спектров реакционной смеси в ходе электролиза с разными анодами в кислой среде:

Пунктиры – данные для п.п. 200 нм (1), сплошные линии – для п.п.220-230 нм (2)

**а)** 2,4,6-трихлорфенол, аноды Pt/Ti и Pt/Pt, п.п. 205нм.

**б)** 3-хлорфенол, аноды CePt/Ti и Sb, Pt/Ti; п.п. 200 нм и 227нм.

**в)** 2,4 – дихлорфенол, аноды IrO<sub>2</sub>/Ti (квадраты) и SnO<sub>2</sub>/Ti (ромбы); п.п. 200 нм (пунктиры) и 225 нм (сплошные линии).



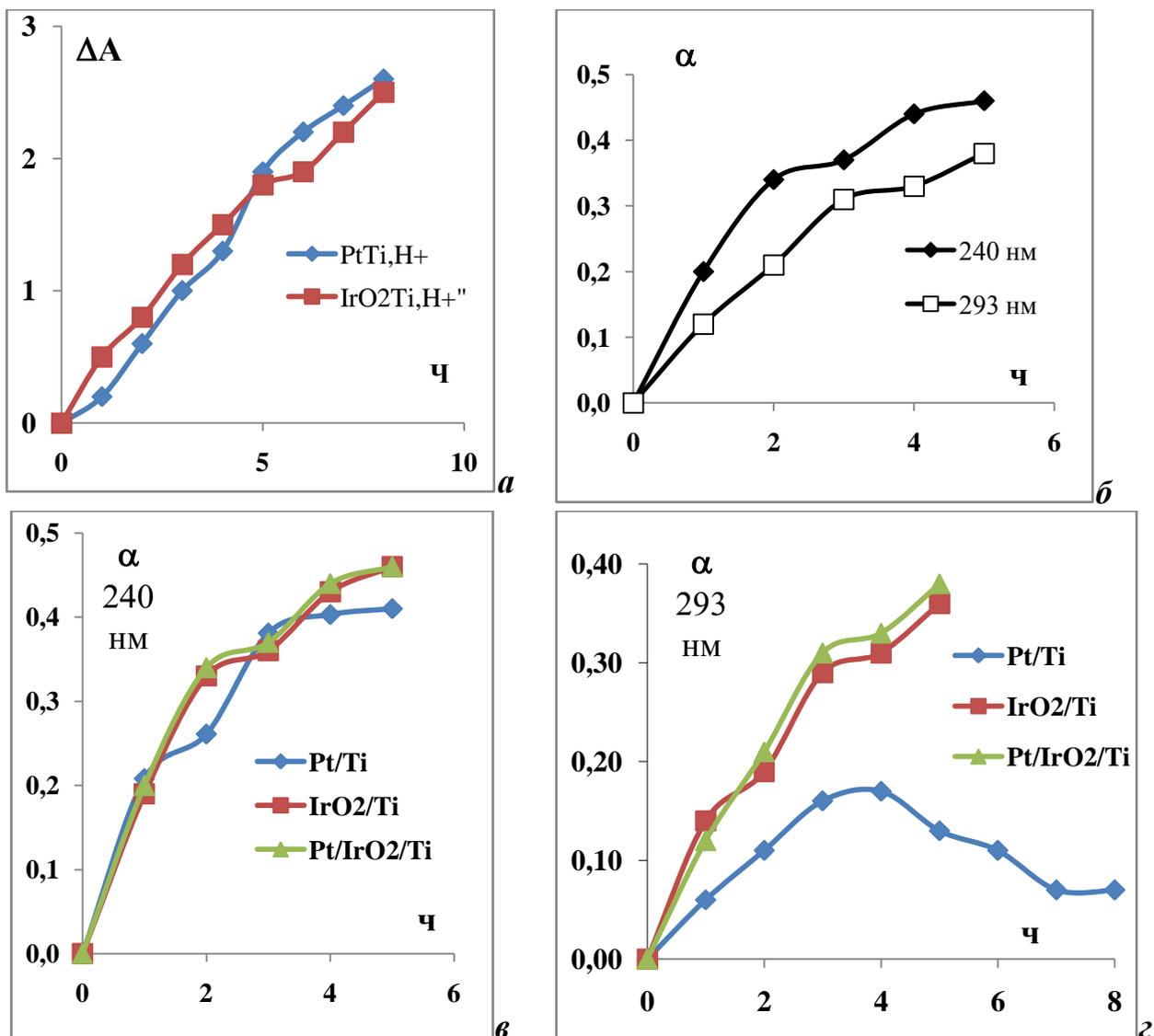
**Рисунок 3.27.**

Относительное изменение интенсивности полос поглощения УФ-спектров реакционной смеси в ходе электролиза хлорфенолов в предположении псевдопервого кинетического порядка:

**а).** 4-хлорфенол с анодом Pt/SnO<sub>2</sub>/Ti,

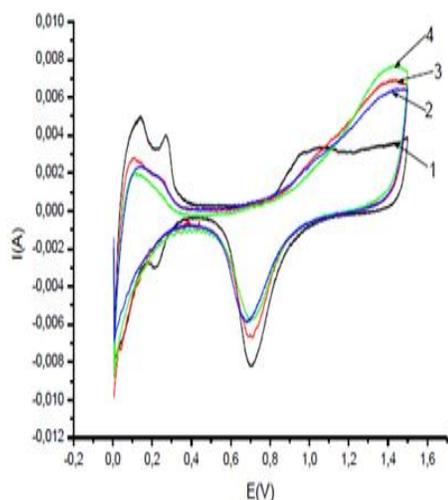
**б).** 3-хлорфенол (п.п. 293 нм), щелочная среда, аноды Pt/Ti, SnO<sub>2</sub>/Ti и IrO<sub>2</sub>/Ti

**в).** 3-хлорфенол, щелочная среда, сравнение значений констант скорости электролиза псевдопервого порядка для Ti-анодов (п.п. 293 нм).

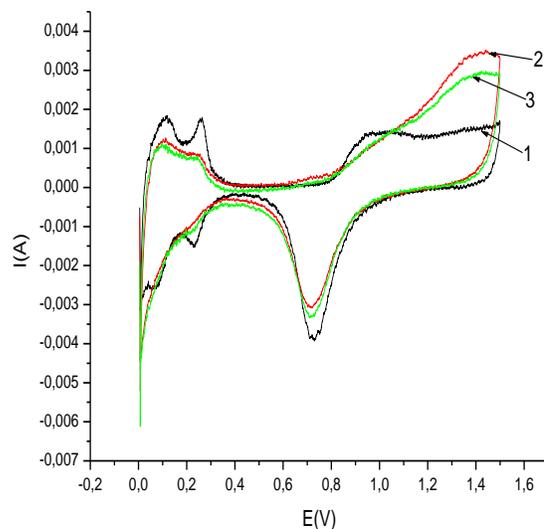


**Рисунок 3.28.**

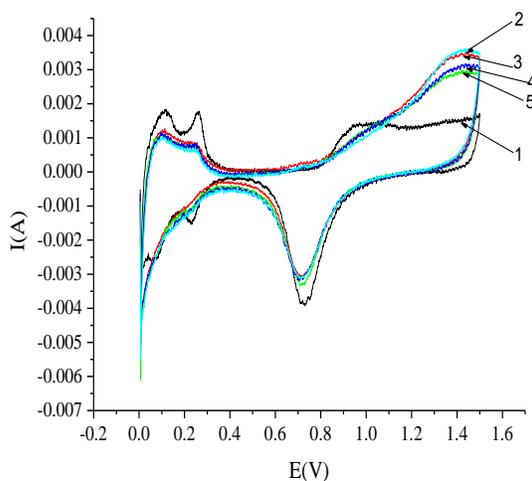
*а*). Образование бензохинона в ходе электролиза 2,4-дихлорфенола в  $H_2SO_4$ ,  
*б, в, г*). Степень превращения 3-хлорфенола при электролизе в щелочной среде для различных длин волн УФ спектров реакционной смеси (*б* – анод Pt/IrO<sub>2</sub>/Ti, *в, г* – аноды указаны в легенде).



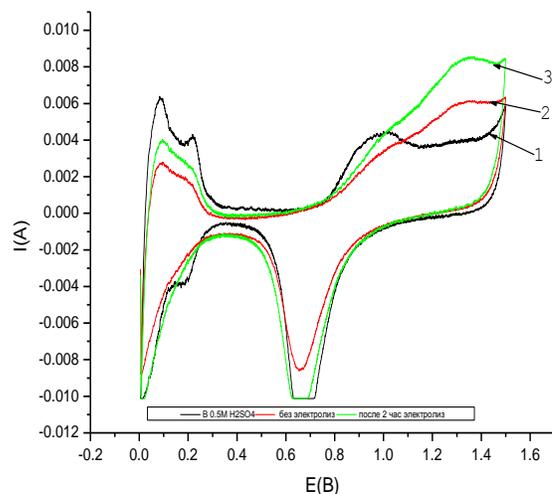
**а**  
4- без электролиза (исходный раствор) и после 1ч (3) и 2 ч (4) электролиза, 1- фоновый раствор 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



**б**  
1- фоновый раствор 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> , 2- без электролиза 3- после 2 ч электролиза.



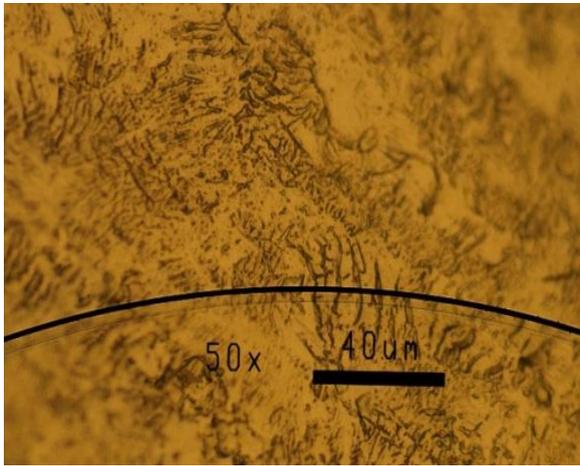
**в**  
1- фоновый раствор 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2- без электролиза 3,4, 5 - после 1,2 и 3 ч электролиза.



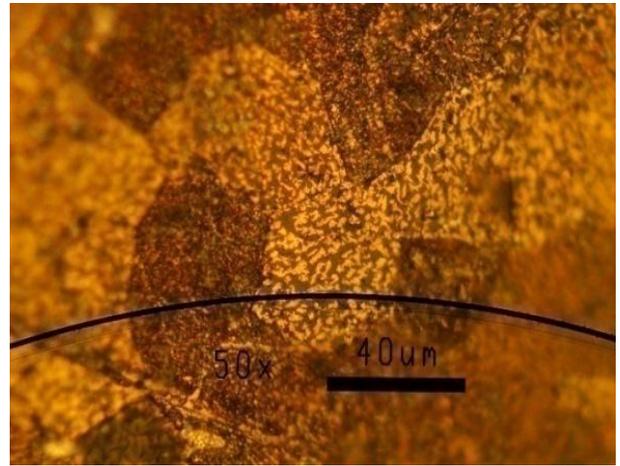
**г**  
1- фоновый раствор 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> , 3- без электролиза 2- после 2 ч электролиза.

**Рисунок 3.29.**

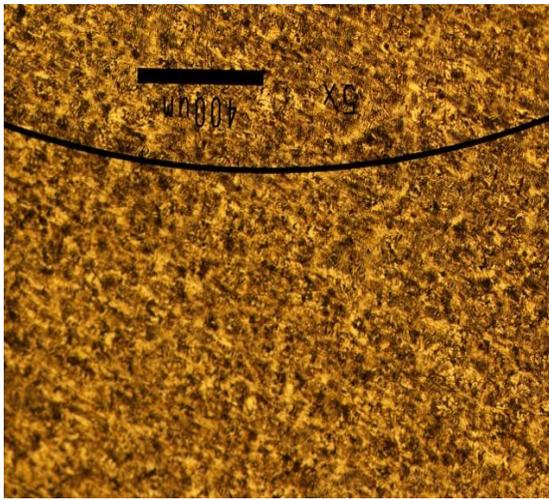
**а,б).** *I-E* кривые электроокисления 4-хлорфенола (**а**) и 2,4-дихлорфенола (**б**), полученные до и после электролиза (линия 3) с анодом **Pt(15%)/Ti**;  
**в,г).** То же для анода **Pt(38%)/Ti**: **в** – 4-хлорфенол, **г** – 2,4- дихлорфенол.  
Концентрация исходного раствора при снятии вольтамперограмм 0.032 мМ



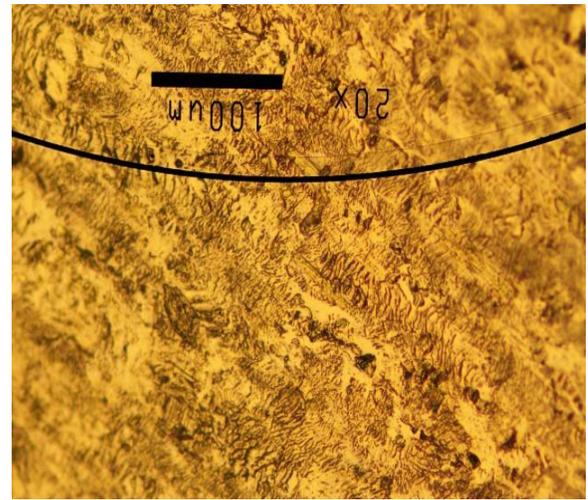
**а. Ti**



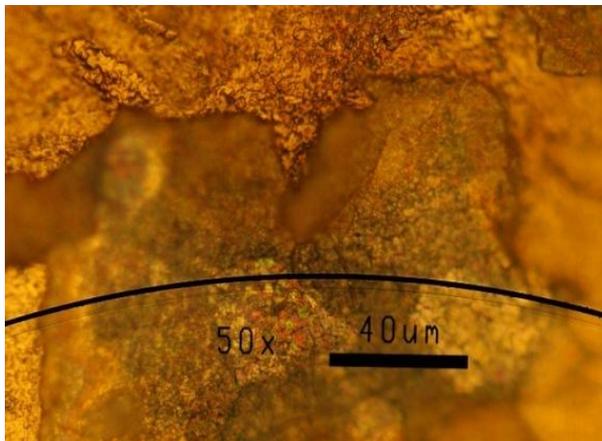
**б. Pt/Ti**



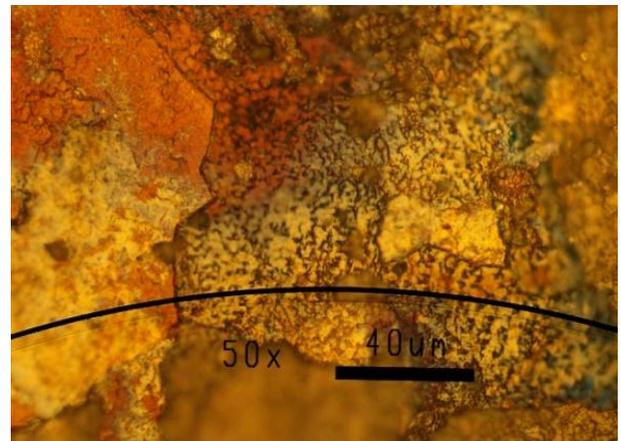
**в. CePt /Ti**



**г. SbPt /Ti**



**д. Pt/SnO<sub>2</sub> /Ti**

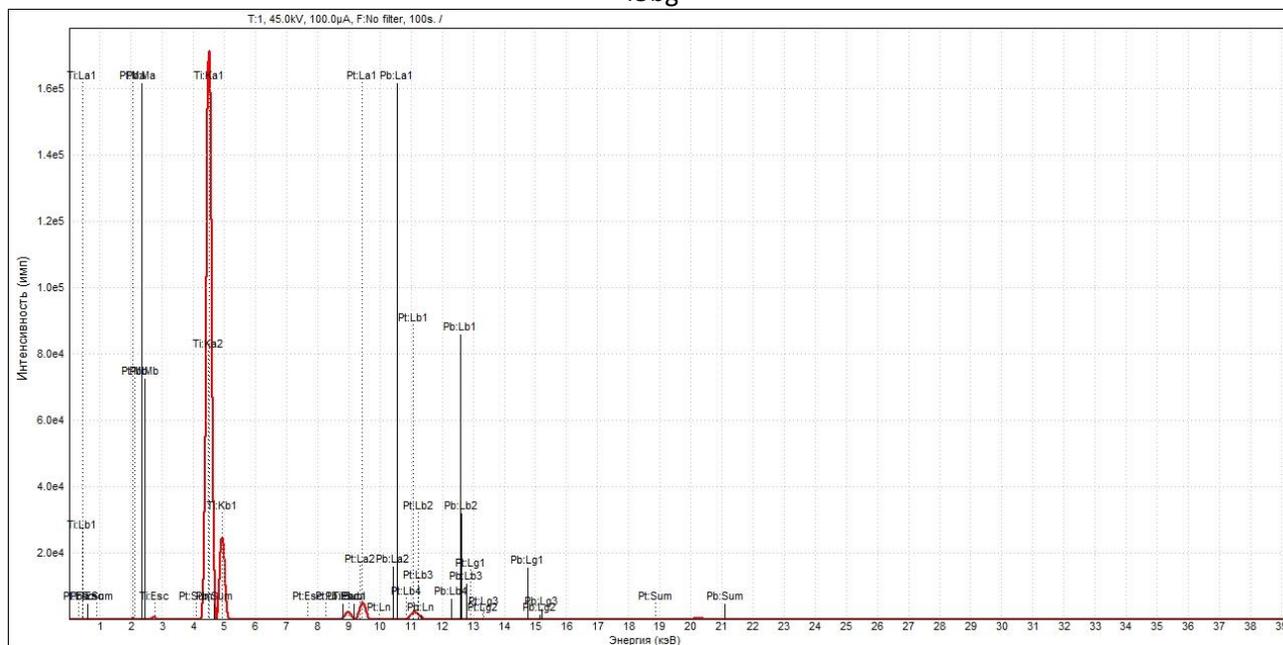


**е. Pt/IrO<sub>2</sub>/Ti**

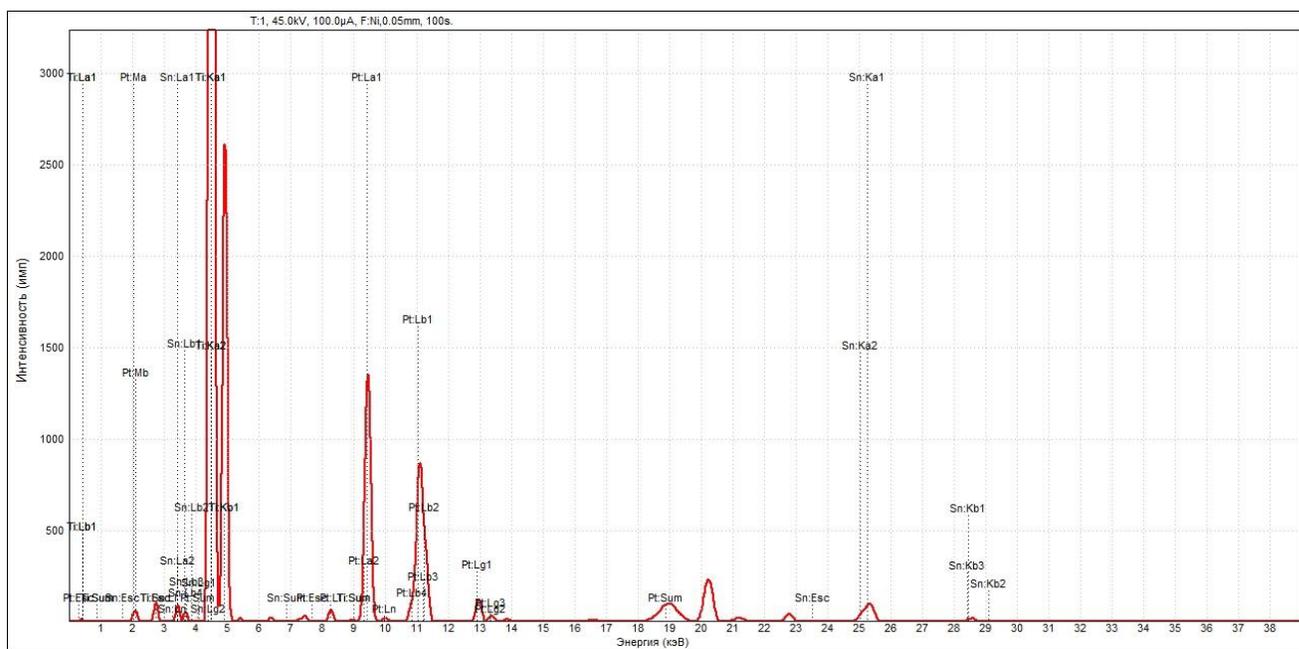
**Рисунок 3.30.**

Данные исследования морфологии поверхности анодов методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ)

45bg



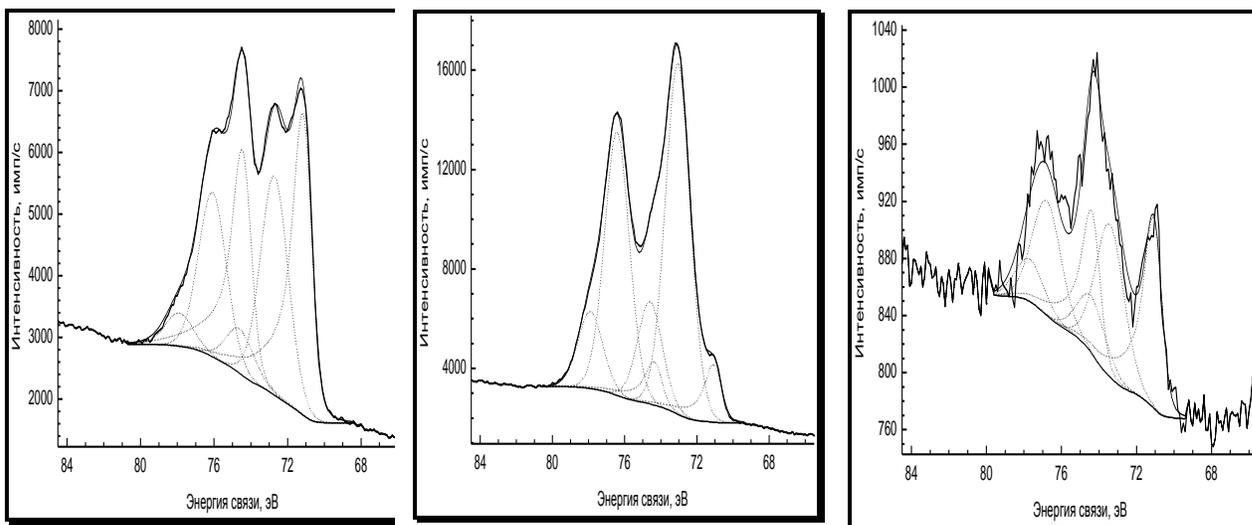
*a*



*b*

**Рисунок 3.31.** – Данные рентгенофлуоресцентного анализа.

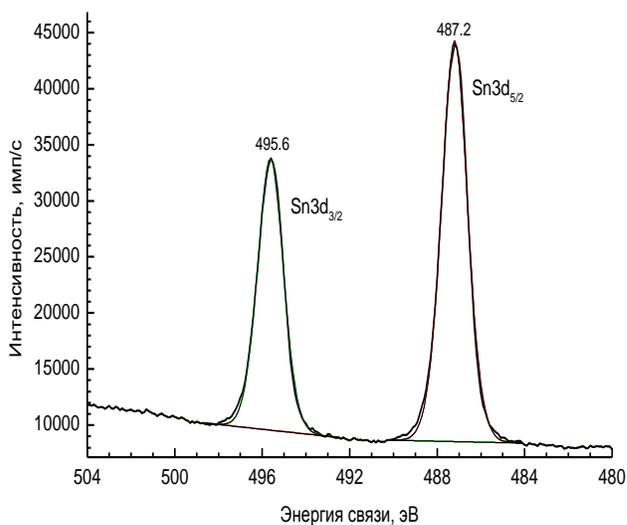
Обзорные РФС-спектры анодов Pt(15%)/Ti (*a*), Pt(15%) /SnO<sub>2</sub>/Ti (*b*)



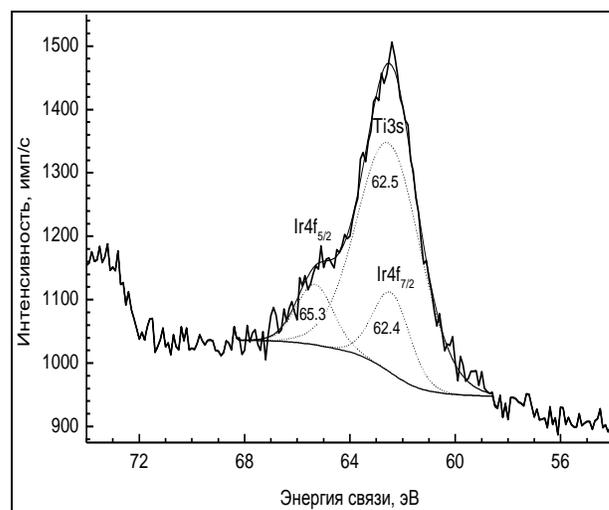
**а. 10%Pt**

**б. 15%Pt**

**в. 38%Pt**

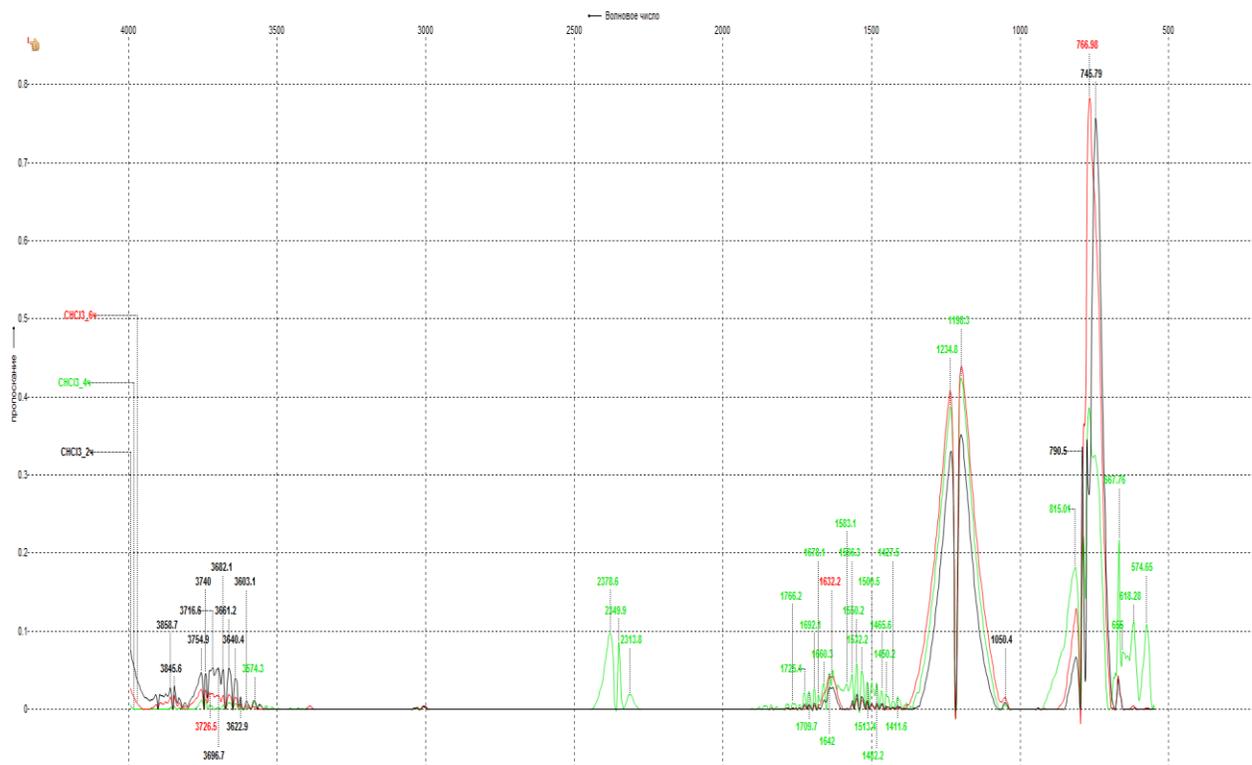


**з**

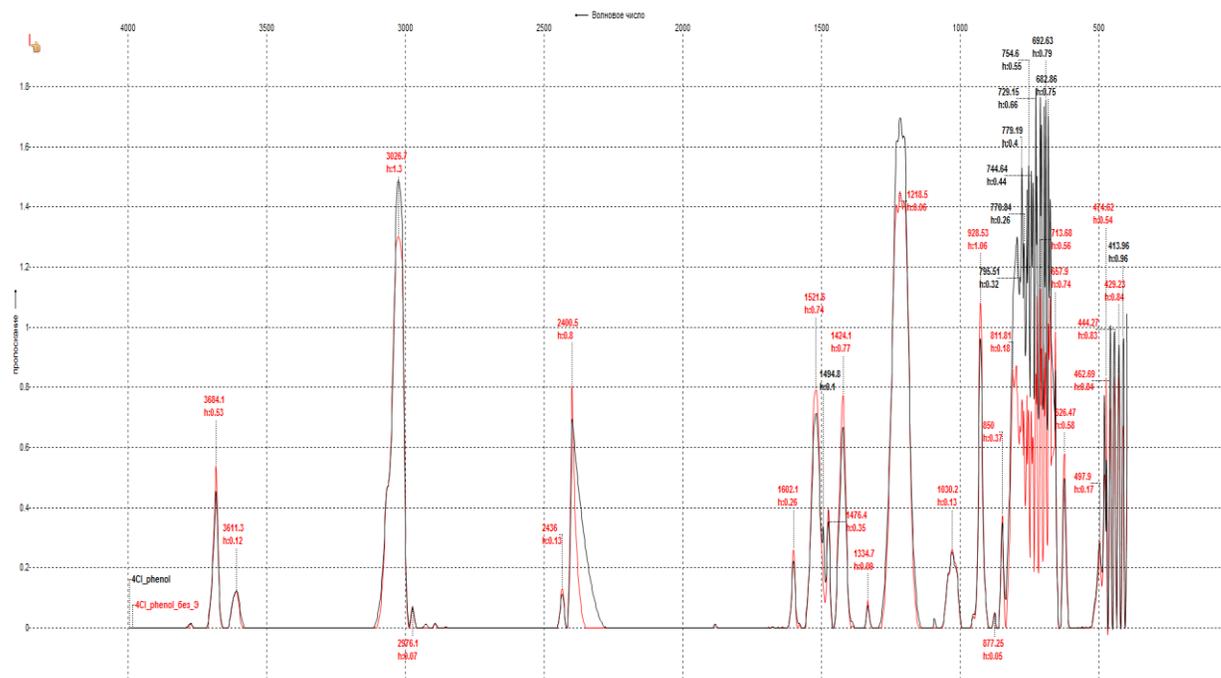


**д**

**Рисунок 3.32.** – Данные рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). РФЭ-спектры Pt4f- электронов Pt/Ti(а-в), Sn3d в SnO<sub>2</sub>/Ti (з) и Ti3s и Ir4f в IrO<sub>2</sub>/Ti (д) анодах после электрокатализа.



а. 3-хлорфенол, Pt(15%)/Ti: черная линия – 2 ч., зеленая – 4 ч., красная – 6 ч.

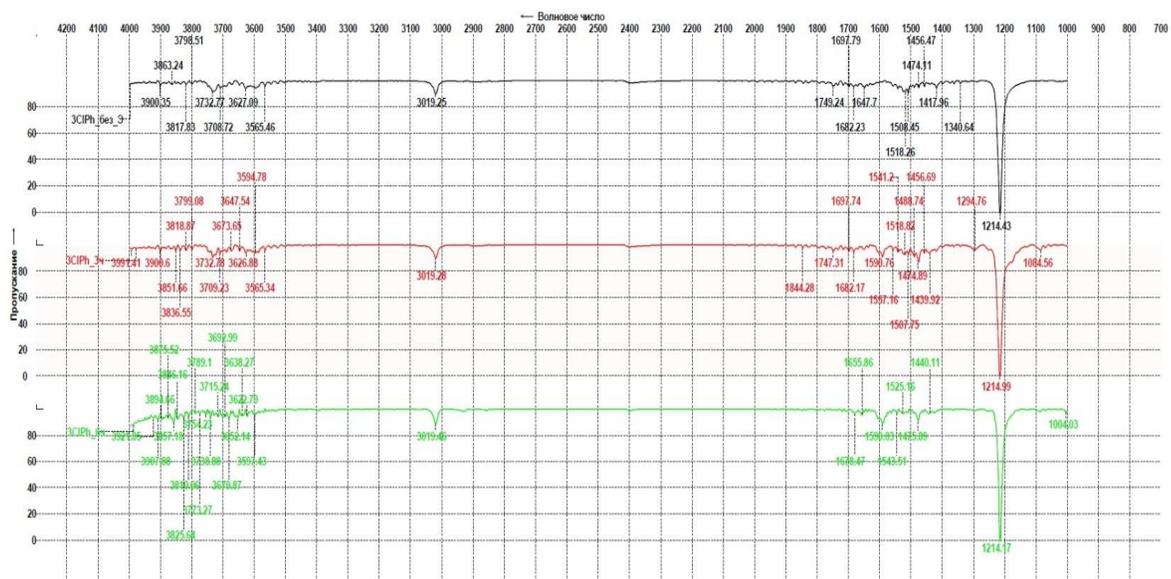


б. 4-хлорфенол, IrO₂/Ti, без электролиза (красная) и 2 ч. электролиза (черная)

Рисунок 3.33. – Данные инфракрасной спектроскопии (ИК).

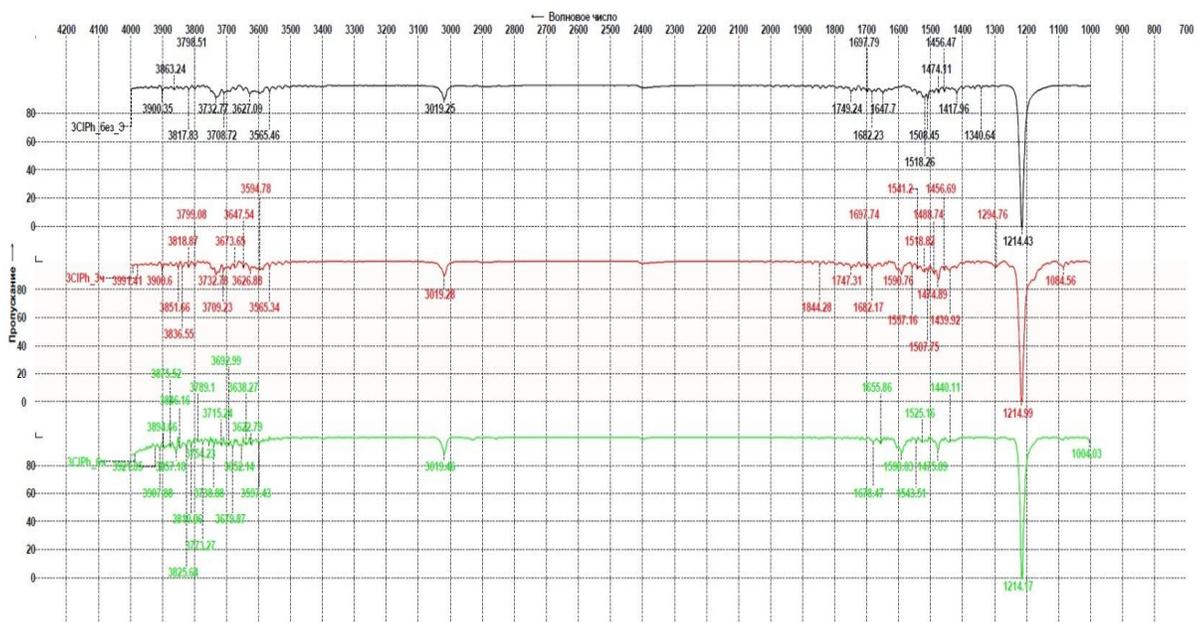
ИК спектры реакционных экстрактов после электролиза.

**в. 3-хлорфенол, 15%Pt/ Ti:** черная – без электролиза, красная – 2 ч., зеленая – 6 ч.



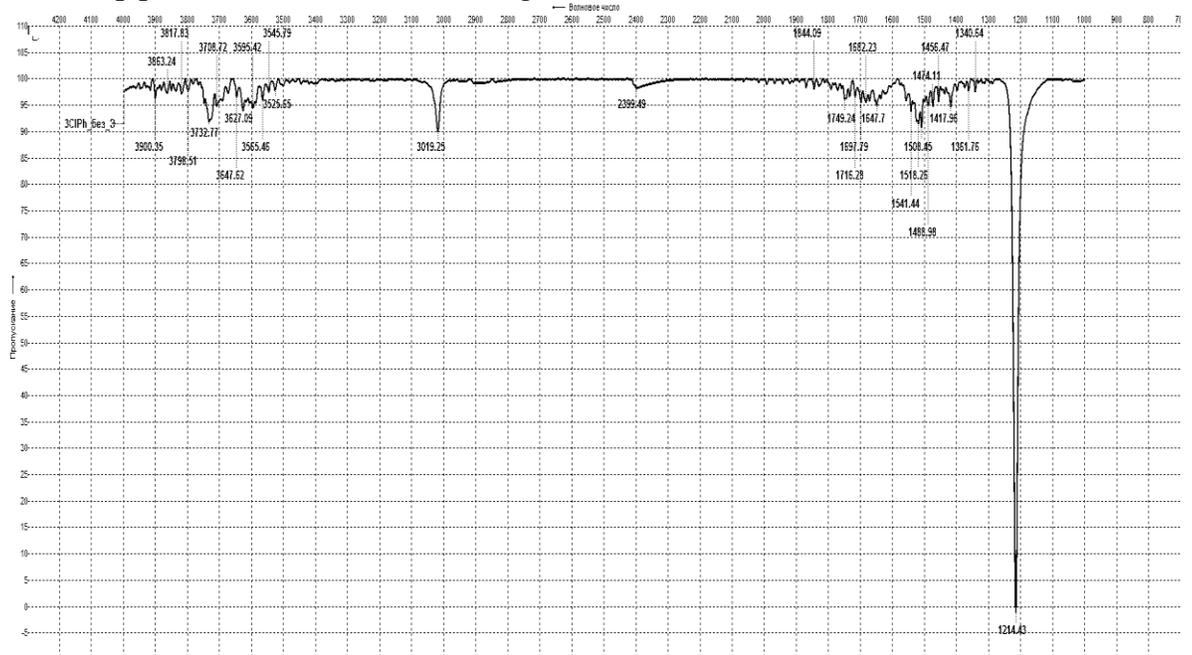
**г. 3-хлорфенол, Ce- 15%Pt/ Ti:**

черная линия – без электролиза, красная – 2 ч., зеленая – 4 ч. электролиза

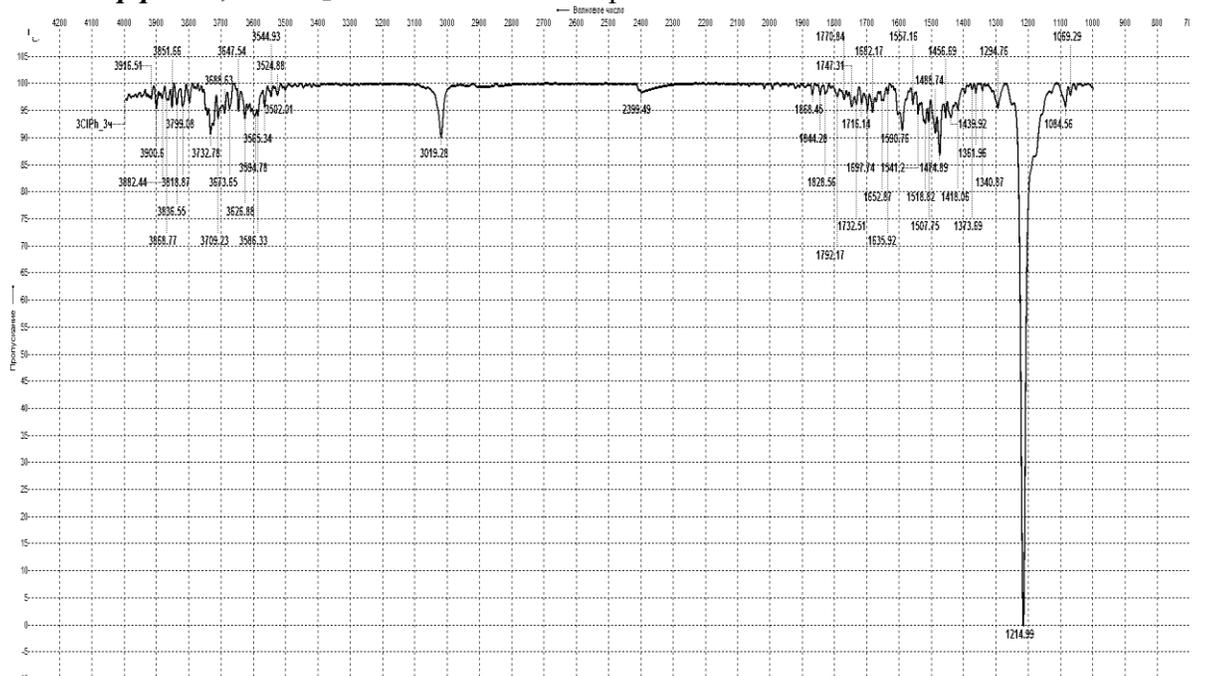


**Рисунок 3.33 (продолжение).** – Данные инфракрасной спектроскопии (ИКС). Спектры экстрактов до и после электролиза кислого раствора 3ХФ.

**а. 3-хлорфенол, Pt/IrO<sub>2</sub>/Ti: без электролиза.**

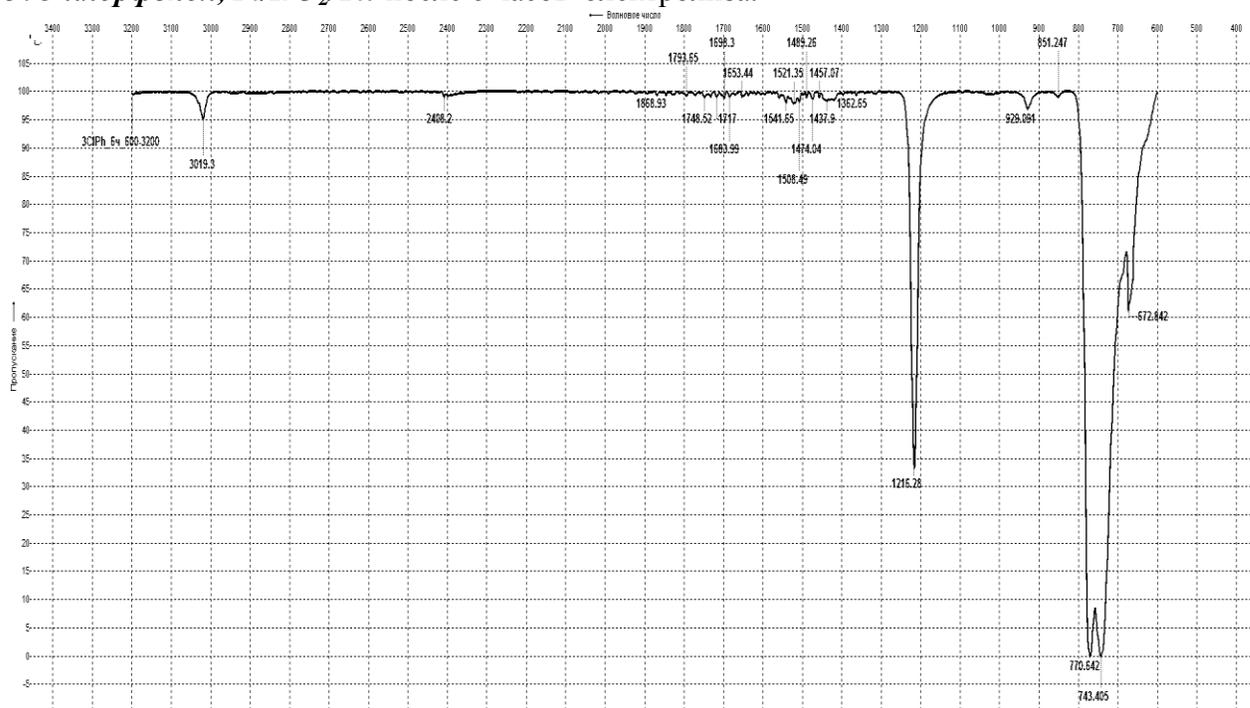


**б. 3-хлорфенол, Pt/IrO<sub>2</sub>/Ti: после 3 ч. электролиза.**



**Рисунок 3.34.** – Данные инфракрасной спектроскопии (ИКС). Спектры экстрактов до и после электролиза кислого раствора 3-хлорфенола

г. 3-хлорфенол, Pt/IrO<sub>2</sub>/Ti: после 6 часов электролиза.



д. 3-хлорфенол, Pt/SnO<sub>2</sub>/Ti: после 6 часов электролиза.

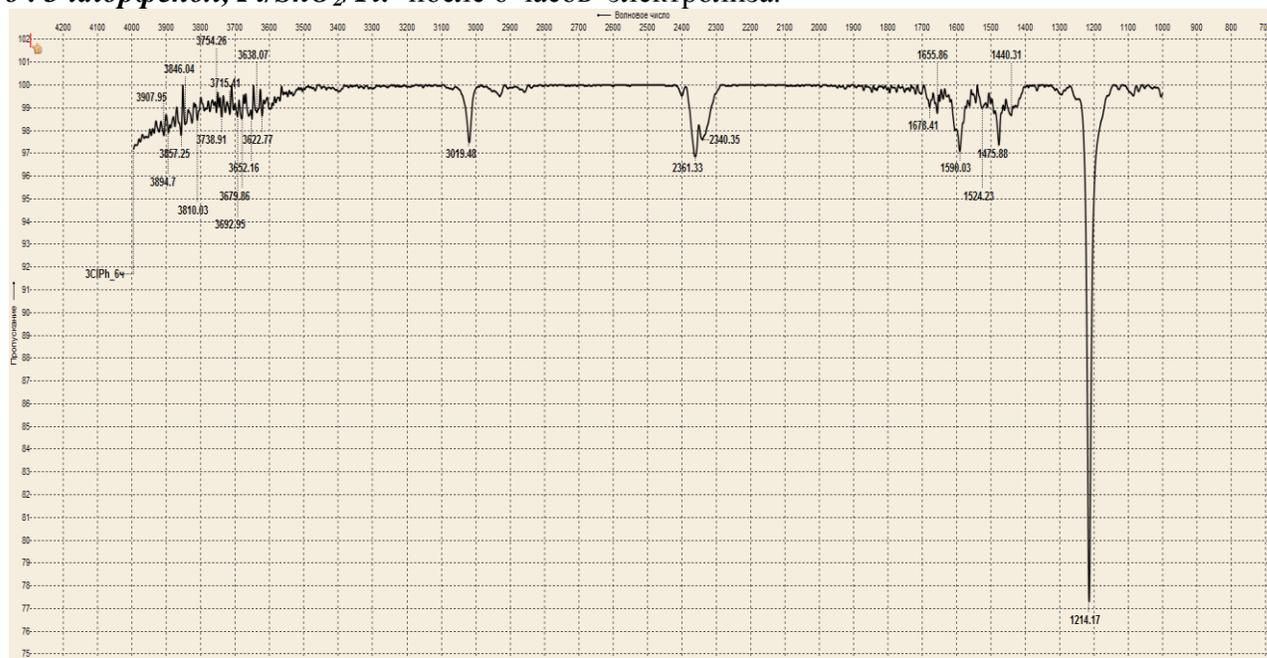
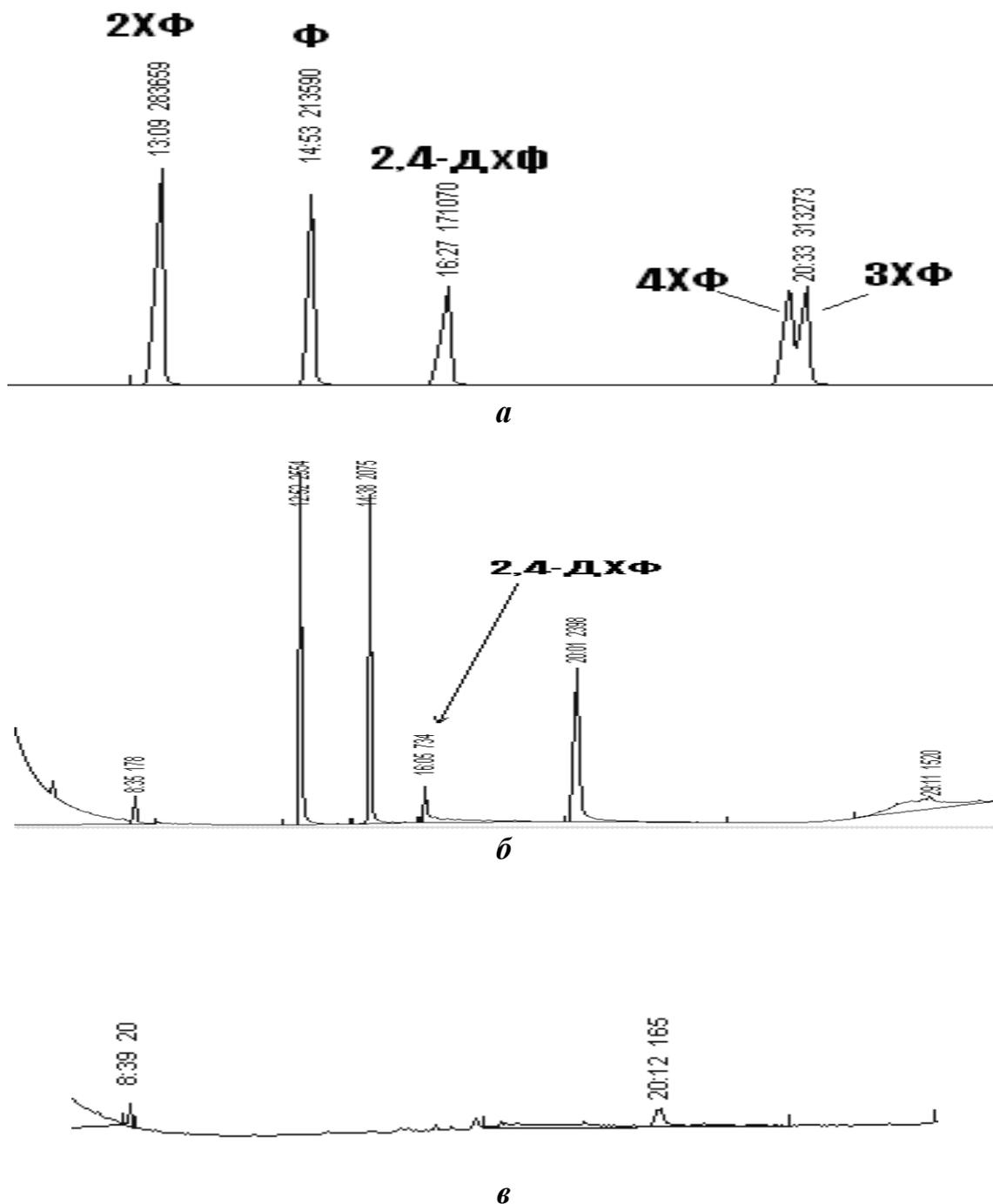


Рисунок 3.34 (продолжение). – ИК-спектры экстрактов после 6 часов электролиза щелочного раствора 3-хлорфенола с анодами Pt/IrO<sub>2</sub>/Ti и Pt/SnO<sub>2</sub>/Ti



**Рисунок 3.35.** Анализ методом газовой хроматографии (ГХ).

**а).** Хроматограмма эквимольной смеси чистых веществ в хлороформе состава 2-хлорфенол (2ХФ), фенол (Ф), 2,4-дихлорфенол (2,4-дхф), 4-хлорфенол (4ХФ), 3-хлорфенол (3ХФ) ; **б, в).** Хроматограммы вытяжки, экстрагированной хлороформом из кислого реакционного раствора 2,4-дихлорфенола после 2 часов электролиза (**б**) и 10 часов электролиза (**в**) с анодом Pt(15%) /Ti.

## Общее заключение

Проведено систематическое исследование электрокаталитической активности 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-ТХФ можно объяснить пониженным дипольным моментом и наибольшей электрофильностью молекулы по сравнению с другими веществами. У молекул 2,4,6-ТХФ способность к ассоциации отсутствует.

Проанализировано влияние на электрокаталитическую активность систем таких факторов как состав анода, скорости развертки потенциала, концентрации субстрата и температуры. Введение церия и сурьмы влияет на активность платины с промотирующим эффектом. Установлено, что в потенциодинамическом режиме окисления всех веществ на исследованных нами анодах выполняется дробный ( $n = \frac{1}{2}$ ) кинетический порядок, что объяснено адсорбцией субстрата в виде ассоциатов (димеров, тримеров). Распад ассоциатов перед электродной реакцией является медленной, но необходимой стадией. Не ассоциированные молекулы 2,4,6-трихлорфенола хемосорбируются на поверхности с образованием неактивных для окисления форм. Определение кажущейся энергии активации электроокисления показало, что её значение близко к энергии водородной связи в ассоциатах, оно мало зависит от состава поверхности Ti-анода, но зависит от субстрата. Введение оксида иридия в состав платинированного Ti анода позволило получить увеличенную в  $\sim 2$  раза рабочую поверхность электрода с коэффициентами шероховатости  $F=30$  у Pt/Ti и  $F=53$  у Pt/IrO<sub>2</sub>/Ti. Рост общей поверхности анода приводит к увеличению скорости и константы скорости окисления, а также степени его превращения в гальваностатическом электролизе на примере 3-хлорфенола в щелочном растворе. В гальваностатическом режиме электродеградация хлорорганических субстратов в начальный период протекает, как правило, по псевдонулевому порядку ( $n=0$ ). Однако, высокие регрессионные коэффициенты были получены и для кинетических данных, представленных в линейных координатах первого порядка ( $n=1$ ). Однозначный выбор между нулевым и первым порядком сделать трудно. По видимому, как и в случае

кинетического режима (метода ЦВА), значение  $0 < n < 1$ , а для модели димеризованного субстрата получаем  $n = 1/2$ .

Показано, что для спектрального контроля за электролизом по изменению интенсивности полосы поглощения УФ-спектра окисляемого фенольного соединения целесообразно использовать длинноволновую полосу 293 нм, которая более «чувствительна» к наличию в субстрате хлора и составу электрода, следовательно, расчет конверсии по этой менее интенсивной полосе 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, увеличиваются в 2 раза по сравнению с анодом Pt/Ti. Для некоторых систем на интервале электролиза до 10 часов наблюдаются изломы на кинетических зависимостях, указывающие на два периода электролиза. Второй период, наблюдающийся после 4-х часов работы, протекает с уменьшением скорости процесса (частичная дезактивация электрокатализатора), так и её увеличением (разработка катализатора, самоактивирование). Последний случай – это электролиз дихлорфенола на аноде IrO<sub>2</sub>/Ti в щелочной среде.

Был проведен анализ состава реакционной смеси после электролиза разной длительности на основании ИК-спектров и хроматограмм, но эти методы оказались трудоемкими и малоинформативными с учетом сложности состава смеси и её пробоподготовки. Мы предложили комбинированный из двух электрохимических методик способ определения глубины превращения окисляемого вещества. В ходе электролиза реакционная смесь переносится в ячейку для регистрации *I-E* кривых, на основании которых определяется эффективность процесса с учетом полученных ранее для тех же условий и анода значений константы скорости электроокисления  $K^{1/2}$ .

## ВЫВОДЫ

1. Можно заменить Pt/Pt на Pt/Ti, а Pt/Ti на SnO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub>/Ti без снижения активности анода. Рост активности SnO<sub>2</sub>/Pt, IrO<sub>2</sub>/Ti по сравнению с Pt/Ti связан с увеличением рабочей поверхности анода после нанесения слоя оксида.
2. Наибольшая скорость (ток) окисления хлорорганического вещества на анодах Pt (15%)/Ti, для которого методом РФЭС установлено равное содержание на поверхности восстановленной и окисленной формы платины, т.е.  $Pt^0/Pt^{2+} = 1$ . 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 С–Сl длинноволновая полоса показывает рост константы скорости электролиза в ряду Pt/Ti → IrO<sub>2</sub>/Ti → Pt/IrO<sub>2</sub>/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.

## СПИСОК ЛИТЕАТУРЫ

1. Kiefer, M.C. *Organochlorines: Analysis of the Chlorophenol Group* / M.C. Kiefer, S. Hengra-prom, S. Knuteson // *Environmental Engineering Chemistry II: Environmental Organic Chemistry*. –1998. Режим доступа: <http://www.ces.clemson.edu/ees/lee/chlorophenol.html/>.
2. Pera-Titus, M. *Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: A general review* / M. Pera-Titus, V.G.Molina, M.A.Banos, J. Gimenes, S. Esplugas // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2004. –V.47. – P.219–256.
3. Duan, X.Y. *Electrochemical degradation of 4-chlorophenol in aqueous solution using modified PbO<sub>2</sub> anode* /X.Y.Duan , F. Ma , L.M.Chang // *Water Sci. Technol.*–2012. – V.66. – № 1. – P. 2468-2074. doi: 10.2166/wst.2012.440 .
4. Sarkar, S.K., *Occurrence, distribution and possible sources of organochlorine pesticide residues in tropical coastal environment of India: An overview* / S.K Sarkar., B.D.Bhattacharya, A Bhattacharya., M.Chatterjee, A.Alam, K.K.Satpathy, M.P Jonathan и др.// *Environment International*. –2008. – V.7. – P.1062–1071.
5. Xuemei, L. *Human health risk of organochlorine pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in edible fish from Huairou Reservoir and Gaobeidian Lake in Beijing, China* / L. Xuemei, J Y. Gan // *Food Chemistry*.–2008. –V.109. – P.348.
6. Xue, J. *Residues of 18 organochlorine pesticides in 30 traditional Chinese medicines*. / J.Xue, L.Hao, F.Peng // *Chemosphere*. – 2008. –V.71. – P.1051–1055.
7. Kythreotou, N. *Pesticides. Volatile and semivolatile organic compounds in the inland surface waters of Cyprus* / N.Kythreotou, M. Vasquez // *Desalination*.–2007. – V.215. – P. 223–236.
8. Do Nascimento N.R. др. *Pollution by hexachlorobenzene and pentachlorophenol in the coastal plain of Sao Paulo state, Brazil* / N.R do Nascimento, S.M.C Nicolab, M.O.O Rezendec, T.A Oliveiraa и др // *Geoderma*. –2004. – V.121. – P. 221–232.
9. Халимова, Л.Х. *Исследование деградации фенола, хлорфенолов и 2,4-дихлорфеноксисукусной кислоты консорциумом микроорганизмов-деструкторов* / Л.Х. Халимова, И.Р.Хасанов, Н. И. Петухова, В.В.Зорин // [Башкирский химический журнал](#).–2006. – Т. 13. –№ 1.

10. Иванова, Н.В. *Сравнительная оценка эффективности углей ФАС, БАУ, АХ-21 для концентрирования хлорфенолов* / Н.В. Иванова, Ю.А. Лейкин и др. // Сорбционные и хроматографические процессы.–2002. –Т.2, №3.– Р. 344–352.
11. Краснова, Т.А. *Адсорбционная очистка сточных вод от хлорфенола и фенола* / Т.А. Краснова, А.К. Горелкина, И.В. Тимошук, А.В. Ожерельева // Экология. – 2011.–№11.– С. 28–32.
12. Горелкина А.К. *Разработка технологии адсорбционной очистки стояных и природных вод от хлорфенола и фенола активными углями*/ Дис. на соиск.уч.ст. канд. химических наук (03.00.16- Экология). Кемерово. –2006.
13. Nicole, I. *Evaluation of reaction rate constants of OH radicals with organic compounds in diluted aqueous solutions using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV process* / I .Nicole, De Laat, J. & Dore, M. // In Proc. 10th Ozone World Congr., March .–1991.– V.1, PP.279–290.
14. Trapido, M. *Advanced oxidation processes for degradation of 2,4-dichlorophenol and 2,4-dimethylphenol* / M. Trapido, Y. Veressinina, R. Munter // J. Environ. Eng.– 1998. – V. 124. - P. 690–694.
15. Патент СА 2027374. Akira Kudo, Danial D. M. Wayner *Electrochemical degradation of chlorophenols*. Дата публикации 16 апреля 1992.
16. Ezerskis, Z. *Oxidation of chlorophenols on Pt electrode in alkaline solution studied by cyclic voltammetry, galvanostatic electrolysis, and gas chromatography-mass spectrometry* / Z. Ezerskis, Z. Zusus // Pure Appl. Chem.–2001.–V.73.–№12.– P.1829–1940.
17. Brillas, E. *Electrochemical destruction of chlorophenoxyherbicides by anodic oxidation and electrofentonus in guforon doped diatonol electrode* / E. Brillas, Boye., I.Sires, J.A Garriolo и др // Electrochemical Acta.–2004.–V.49.– P. 4487–4496.
18. Birame, E. *Electrochemical incrimination of chloromethylphenoxy herbicides in acid medium by anodic oxidation with boron doped diamond electrode* / E. Birame, B. Brillas, B. Marselliet all. // Electrochemical Acta.– 2006.–V.51.–№ 14.–P. 2872–2880.

19. Гутьеррес, Д.В.Ф. *Электрокаталитическое окисление 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты и её натриевой соли с использованием платиносодержащих электродов и анодов, содержащих SnO<sub>2</sub>*. Дис. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук (02.00.04-физическая химия). –2011.– Москва, 123с.
20. Гутьеррес, Д.В.Ф. *Электрокаталитическое окисление 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты и ее натриевой соли на платинированном титане в кислой водной среде* /Д.В.Ф.Гутьеррес, Е.Н.Колосов, В.Д.Щепилов // *Естественные и технические науки*. –2010.– № 2.– С.120–126.
21. Witford, F. *Compleet book of Pesticide Menegment: Science: Regulation, Stewarship and Communication* // *Enviromental*.–2002.– P.12–20.
22. Бабкина, Э.И. *Мониторинг пестицидов в объектах природной среды: физико-химические, экологические и токсико-гигиенические характеристики пестицидов (химические средства защиты растений)* / Э.И. Бабкина, И.В. Косых // *Вектор Тис*. –2007.–С.35-36.
23. Мельников. Н.Н. *Пестициды в современном мире* /М.. Изд-во Химия.–1997. 240с.
24. Елхова Яна Р. (10 класс) *Влияние фенола и его производных на здоровье человека*/ Я.Р.Елхова // Проект Алые паруса (река Амур).– 2014 г. Режим доступа: <http://nsportal.ru/ap/library/nauchno-tekhnicheskoe-tvorchestvo/2014/11/03/vliyanie-fenola-i-ego-proizvodnykh-na>
25. Ennaceur, S. *Genotoxicity of the organochlorine pesticides DDE? YCD in cultured human lymphocytes* / S. Ennaceur, D. Ridha, R.Marcos // *Chemosphere*.– 2008 .– V.71.– P. 1335–1339.
26. Акайзина, А. Э. *Значение интегральных показателей окислительного статуса и летучих жирных кислот для оценки влияния хлорорганических соединений питьевой воды на организм детей* / Дис. на соиск. уч.ст. канд. наук (специальность 14.02.01 – гигиена).– 2014.–130с.
27. Sun, F. *Monitoring of pesticide chlorpyrifos residue in farmed fish: Investigation of possible sources* / F. Sun , H. Chen // *Chemosphere*. –2008. – V.71.– P.1866–1869.
28. Drooge, van B. *Organochlorine residue levels in livers of birds of prey from Spain: Inter-species comparison in relation with diet and migratory patterns* / B .van Drooge, R. Mateo, I. Vives, I. Cardiel, R. Guitarta // *Environmental Pollution*.– 2008. –V.153.– P. 84–91.

29. Белоусова М.Я. *Основные свойства нормируемых в водах органических соединений*/ М.Я. Белоусова., Т.В. Авгуль., Н.С. Сафронова // Наука.–1987.–104с.
30. Мельников Н.Н. *Пестициды: Химия, технология и применение*/ Н.Н Мельников// М.: Химия. –1987.– 712 с.
31. СанПиН 2.1.4.559–96. *Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого снабжения. Контроль качества.*–М.:Госком санэпиднадзор России.–1996 год.– Р.111.
32. *Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях. 2011 год, ратифицированная РФ.* Режим доступа: <http://www.studfiles.ru/preview/2683155/>
33. Лурье, Ю. Ю. *Аналитическая химия промышленных сточных вод.* М.: Химия.–1984. 448 с.
34. Груздев, И. Режим доступа: <http://ib.komisc.ru/add/old/t/ru/ir/vt/01-42/01.html>
35. Воробьева, Т.В. *Стандартные и унифицированные методы определения фенолов в природных и питьевых водах и основные направления их совершенствования / Т.В.Воробьева, А.В.Терлецкая, Н.Ф. Кущевская // Химия и технология воды.–2007. –Т.29.–№4.– С.370-390.*
36. Куликова, Н.А. *Гербициды и экологические аспекты их применения.*/ Н.А Куликова, Г.Ф Лебедева // *Учебное пособие* МГУ им. Книжный дом «ЛИБРОКОМ».–2010.–С.110-125.
37. Шевченко, М.А. *Очистка природных и сточных вод от пестицидов / М.А.Шевченко, Н. П., Таран, В.В. Гончарук // Ленинград: Химия. –1989.–Р. 294–307.*
38. Кириченко, В.Е. *Галогенорганические соединения в питьевой воде и методы их определения / В.Е. Кириченко, М.Г Первова, К.И Пашкевич // Рос. Хим. Журнал (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева).–2002.– Т. XLVI, № 4.– С.18–27.*
39. Habib , В. *Immersion solvent microextraction of phenol and chlorophenols from water samples followed by gas chromatography-mass spectrometry / Н.Banheri, Alireza Saber, S.Reza Musavi // Journal of Chromatography A.–2004.–V.1046.– Р. 27-33.*
40. Fattahi N .*Determination of chlorophenols in water samples using simultaneous dispersive liquid-liquid microextraction and derivatization followed by gas chromatography-electron capture detection/ N. Fattahi, Y. Assadi, etc.// J. Chromatogr. A.– 2007.– V. 1157, P. 23 – 29.*

41. Хатмуллина, Р. М. *Определение ряда фенолов в поверхностных и сточных водах методом ВЭЖХ с электрохимическим детектированием* / Р. М. Хатмуллина, В. И. Сафарова, А. Т. Магасумова, И.М. Китаева, Ф.Х. Кудашева, Е.М. Черных // Башкирский химический журнал.–2008.– Т.15. № 3.
42. Методы очистки воды. Интернет-портал 08ode.ru. Режим доступа: [http://www.o8ode.ru/article/planetwa/rekuche/purewater/metody\\_o4ictki\\_cto4nyh\\_vod.htm](http://www.o8ode.ru/article/planetwa/rekuche/purewater/metody_o4ictki_cto4nyh_vod.htm).
43. Интернет-портал Режим доступа: [http://www.oil-filters.ru/water\\_cleaning\\_methods.php](http://www.oil-filters.ru/water_cleaning_methods.php)
44. Сайт Российского химико-технологического университета им. Д.И.Менделеева [enviropark.ru](http://enviropark.ru) .Режим доступа: <http://enviropark.ru/course/category.php?id=9>
45. Очистка сточных вод. Материал из Википедия. Режим доступа: [https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9E%D1%87%D0%B8%D1%81%D1%82%D0%BA%D0%B0\\_%D1%81%D1%82%D0%BE%D1%87%D0%BD%D1%8B%D1%85\\_%D0%B2%D0%BE%D0%B4](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9E%D1%87%D0%B8%D1%81%D1%82%D0%BA%D0%B0_%D1%81%D1%82%D0%BE%D1%87%D0%BD%D1%8B%D1%85_%D0%B2%D0%BE%D0%B4)
46. Chenga, H. *Pretreatment of wastewater from triazine manufacturing by coagulation, electrolysis, and internal microelectrolysis* / H. Chenga, W. Xub, J. Liu, H. Wang, Y. Heb, G. Chene // Journal of Hazardous Materials.– 2007.– V.146.– P. 385–392.
47. Dapeng, L. *The progress of catalytic technologies in water purification: A review*/ L. Dapeng, Q. Jiuhui // Journal of Environmental Sciences.–2009.– V.21.– P.713–719.
48. Legrini, O. *Photochemical processes for water treatment* / O. Legrini [et al.] // Chemical Reviews. – 1993. – Vol. 93. – № 2. – P. 671-698.
49. Andreozzi, R. *Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery* / R.Andreozzi, V.Caprio, A.Insolo, R.Marotta // Catalysis Today.–1999.–V.53, №1.–P.51–59. Режим доступа: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586199001029>.
50. Brillasa, E. *Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes* / E. Brillasa, E.Mur, R.Sauleda, L.Sánchez, J. Peral, X. Domènech, J. Casado // Applied Catalysis B: Environmental/ (March 1998). 16 (1): 31–42. doi:10.1016/S0926-3373(97)00059-3.
51. Режим доступа: <http://www.nwri-usa.org/pdfs/TTChapter3AOPs.pdf>
52. Rein Munter *Advanced Oxidation processes* // Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.– 2001.– V.50.– №2.– P.59–80.
53. Audenaert, W.T.M. *Application of a mechanistic UV/hydrogen peroxide model at full-scale: Sensitivity analysis, calibration and performance evaluation* / W.T.M.

- Audenaert, Y. Vermeersch, S.W.H. Van Hulle, P. Dejjans, A. Dumouilin and I. Nopens.// *Chemical Engineering Journal*.–2011.– V. 171.– №1.– P.113–126.
54. Gilmour, C.R. *Water Treatment Using Advanced Oxidation Processes: Application Perspectives* // Electronic Thesis and Dissertation Repository. –2012. P. 836.
  55. Berberidou, C. *Sonolytic, photocatalytic and sonophotocatalytic degradation of malachite green in aqueous solutions* / C. Berberidou, I. Poullos, N. P. Xekoukoulotakis, D.Mantzavinos // *Applied Catalysis B: Environmental*.– 2007.– V.74.– №1-2. –P. 63–72. doi:10.1016/j.apcatb.2007.01.013.
  56. Mazille, F. *Advanced Oxidation Processes | SSWM. Sustainable Sanitation and Water Management*". Archived from the original on May 28, 2012. Retrieved 13 June 2012.
  57. Thompson, T. L. *Surface science studies of the photoactivation of TiO<sub>2</sub>–new photochemical processes* / T.Thompson, Tracy L; Yates, John T. // *Chemical Reviews*.–2006.– V.106.– №10.–P. 4428–4453. DOI:10.1021/cr050172k.
  58. "Advanced Oxidation Processes". Neopure Technologies. Retrieved 27 March 2016.
  59. Zanta, C. L. P. S. *Degradation of 2-hydroxybenzoic acid by advanced oxidation processes* / C. L. P. S. Zanta, C. A. Martínez- Huitle // *Brazilian Journal of Chemical Engineering*.–2009. –V.26.– №3 (São Paulo).
  60. Сложенко, Е.Г. *Применение каталитической системы H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>–Fe<sup>2+</sup>(Fe<sup>3+</sup>) при очистке воды от органических соединений* / Е.Г.Сложенко,Н.М.Соболева, В.В. Гончарук // *Химия и технология воды*. – 2004. – Т. 26. – № 3.– С. 219–241.
  61. Tasic, Z., *Review The Mechanism and Kinetics of Degradation of Phenolics in Wastewaters Using Electrochemical Oxidation* / Z. Tasic, V.K. Gupta, M.M.Antonijevic // *Int. J. Electrochem. Sci.* –2014. –V.9. –P.3473–3490. Режим доступа <http://www.electrochemsci.org/papers/vol9/90703473.pdf>
  62. Филиппова, Н.И. *Сравнительное исследование деструкции монохлорфенолов* / Н.И. Филиппова, Г.Г. Матафонова, Э.Т. Павлова, В.Б. Батоев // *Вестник Бурятского Государственного Университета*.–2011.– Т.3.– С.124–129.
  63. Arslan, G. *The effect of pH, temperature and concentration on electrooxidation of phenol* / G. Arslan, B. Yazici, M.Erbil // *Journal of Hazardous Materials*.– 2005.– V. 124.– P.37–43.

64. Piya-areetham, P. *Application of electrooxidation process for treating concentrated wastewater from distillery industry with a voluminous electrode* / P.Piya-areetham, K. Shenchunthichai, M.Hunsom // *Water research.*–2006.–V.40.– P.2857– 2864.
65. Szpyrkowicza, L. *Electrocatalysis of chlorine evolution on different materials and its influence on the performance of an electrochemical reactor for indirect oxidation of pollutants/* L.Szpyrkowicza, M. Radaellia, S.Daniele // *Catalysis Today.*–2005.–V.100.– P.425–429.
66. Stojica, D. Lj. *Intermetallics as advanced cathode materials in hydrogen production via electrolysis/* D. Lj. Stojica, T. D. Grozdic, M. P. Marceta Kaninska, A. D. Maksica, N. D. Simica // *International Journal of Hydrogen Energy.*– 2006.–V.31.– P. 841 – 846.
67. Comninellis C. *Electrochemistry for the Environment* / C. Comninellis, G .Chen. // New York: Springer. –2010. –xi, ill. - Incl. bibl. ref. - Ind.: pp.553–563.
68. Miwa, D.W. *Electrochemical degradation of carbaryl on oxide electrodes/* Miwa D.W., G.R.P. Malpass, S.A.S. Machado, A.J. Motheo // *Water research.*–2006.– T.40, PP. 3281 – 3289.
69. Parsa, J B. *Decolorization of Synthetic and Real Wastewater by Indirect Electrochemical Oxidation Process* / J.B.Parsa, M. Abbasi // *Acta Chim. Slov.*– 2007.–V.54.– P.792–796.
70. Suffredini H. B. *Enhanced electrochemical response of boron-doped diamond electrodes brought on by a cathodic surface pre-treatment/*H. B Suffredini, V. A. Pedrosa, L. Codognoto, S. A.S. Machadoa // *Electrochimica Acta* .–2004.–V.49, P. 4021–4026.
71. Cerisole Panizze, M. *Comparative depollution of mecoprop aqueous solution using BDD and PbO<sub>2</sub> as high oxidation power anodes* // *Journal of Electro analytical Chemistry.*– 2008.–V.613.– P.151–159.
72. Sirers, I. *Comparative depollution of mecoprop aqueous solutions by electrochemical incineration using BDD and PbO<sub>2</sub> as high oxidation power anodes* / I. Sirers, E. Brillas, G. Cerisola, M. Panizza. // *Journal of Electroanalytical Chemistry.*–2008.– V.613.– P. 151–159.
73. Panizza, M. *Direct And Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants* / M .Panizza, G. Cerisola // *Chem. Rev.* –2009.–V.109.– P. 6541–6569.

74. Xu, H. *Electrochemical Performance of Doped SnO<sub>2</sub> Coating on Ti Base as Electrooxidation Anode* / H.Xu, A. Li and Xiaochun Cheng // J. Electrochem. Sci.– 2011.– V.6 .– P.5114–5124.
75. Avdyukhina, V.M. *Structural Changes and Their Kinetics in Hydrogen-Containing Palladium Systems* / V.M.Avdyukhina, A.A.Katsnelson, G.P.Revkevich // Platinum Metals Review, Ed.Johnson Matthey PLC (United Kingdom).– 2002 .–V. 46.– № 4.– P. 169–179.
76. Souza, J. P. I. *Electro-oxidation of ethanol on Pt, Rh and PtRh electrodes. A study using DEMS and in-situ techniques* / J. P. I. Souza, S. L. K. Queiroz, E.R. Bergamaski и др. // J. Phys. Chem.– 2002.–V. B.106 (38). –P.9825–9830.
77. Neto, A.O. *Electro-oxidation of ethylene glycol on Pt, Ru/C,Pt-Sn/C electrocatalysts prepared by alcohol-reduction process*/ A.O. Neto и др.// Journal of Applied Electrochemistry .–2005.–V.35.–P.193-198.
78. Neto, A.O. *Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C, PtSn/C and PtSnRu/C electrocatalysts prepared by an alcohol-reduction process* / A.O. Neto, R.do R. Dias, M.M. Tusi, M. Linardi, E.V. Spinac'e //Journal of Power Sources.–2007.– V.166.– P. 87–91.
79. Abdel Rahim, M.A *Titanium and platinum modified titanium electrodes as catalysts for methanol electro-oxidation*/ M.A Abdel Rahim, H.B. Hassan //Thin Solid Films .–2009.– V.517.– P. 3362–3369.
80. Mara T. F. *Kinetics of the oxidation of formaldehyde in a flow electrochemical reactor with anode*/ M.T. Fukunaga, J.R. Guimarães, R. Bertazzoli //Chemical Engineering Journal.–2008.–V.136.– P.236–241.
81. Ozcan, A. *Degradation of picloram by the electro-Fenton process*/ A Ozcan., Y. Sahin, A. Savas, Koparal, M. A. Oturan // Journal of Hazardous Materials,–2008.–V.153.– P.718–727.
82. Беленький, М.А. *Электроосаждение металлических покрытий. Справочник* / М.А Беленький, А.Ф. Иванов //М. Изд-во Металлургия. –1985.– С.137–138.
83. Буркат, Г.К. *Серебрение, золочение, палладирование и родирование* / Г.К Буркат // Машиностроение.–1984.–С.64–68.
84. Гутьеррес Д.В.Ф. *Электрокаталитическая деградация гербицида 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4-Д) в кислой водной среде на*

- платинированном платиновом аноде/ Д.В.Ф Гутьеррес, Е.Н Колосов. // Вестник РУДН. Серия: Экология и безопасность жизнедеятельности.–2010.– № 2. С. 69–74.*
85. Хан,У.-Р. *Влияние Pt и Ir катализаторов на электроокисление NH<sub>3</sub> в нейтральном электролите/ HanYi-Ping, LuoPeng, CaiChen-Xin, LuTian-Hong // Chin. J. Appl. Chem. –2008.–V.25. – №3.– P. 361–365. Кит.; рез.англ.*
86. Charron, A . *Hydrogen effects in hexane reactions over Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported Pt, Ir and Pt-Ir catalysts / A. Charron, C.Kappenstein, M.Guerin, Z.Paal // Phys. Chem.Chem. Phys.–1999.–V.1.–№16.– P. 3817–3822.*
87. Пирский, Ю.К. *Биметаллические палладиевые электрокатализаторы на основе углеродных нанотрубок и хлоридов Co, Ni, Fe / Ю.К.Пирский, О.С.Крупенникова // Ученые записки Таврического национ. универ.им. В.И.Вернадского.–2013.– Т.26 (65).–№2.– С.248–255.*
88. Седельников Н. Г., *Электродные материалы с текстурированным и пористым покрытием на основе платины и иридия / Н. Г. Седельников, В. М.Подледнев // Альтернативная энергетика и экология.–2006.–n<sup>0</sup> 7, С. 50.*
89. Седельников, Н. (Россия, ФГУП "Гиналмаззолото"). *Опыт использования платинированных и иридированных электродов в электрохимических процессах и производствах / Н. Седельников, Е. Небурчилова, А. Орлов, А.Фатюшин, Э. Касаткин // Драгоценные металлы.– 2001.–№ 9.– С. 83-89.*
90. Игумнов, М. С. *Электрохимическое выделение и разделение платиновых металлов с использованием трехмерных катодов и органических добавок / Игумнов М. С., Юрасова О. В. X Кольский семинар по электрохимии редких металлов, Тезисы докладов. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН. 2000, с. 32.*
91. Игумнов, М.С. *Электрохимическое извлечение платиновых металлов из промышленных растворов / Игумнов М. С., Карманников В. П., Юрасова О. В. (Россия, МИТХТ им. М. В. Ломоносова, Москва, ГНЦ ГИРЕДМЕТ, Москва) XVII Межд.Черняевское совещание по химии, анализу и технологии платиновых металлов, Москва, Тезисы докладов. М.: Изд-во ГЕОХИ РАН. 2001, с. 240.*
92. Патент РФ № 2175677. Дата опубл.10.10.2001. <http://bankpatentov.ru/node/343787>
93. Якшин, В.В., *Селективная экстракция платины, иридия и палладия макроциклическими эндорецепторами из солянокислых растворов / В.В.Якшин, О.М. Вилкова, И. Г.Тананаев, Б.Ф.Мясоедов // Рос. Хим. Ж.–2010.–Т.54, N3.– С.56-60.*

94. Janseen, L.J.J. *The role of electrochemistry and electrochemical technology in environmental protection* / L.J.J. Janseen, Koene L // *Chemical Engineering Journal*.–2002.–V.85.–P.137–146.
95. Chatzisymeona, E. *Anodic oxidation of phenol on Ti/IrO<sub>2</sub> electrode: Experimental studies*/ E. Chatzisymeona, S.Fierrob, I.Karafyllisa, D. Mantzavinos et al // *Catalysis Today*.–2010.–V.151.– P.185–189.
96. Schultze, J.W. *The influence of the tunnel probability on the anodic oxygen evolution and other redox reactions at oxide covered platinum electrodes* / J.W. Schultze, K.J. Vetter // *Electrochimica Acta*. –1973. –V.18. –Is. 11. –P.889–896.
97. Шабанова Н.А. *Химия и технология нанодисперсных оксидов*/ Н.А Шабанова., В.В Попов., П.Д М Саркисов// Академкнига. –2006. 309 с.
98. Ghasemi, S. *Electrochemical deposition of lead dioxide in the presence of polyvinylpyrrolidone. A morphological study* / S. Ghasemi, M.F. Mousavi, M. Shamsipur // *Electrochimica Acta*. –2007.– V. 53.– P. 459–467.
99. Saez, V. *Lead dioxide film sonoelectrodeposition in acidic media: Preparation and performance of stable practical anodes* / V.Saez, M.D. Esclapez, A.J.Frais-Ferrer, P.Bonete, I. Tudela, D M.I.iez-Garcia, J. Gonzalez-Garcia // *Ultrasonics Sonochemistry*. –2011.– V. 18. –P. 873–880.
100. Xuan, W. *Comparison between performances of PbO<sub>2</sub> and F--doped PbO<sub>2</sub> anodes for electrochemical degradation of aniline* / Xuan W. Wei-min H., Hui-ting L., Z Xue-na и др // *Chem. Res. Chinese Universities*.– 2010.– V. 26.–№6.– P. 991–995.
101. Кладити С. Ю. *Электроосаждение оксидных материалов, модифицированных соединениями молибдена (VI) и их функциональные свойства*// Дисс. на соиск. чч. степени канд. химических наук (специальность 051703), Москва, РХТУ им. Д.И.Менделеева, 2015, 132 с..
102. Muruganathan, M. *Mineralization of bisphenol A (BPA) by anodic oxidation with boron-doped diamond (BDD) electrode* / M. Muruganathan, S. Yoshihara, T. Rakumab, T. Shirakashi // *Journal of Hazardous Materials*. –2008.– V.154.– P. 213–220.
103. Burke, L.D. *Electrochromic iridium oxides preparation and properties of hydrous films* / L.D.Burke, R.A.Scannell // *Platinum Metals Rev.*–1984.–V.28.– № 2.– P. 56–61.

104. Bestaoni, N. *A chimie douce route to pure iridium oxide* / N. Bestaoni, E. Prouzet // Chem. Mater. – 1997. – V. 9. – № 4. – P. 1036-1041.
105. Великанова, И. А. *Влияние условий синтеза на электрохимическую активность оксидных иридиево-титановых электродов* / И. А. Великанова, Н. П. Иванова, И. М. Жарский // Электрохимия. – 2008. – Т. 44. – № 7. – С. 914–918.
106. Fierro, S. *Electrochemical comparison between IrO<sub>2</sub> prepared by thermal treatment of iridium metal and IrO<sub>2</sub> prepared by thermal decomposition of H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub> solution* / S. Fierro, A. Kapalka, C. Comninellis // Electrochem. Commun. – 2010. – V. 12, № 1. – P. 172–174.
107. Fierro, S. *Kinetic study of formic acid oxidation on Ti/IrO<sub>2</sub> electrodes prepared using the spin coating deposition technique* / S. Fierro, C. Comninellis // Electrochim. Acta. – 2010. – V. 55. – № 23. – P. 7067-7073.
108. Panic, V. V. *Differences in the electrochemical behavior of ruthenium and iridium oxide in electrocatalytic coatings of activated titanium anodes prepared by the sol-gel procedure*. V. V. Panic, A. B. Dekanski, V. B. Miskovic-Stankovic, S. K. Milonjic, B. Z. Nikolic // J. Serb. Chem. Soc. – 2010. – V. 75. – № 10. – P. 1413-1420.
109. Zhang, M. *Аноды, покрытые оксидом иридия, в приложении к системам с сильными кислотами* / M. Zhang, Lin Jiyun, Yin Canglang, Chen Kangning // Yingyong huaxue = Chin. J. Appl. Chem. – 1999. – V. 16, N 2. – P. 69-71. Кит.; рез. англ.
110. Lee, K. *Electrocatalytic activity and stability of Pt supported on Sb-doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles for direct alcohol fuel cells* / K. Lee, I. Park, Y. Cho // Journal of Catalysis. – 2008. – V. 258. – P. 143–152.
111. Feng, Ye. *Electrocatalytic properties of Ti/Pt-IrO<sub>2</sub> anode for oxygen evolution in PEM water electrolysis* / Ye Feng, J. Li, X. Wang, T. Wang, S. Li, H. Wei, Q. Li, E. Christensen // Int. J. Hydrogen Energy. – 2010. – V. 35. – N 15. – P. 8049-8055.
112. Alves, V. A. *Kinetics and mechanism of oxygen evolution on IrO<sub>2</sub>-based electrodes containing Ti and Ce in acidic solution* / V. A. Alves, L. A. Da Silva, J. F. C. Boodts, S. Trasatti // Electrochimica Acta – 1994. V. 39. P. 1585–1589.
113. De Pauli, C. P. *Electrochemical surface characterization of IrO<sub>2</sub>+ SnO<sub>2</sub> mixed oxide electrocatalyst* / C. P. De Pauli., S. Trasatti // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 1995. – V. 396. – P. 161–168.

114. De Pauli, C.P. *Composite materials for electrocatalysis of  $O_2$  evolution:  $IrO_2+SnO_2$  in acid solution*/ C.P. De Pauli, S. Trasatti // *Journal of Electroanalytical Chemistry*.– 2002.– V. 538–539. –P. 145–151.
115. Ye, Z.G. *New degradation mechanism of  $Ti/IrO_2+MnO_2$  anode for oxygen evolution in 0.5 M  $H_2SO_4$  solution*/ Z.G. Ye, H.M. Meng., D.B. Sun // *Electrochimica Acta*.– 2008. – V. 53.– P. 5639–5643.
116. Pillai, K.C. *Studies on process parameters for chlorine dioxide production using  $IrO_2$  anode in an undivided electrochemical cell*/ K.C. Pillai., T.O. Kwon., B.B. Park., S. Moon // *Journal of Hazardous Materials*.– 2009.–V. 164.–P.812–819.
117. Luu, T.L. *Physicochemical properties of  $RuO_2$  and  $IrO_2$  electrodes affecting chlorine evolutions* / T.L. Luu., J. Kim., J. Yoon // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*.– 2015.– V. 21,25.– P. 400–404 .
118. Kato, Z. *Durability enhancement and degradation of oxygen evolution anodes in seawater electrolysis for hydrogen production* / Z.Kato, J.Bhattacharai, N.Kumagai, K. Izumiya, K. Hashimoto // *Applied Surface Science*. –2011. –V. 257.– P. 8230-8236.
119. Kais Elghniji. *Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol under P-modified  $TiO_2/UV$  system: Kinetics, intermediates, phytotoxicity and acute toxicity* / E.Kais, H. Olf, M. Najwa, M. Ayman и др. // *Journal of Environmental Sciences*.–2012.–V. 24.– №3.– P.479–487.
120. Takasu, Y. *Анализ структуры анодов  $RuO_2-TiO_2/Ti$  и  $IrO_2-RuO_2-TiO_2/Ti$ , используемых в промышленных мембранных процессах получения хлора в щелочи. Structural analyses of  $RuO_2-TiO_2/Ti$  and  $IrO_2-RuO_2-TiO_2/Ti$  anodes used in industrial chlore-alkali membrane processes.* / Y.Takasu, W.Sugimoto, Y.Nishiki, N.Shuji // *J. Appl. Electrochem*.–2010.–V.40, № 10. P. 1789–1795. Англ.
121. Баштан, С.Ю. *Электрохимическое окисление фенола на металлооксидных электродах* / С.Ю.Баштан, В.А.Багрий // *Химия и технология воды*.–2012.–Т.34.– №1.– С.40–45.
122. Гульсен, А. *Влияние pH, температуры и концентрации на электроокисление фенола* / А. Гульсен, Я. Виргуль, И. Мехмет // *Взрывчатые материалы*.– 2005.– Т. 124. №1-3.– С. 37–43.

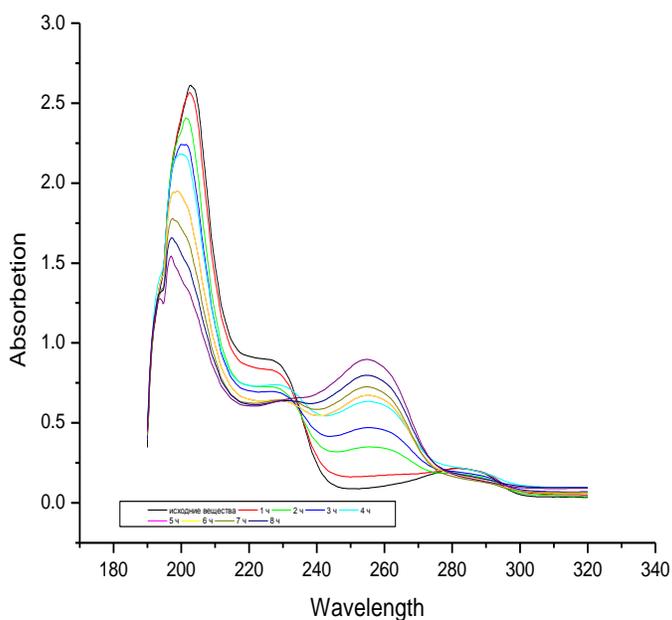
123. Ванг, Й. *Электрокаталитическая деградация на нескольких оксидных анодах* / Й. Ванг, Гу Вю, Хую Вю // Журнал взрывчатых материалов.–2009.–Т.162.– С.1159–1164.
124. Suranjana, V. M. *Catalytic Oxidation of Phenol Analogues in Aqueous Medium Over Fe/SBA-15* / V. M. Suranjana, J. M. Vishal, W. K. Sang // Bull. Korean Chem. Soc. 2012.– V. 33.– N° 9.
125. Kotz, R. *Electrochemical wastewater treatment using high overvoltage anodes I: physical and electrochemical properties of SnO<sub>2</sub>* / R. Kotz, S. Stucki, B. Carcer // J. Appl. Electrochem.–1991.–V.21.– P. 14–20.
126. Polcaro A. M. *On the performance of Ti/SnO<sub>2</sub> and Ti/PbO<sub>2</sub> anodes in electrochemical degradation of 2-chlorophenol for wastewater treatment* / A.M. Polcaro, S. Palmas, F. Renoldi et al. // J. Appl. Electrochem.– 1999.–V.29.– P. 147–151.
127. Xu, H. *Electrochemical Performance of Doped SnO<sub>2</sub> Coating on Ti Base as Electrooxidation Anode* / H. Xu, A. Li, Xiaochun Cheng // J. Electrochem. Sci.– 2011.– V.6.– P.5114 – 5124.
128. Norouzi, P. *Using fast Fourier transformation continuous cyclic voltammetry method for new electrodeposition of nano-structured lead dioxide* / P. Norouzi, T.M. Garakan., M.R. Ganjali // Electrochimica Acta.– 2012.– V. 77.– P. 97-103.
129. He, D. *Electrocatalytic reactions of phenolic compounds at ferric ion coated SnO<sub>2</sub>: Sb<sub>5</sub><sup>+</sup> electrodes* / D. He, S. Mho // J. Electroanal. Chem. –2004.–V.568.– P.19–27.
130. Shao, D. *High-performance Ti/Sb–SnO<sub>2</sub>/Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> electrodes for chlorine evolution: Preparation and characteristics* / D. Shao, W. Yan, L. Cao, X. Li, H. Xu // Journal of Hazardous Materials.– 2014.– V. 267, P. 238–244.
131. Shmychkova, O. *Electrodeposition of Ce-doped PbO<sub>2</sub>* / O. Shmychkova, T. Luk'yanenko, R. Amadelli, A. Velichenko // Journal of Electroanalytical Chemistry.– 2013.– V.706.– P. 86–92.
132. Zhang, D.L. *Microstructure and electrical properties of antimony-doped tin oxide thin films deposited by sol-gel process* / D. L. Zhang, Z. B. Deng, J. B. Zhang et al. // J. Mater. Chem Phys.–2006.–V. 98.– P. 353–357.

133. Irandish, D.S. *Preparation and characterization of Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb Electrode by Pechini's Method for Phenol Oxidation* / D.S.Irandish, B.G.Sinara, C.A.Jilio, J.B.D.Archilles // *Materials Research*.– 2011.–V.14.– N<sup>0</sup>3.– P. 408-416.
134. Jin, Y. *Fabrication and enhanced electrocatalytic activity of 3D highly ordered macroporous PbO<sub>2</sub> electrode for recalcitrant pollutant incineration* / Y. Jin, X.Huang // *Applied Catalysis B: Environmental*. –2014.– V.147. –P.275–286.
135. Алексеенко, К.В. *Разработка методики измерений фенола методом вольтамперометрии в сточных и нормативно–очищенных сточных водах* / К.В. Алексеенко, В.Н. Баталова // *Вестник Томского государственного университета*.– 2013.– № 370.– С. 187–189.
136. Stephane, F. C.C. *Electrochemical comparison between IrO<sub>2</sub> prepared by thermal treatment of iridium metal and IrO<sub>2</sub> prepared by thermal decomposition of H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub> solution* / F. Stephane, Z.K. Agnies // *Electrochemistry Communications*. –2010.– V.12.–С.172–174.
137. Плэмбек Дж. *Электрохимические методы анализа. Основы теории и применения* / Плэмбек Дж // Пер. с англ. М.: Мир, –1985. 496 с.
138. Шольц, Ф. *Электроаналитические методы. Теория и практика* /Редактор Ф. Шольц. Изд-во Бином. Лаборатория знаний. М. –2010, 326 с.
139. Кушхов Х Б, Адамокова М Н, Кучмезова Ф Ю, [Методы исследования электрохимических реакций: руководство к лабораторным работам для студентов по направлению 020100.68 – «Химия»](#)
140. Выдра Ф. *Инверсионная вольтамперометрия*/ Ф. Выдра, К. Штулик, Э. Юлакова // М.Мир.–1980.– 278 с.
141. Ускова, И.К. *Циклическая вольтамперометрия анилина на стеклоуглеродных электродах* / И.К. Ускова, О.Н. Булгакова, Н.В. Иванова, В.А. Невоструе // *Ползниковский вестник*.– 2009.– № 3.– С 129–135.
142. [http://yandex.ru/clck/jsreidir?from=yandex.ru%3Bsearch%2F%3Bweb%3B%3B&text=&etext=1229.bljjDU6NOCl\\_IOQVk8y\\_kHxti](http://yandex.ru/clck/jsreidir?from=yandex.ru%3Bsearch%2F%3Bweb%3B%3B&text=&etext=1229.bljjDU6NOCl_IOQVk8y_kHxti)
143. Трасатти, С. *Измерения истинной площади поверхности в электрохимии* / С. Трасатти, О.А. Петрий // *Электрохимия*.–1993.–Т.29.– №4.–С.557–575.
144. Bett, J. *A comparison of gas-phase and electrochemical measurements for chemisorbed carbon monoxide and hydrogen on platinum crystallites* / J. Bett, K.

- Kinoshita, K. Routsis, P. Stonehart // J. Catal.– 1973.–V.9.–№1.–P .160–168.
145. Green, C.L. *Determination of the platinum and ruthenium surface areas in platinum/ruthenium alloy electrocatalysts by underpotential deposituin of copper. 1. Unsupported catalysts* / C.L. Green, A. Kuchernak // J. Phys. Chem. B.–2002.–V.106.– P.1036–1047.
146. [http://www.elch.chem.msu.ru/rus/wp/wp-content/uploads/2015/09/Praktikum\\_Pd\\_23032016.pdf](http://www.elch.chem.msu.ru/rus/wp/wp-content/uploads/2015/09/Praktikum_Pd_23032016.pdf).
147. Зайдель А.Н. *Техника и практика спектроскопии* / А.Н Зайдель., Г.В. Островская, Ю.И. Островский // 2 изд., М.– 1976. 371 с. Режим доступа: [https://eknigi.org/nauka\\_i\\_ucheba/83628-texnika-i-praktika-spektroskopii.html](https://eknigi.org/nauka_i_ucheba/83628-texnika-i-praktika-spektroskopii.html)
148. Казицына Л.А. *Применение УФ, ИК, ЯМР спектроскопии в органической химии* / Л.А Казицына, Н.Б. Куплетская// Изд. Высшая школа, Москва.–1971.– 259 с.
149. Лазарян Д.С. *Спектрофотометрические методы в анализе биологически активных веществ растительного и синтетического происхождения* / Д.С. Лазарян, А.Ю. Айрапетова, Л.Б. Губанова, Х.Н. Гюльбякова // Учебно-методическое пособие по освоению дисциплины.–2015.
150. Драго Р. *Физические методы в химии*. Изд. М.: Мир.–1981.–Т.1.–422 с. Перв. С англ. Russel S. Drago *Physical Methods in Chemistry*. Ed. W.B.Saunders Comp.1977.
151. Матафонова Г.Г. *Комбинированные окислительные методы защиты водных экосистем от органических загрязняющих веществ и патогенных микроорганизмов с использованием ультрафиолетовых эксиламп*/ Матафонова Г.Г. // Дис. на соиск.уч.ст. доктора хим. наук, 03.02.08 – Экология (химия) (химические науки) .Улан-Удэ. – 2015. 357с.
152. SKövér L. *Electronic structure of tin oxides: High-resolution study of XPS and Auger spectra* / L. SKövér, Z. Kovács, R. Sanjinés, G. Moretti и др. // *Surface and Interface Analysis*.–1995.–V. 23.– № 7–8. –P. 461–466.
153. Свердлова О.В. *Электронные спектры в органической химии*/ Свердлова О.В. // Л.: Химия,–1985.–248с.
154. Учебная презентация <http://chem.spbu.ru/files/Vladimir/Vasiliev/ElektronnayaSpektr.pdf>
155. Rayne, S. *Mechanistic aspects regarding the direct aqueous environmental photochemistry of phenol and its simple halogenated derivatives.* / S. Rayne, K. Forest, K.J. Friesen // *A review Environ. Int.* – 2009. – Vol. 35. – P. 425–437.

156. Svetlichnyi, V.A. *Photolysis of phenol and para-chlorophenol by UV laser excitation* / V.A. Svetlichnyi, O.N. Chaikovskaya, O.K. Bazyly' and oth. // High Energy Chem. – 2001. – V.35(4). P. 258-264, там же P. 288–294.
157. Гузев Е.К. *Разработка методов подтверждения подлинности гидрохинона* / Е.К. Гузев, К.В. Ноздрин, К.С. Гузев // Научные ведомости. Серия Медицина. Фармация.–2012.– № 10 (129). Выпуск 18/3.С.49-53.
158. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. *Физические методы исследования в химии*. М: Мир, ООО «Издательство АСТ», 2003.–863 с. <http://padaread.com/?book=37836&pg=2>
159. Швец А.А. *Практические работы по применению инфракрасной спектроскопии в химии координационных соединений* для студентов дневного и вечернего отделений химического факультета РГУ. Режим доступа: [http://www.physchem.chimfak.rsu.ru/Source/special/ir\\_spectr\\_3.html](http://www.physchem.chimfak.rsu.ru/Source/special/ir_spectr_3.html) .
160. Тарасевич Б.Н. *ИК спектры основных классов органических соединений*. Справочные материалы. М.МГУ. 2012 год. Режим доступа: [http://www.chem.msu.su/rus/teaching/tarasevich/Tarasevich\\_IR\\_tables\\_29-02-2012.pdf](http://www.chem.msu.su/rus/teaching/tarasevich/Tarasevich_IR_tables_29-02-2012.pdf)
161. Колесник И.В., Саполетова Н.А.. *Инфракрасная спектроскопия. Методическая разработка* / МГУ им. М.–2011 г., факультет наук о материалах. Режим доступа: <file:///C:/Users/User/Downloads/IR1.pdf>
162. Васильев А. В. *Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений*/ А. В Васильев., Е. В Гриненко., А. О Щукин., Т. Г Федупина // Учебное пособие для студентов химических и химико-технологических специальностей высших учебных заведений, С.-Петербург, СПбГЛТА, –2007.– 54с. Режим доступа: <http://spbftu.ru/UserFiles/PosobIRshort.pdf>

## Приложение



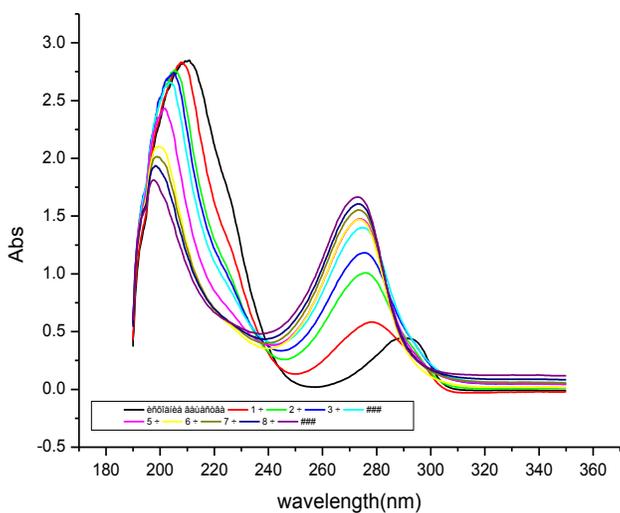
### а. Pt / Pt анод

#### 2,4,6-трихлорфенол

исходный спектр (без электролиза) – черная, далее красная, зеленая линии и т.д. после электролиза

длительностью 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 и 8 часов.

Раствор  $H_2SO_4$



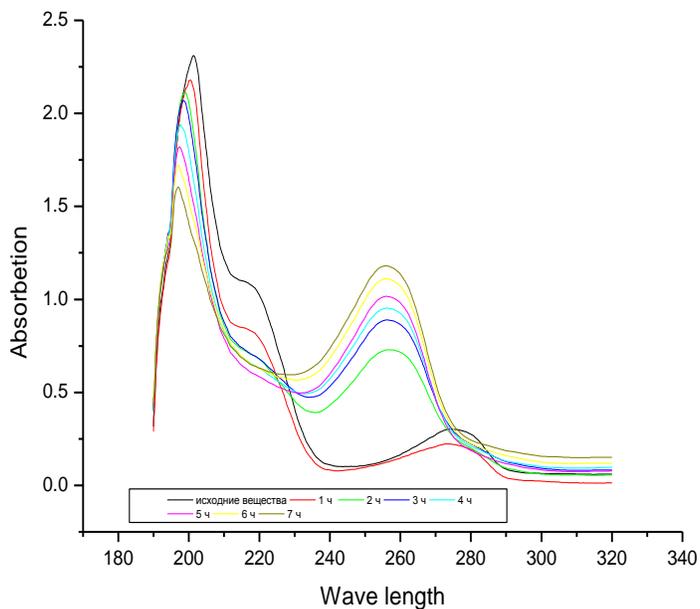
### б. Pt / Ti анод

#### 2,4,6-трихлорфенол

исходный спектр до электролиза (1), после электролиза 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 и 8 часов (линии 2,3,4,5,6,7,8,9).

Раствор  $H_2SO_4$

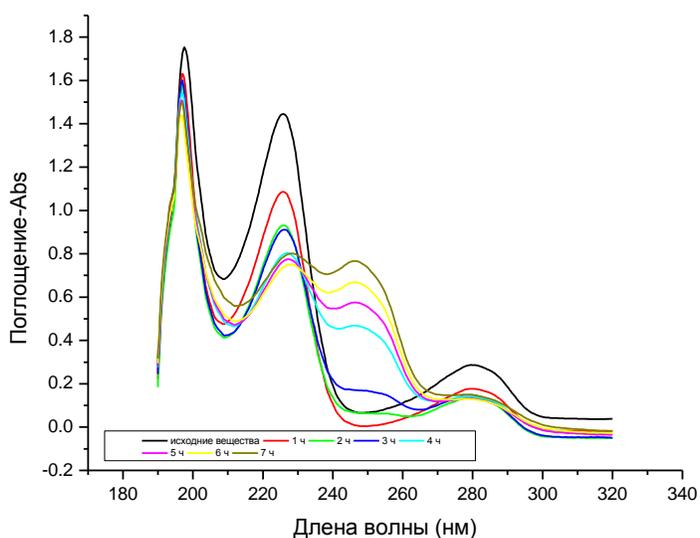
**Рисунок П.1.** УФ-спектры поглощения 2,4,6-ТХФ (а) и 2,4,6-ТХФ (б) в кислой среде в ходе электролиза различной длительности с анодом Pt/Pt (а) и с Pt/Ti (б).



**a. SnO<sub>2</sub>/Ti анод  
2,4-дихлорфенол**

исходный спектр до электролиза (черная линия) и после электролиза – 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 часов (красная, зеленая, синяя линии и т.д.).

Раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

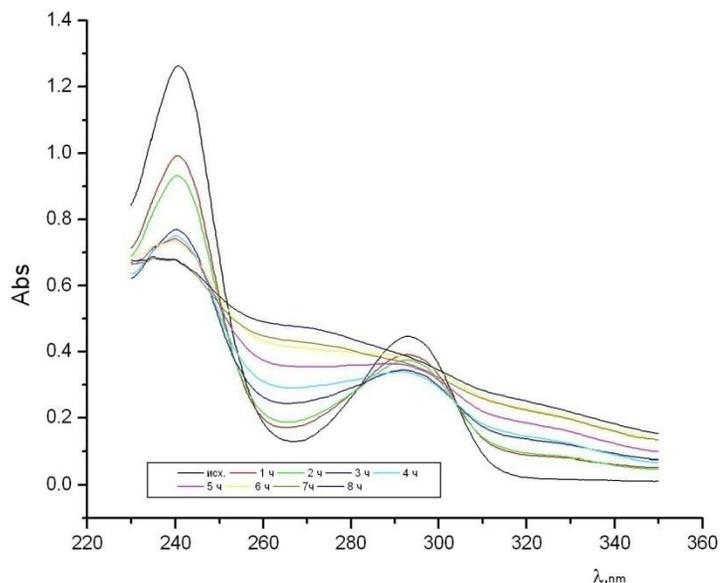


**б. Pt/SnO<sub>2</sub>/Ti анод  
4-хлорфенол**

исходный спектр до электролиза (черная линия 1) и после электролиза длительностью 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 часов (красная, зеленая, синяя линии и т.д.).

Раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

**Рисунок П.2.** УФ-спектры поглощения 2,4-дихлорфенола (а) и 4-хлорфенола (б) в кислой среде в ходе электролиза различной длительности с анодами SnO<sub>2</sub>/Ti (а) и Pt/SnO<sub>2</sub>/Ti (б).



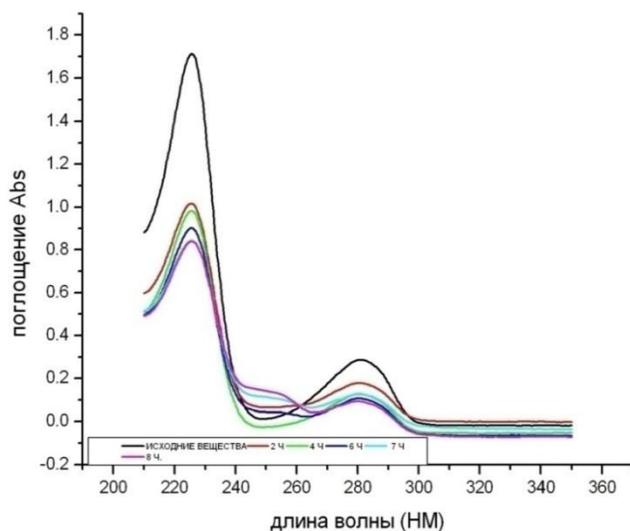
### а. Pt/Ti анод

#### 3-хлорфенол

исходный спектр до электролиза (черная линия) и в ходе электролиза

длительностью 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 часов (красная, зеленая, синяя линии и т.д.)

Раствор *NaOH*



### б. SnO<sub>2</sub>/Ti анод

#### 3-хлорфенол

исходный спектр до электролиза (черная линия) и в ходе электролиза

длительностью 2, 4, 6, 7, 8 часов (коричневая, зеленая, синяя линии и т.д.)

Раствор *NaOH*

**Рисунок П.3.** УФ-спектры поглощения 3-хлорфенола в растворе **NaOH** с анодами **Pt/Ti** (а) **IrO<sub>2</sub>/Ti** (б) в ходе электролиза различной длительности.

**Таблица П.1.** Скорости и константы скорости электролиза, полученные из анализа УФ спектров поглощения реакционных растворов.

Кислая среда (0.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )					Щелочная среда (1M NaOH)				
Анод Вещество	П.п. нм	$\alpha_{2ч}$ %	W, ч <sup>-1</sup> K <sub>0</sub>	K <sub>1</sub> , ч <sup>-1</sup>	Анод Вещество	П.п. нм	$\alpha_{2ч}$ %	W, ч <sup>-1</sup> K <sub>0</sub>	K <sub>1</sub> , ч <sup>-1</sup>
<b>Pt/ Pt</b> 2,4,6-ТХФ	205	8	0,047 0.973	0,060 0.951	<b>Pt/ Ti</b> 3-ХФ <sup>a</sup> – до 4 ч <sup>b</sup> – после 4 ч	240	26	0,097 <sup>a</sup> 0.91	<b>0,127<sup>a</sup></b> 0.94
	227	19	0,047 0.935	0,060 0.964		0,022 <sup>b</sup> 0.9	<b>0.033<sup>b</sup></b> 0.9		
<b>Pt(15%)/ Ti</b> 2,4,6-ТХФ	210	4	0,042 0.964	0,046 0.940		293	11	0,041 <sup>a</sup> 0.921	<b>0.046<sup>a</sup></b> 0.96
<b>Pt(15%)/Ti</b> 4-ХФ	200	11	0,052 0.975	0,069 0.971	<b>Ce,Pt/ Ti</b> 3-ХФ	240	20	0,08 0.862	0,105 0.895
	230	23	0,81 0.820	0,102 0.912		<b>293</b>	40	0,071 0.938	<b>0,085</b> 0.958
<b>Ce,Pt/ Ti</b> 3-ХФ	200	6	0,042 0.964	0,053 0.941	<b>IrO<sub>2</sub> / Ti</b> 3-ХФ	240	33	0,087 0.892	<b>0,120</b> 0.94
	220	27	0,052 0.921	0,079 0.96		<b>293</b>	19	0,068 0.941	<b>0,085</b> 0.962
<b>Sb,Pt/ Ti</b> 3-ХФ	200	5	0,049 0.948	0,056 0.935	<b>Pt/IrO<sub>2</sub>/Ti</b> 3-ХФ	240	34	0,075 0.761	<b>0,096</b> 0.971
	227	23	0,064 0.900	0,085 0.928		<b>293</b>	21	0,069 0.894	<b>0,120</b> 0.929
<b>SnO<sub>2</sub> / Ti</b> 2,4-ДХФ	200	8	0,042 0.986	0.05 0.976	<b>SnO<sub>2</sub> / Ti</b> 3-ХФ	225	40	0,058 0.831	0,082 0.893
	218	34	0,077 0.81	0.105 0.86		<b>285</b>	50	0,085 0.918	<b>0,150</b> 0.984
<b>IrO<sub>2</sub> / Ti</b> 2,4-ДХФ <sup>a</sup> – до 4 ч <sup>b</sup> – после 4 ч	200	7	0,035 <sup>a</sup> 0.993 0.113 <sup>b</sup> 0.96	<b>0.038<sup>a</sup></b> 0.992 <b>0.197<sup>b</sup></b> 0.983	<b>Pt/SnO<sub>2</sub>/Ti</b> 4-ХФ <sup>a</sup> – до 4 ч. <sup>b</sup> – после 4ч.	243	20	0,094 <sup>a</sup> 0.985 0,01 <sup>b</sup> 1	0,117 <sup>a</sup> 0.976 0,018 <sup>b</sup> 0.997
	225	25	0,07 0.95	0,111 0.965					
<b>Pt/SnO<sub>2</sub>/Ti</b> 4-ХФ	200	7	0,015 0.924	0,016 0.94					
	228	35	0.1 0.84	0.131 0.891					

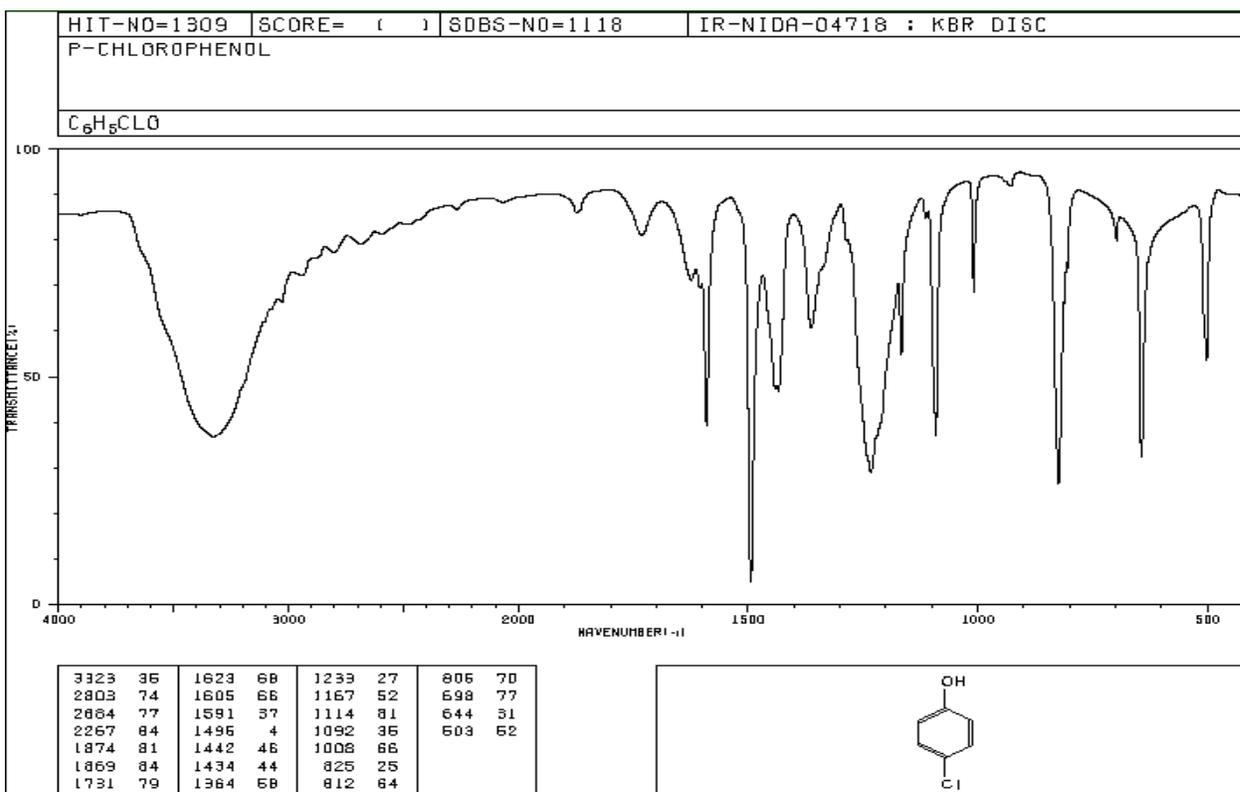
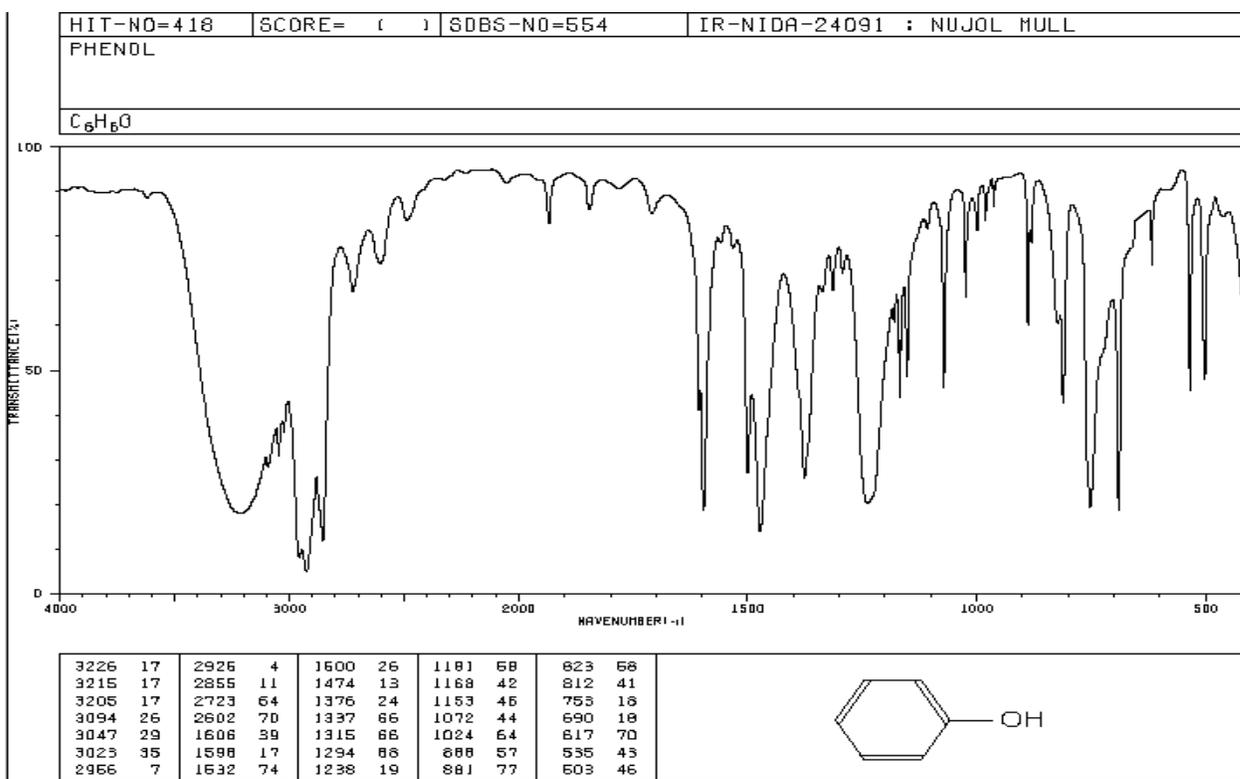


Рисунок П.4. Экспериментальные спектры фенола и 4ХФ из базы данных SDBS

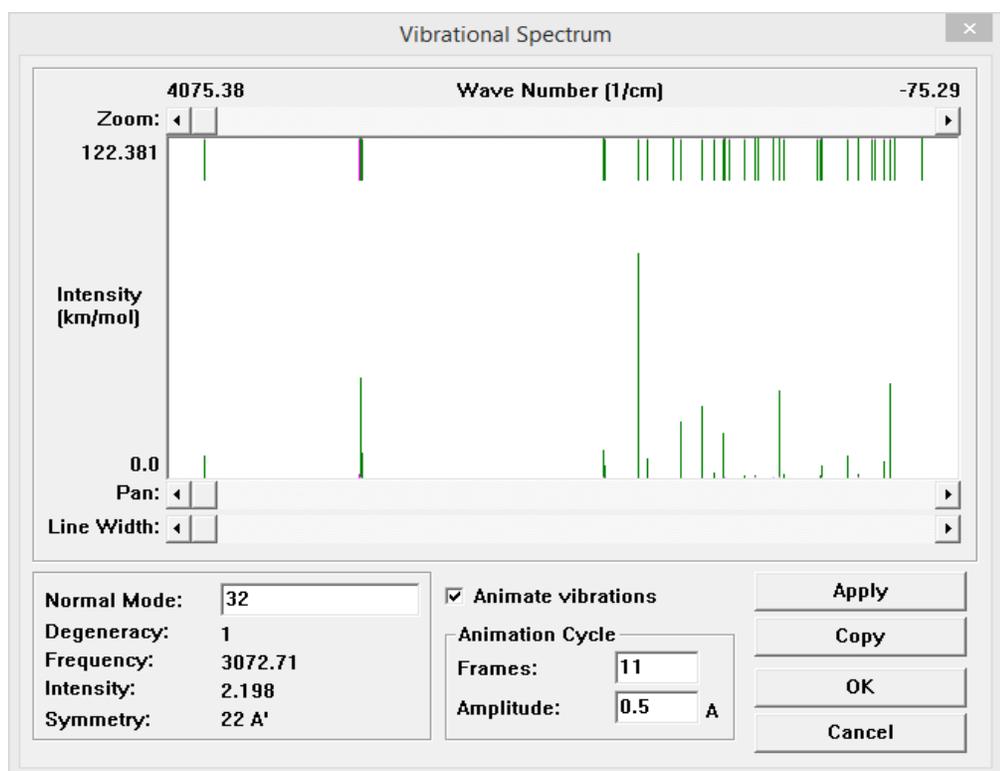
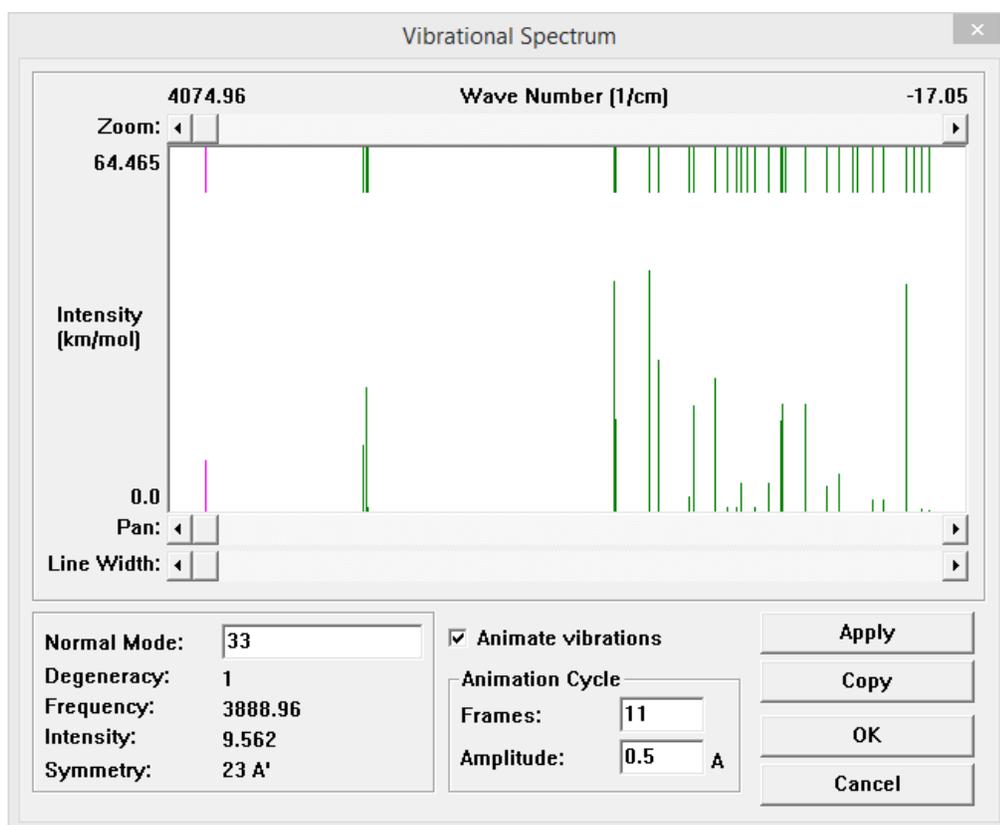


Рисунок П.5. Окно расчётного спектра 3XΦ и 4XΦ в HyperChem 8.0.8

## **Благодарности**

*Выражаю благодарность коллективу кафедры физической и коллоидной химии, которая помогала и поддерживала меня в работе над диссертацией и лично заведующему кафедрой профессору, доктору химических наук, профессору*  
**Юрию Михайловичу Серову.**

*Выражаю глубокую благодарность научному руководителю профессору, доктору химических наук, профессору*  
**Ирине Ивановне Михаленко**  
*за большую помощь в обсуждении результатов диссертации и подготовку рукописи диссертации и автореферата.*

*Выражаю благодарность кандидату химических наук, доценту*  
**Евгению Николаевичу Колосову,**  
*с которым я начинал свою работу на диссертацией, за помощь в организации и проведении электрохимических исследований.*

*Выражаю благодарность бакалавру химии, студенту магистратуры*  
**Денису Заеву**  
*за сотрудничество и хорошие отношения, помогающие в работе.*

**Спасибо моей семье за терпение и любовь, которые поддерживали меня в годы учебы и научной работы в России**