

# Электрокаталитические процессы на $PbO_2$ -электродах при высоких анодных потенциалах

О. Б. Шмычкова<sup>а</sup>, В. А. Кныш<sup>а</sup>, Т. В. Лукьяненко<sup>а</sup>, Р. Амаделли<sup>б</sup>, \* А. Б. Величенко<sup>а</sup>

<sup>а</sup>ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»,  
пр. Гагарина, 8, г. Днепрпетровск, 49005, Украина, \* e-mail: velichenko@ukr.net

<sup>б</sup>ISOF-CNR u.o.s Ferrara c/o Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche,  
Universita di Ferrara, via L. Borsari, 46-44121 Ferrara, Italy

Определение электрокаталитической активности и селективности электродов по отношению к целевому процессу представляет интерес как в теоретическом плане для развития теории электрокатализа, так и в прикладном для создания эффективных электрокатализаторов, которые могут быть использованы в системах электрохимической очистки сточных вод от токсичных органических веществ. Цель работы – выявление взаимосвязи между химическим и фазовым составом материалов на основе диоксида свинца, их физико-химическими свойствами и электрокаталитической активностью. Основные методы исследования: квазистационарная поляризация и импедансная спектроскопия; фотоколориметрия, флуоресцентная и спектродиффузия в ультрафиолетовой и видимой областях; атомно-абсорбционная спектроскопия, высокоэффективная жидкостная хроматография (анализ состава растворов). Показано, что модифицирование диоксида свинца ионными добавками приводит к значительным изменениям электрокаталитической активности системы по отношению к реакции выделения кислорода и реакциям электрохимического окисления органических веществ. Установлено, что в области низких поляризаций реакция выделения кислорода лимитируется стадией электрохимической десорбции (переноса второго электрона), а ее перенапряжение на модифицированных  $PbO_2$ -электродах увеличивается в ряду, совпадающем с зависимостью, в которой повышается количество прочносвязанных с поверхностью электрода кислородсодержащих частиц. Выявлено, что скорость окисления органических веществ на исследуемых анодных материалах пропорциональна количеству кислородсодержащих радикалов, образующихся на электроде при окислении воды.

*Ключевые слова:* диоксид свинца, метансульфонатный электролит, выделение кислорода, генерирование озона, окисление органических веществ.

УДК 544.653.2

## ВВЕДЕНИЕ

Практически все анодные процессы, протекающие в водных растворах при высоких анодных потенциалах (выделение кислорода, озона, окисление неорганических и органических соединений), из-за схожести механизмов и участия в них кислородсодержащих радикалов условно объединяют в единую группу так называемых реакций с переносом кислорода. При этом природа и энергетика кислородсодержащих частиц могут сильно отличаться. В зависимости от прочности связи с поверхностью электрода кислородсодержащие частицы делят на две большие группы: инертные (локализованные в кристаллической зоне оксида) и лабильные (ассоциированные в гидратированной зоне) [1]. От распределения таких частиц будет зависеть не только электрокаталитическая активность электрода по отношению к выбранному процессу, но и его селективность при одновременном протекании нескольких реакций. В последнем случае утверждение о независимом протекании электрохимических процессов выглядит не совсем коррект-

ным, поскольку в них могут участвовать частицы одинаковой природы, в связи с чем в ряде случаев наблюдается взаимное влияние этих реакций друг на друга. Например, ингибирование процесса выделения кислорода в присутствии ряда органических веществ, которые окисляются на электроде с потреблением кислородсодержащих частиц радикального типа [2, 3].

Как было показано ранее [4–6], условия получения материалов на основе диоксида свинца, их химический и фазовый состав, а также ряд структурных факторов (морфология поверхности и текстура) в значительной степени определяют поверхностное заполнение покрытия тем или иным видом кислородсодержащих радикалов и, в свою очередь, электрокаталитическую активность и селективность по отношению к целевому процессу. Таким образом, выявление взаимосвязи между химическим и фазовым составом материалов на основе диоксида свинца, их физико-химическими свойствами и электрокаталитической активностью представляет значительный интерес как в теоретическом плане для развития теории электрокатализа, так и в прикладном для

создания эффективных электрокатализаторов, которые могут быть использованы в системах электрохимической очистки сточных вод от токсичных органических веществ. Следует отметить, что такие сведения для материалов на основе диоксида свинца, которые были получены из метансульфонатных электролитов, практически не представлены в литературе.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для проведения работы были использованы реактивы марок «хч», «чда» и бидистиллированная вода, полученная путем двойной перегонки водопроводной воды с помощью стеклянного бидистиллятора типа БС.

Электролиты готовили из растворов известных концентраций путем отбора аликвоты с последующим разбавлением водой до требуемого объема. Для получения анодов с активным покрытием на основе диоксида свинца в качестве базового электролита осаждения использовали раствор следующего состава, моль/дм<sup>3</sup>: Pb(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – 0,1; CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H – 0,1. В зависимости от задачи эксперимента концентрации метансульфоновой кислоты и ее соли варьировали в пределах 0,1–1 моль/л (CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H) и 0,1–1 моль/дм<sup>3</sup> (Pb(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Для получения микромодифицированных электродов в качестве добавки в метансульфонатный электролит вводили Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, (CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub>Sn, K<sub>2</sub>[NiF<sub>6</sub>], K<sub>2</sub>[SnF<sub>6</sub>], суспензии TiO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub>.

Реакцию выделения кислорода на немодифицированном и модифицированном диоксиде свинца изучали в растворах HClO<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, а также в нитратном электролите (Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – 0,1; HNO<sub>3</sub> – 0,1), дополнительно содержащем различное количество CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Na. Процессы выделения озона и окисления органических веществ исследовали в фосфатном буфере.

Покрyтия осаждали при анодной плотности тока 5 мА/см<sup>2</sup> и температуре 298 К. Как подложку при получении анодов на основе PbO<sub>2</sub> использовали платинированный титан. Перед нанесением платинового покрытия титановую подложку готовили по методике, описанной в [7].

Содержание модифицирующего элемента в покрытии определяли с помощью атомной абсорбции с атомизацией в графитовой печи, модель Analyst 800.

Электроокисление органических веществ проводили в ячейке с разделенными ионообменной мембраной катодным и анодным пространствами при  $j_a = 50$  мА/см<sup>2</sup>. Объем анолита составлял 130 см<sup>3</sup>. Анолитом служили водные растворы вещества следующего состава: фосфатный буфер (0,25 М Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> + 0,1 М KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) +

+ 2·10<sup>-4</sup> М органического вещества (рН 6,68), католиком – фосфатный буфер. В качестве катода использовали стальную пластинку, анода – модифицированные диоксидосвинцовые электроды. Площадь электродов составляла 3 см<sup>2</sup>.

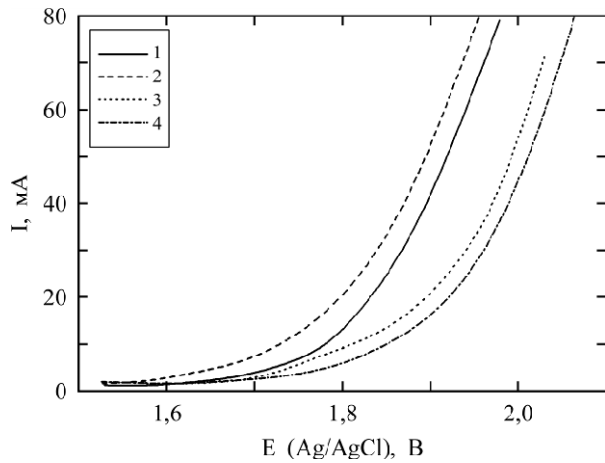
Изменение концентрации органического вещества во время электролиза определяли путем отбора проб (объемом 5 см<sup>3</sup>) с определенной периодичностью и измерением оптической плотности раствора в ультрафиолетовой и видимой областях (область длин волн 200–570 нм). Спектры поглощения растворов, содержащих органические вещества, были получены с использованием спектрофотометров СФ–46 или UVIKON.

Реакция выделения кислорода была исследована методами квазистационарной поляризации и импедансной спектроскопии с помощью контролируемого компьютерным программным обеспечением потенциостата EG & G Princeton Applied Research, модель 273А и синхронизирующего усилителя Amplifier, модель 5210. Для этих исследований PbO<sub>2</sub> был осажден на Pt проволоку (0,13 см<sup>2</sup>). Обработку полученных экспериментальных данных осуществляли с помощью компьютерной программы Bouscamp's equivalent circuit simulation и ZsimpWin 3.21 программного обеспечения. Все потенциалы приведены относительно Ag/AgCl/KCl<sub>(нас.)</sub>.

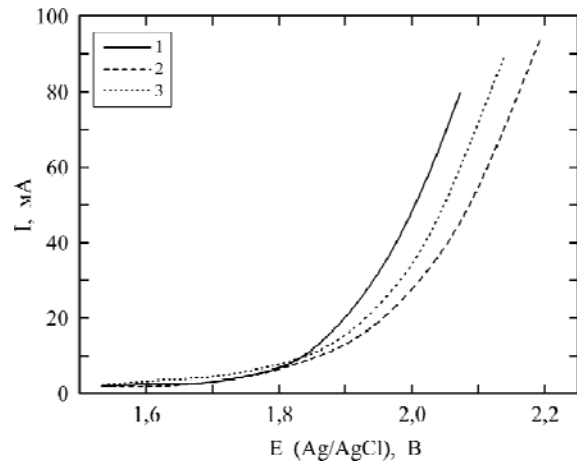
Определение выхода по току озона проводили в фосфатном буфере при температуре 278 К. Температуру раствора поддерживали с помощью криостата Julabo F 12, через пространство электрохимической ячейки продували газ-носитель (аргон), что позволило существенно увеличить скорость установления равновесия, а также заполнения объема ячейки и кюветы измерительной системы образующейся на аноде газовой смесью. Скорость протока газа-носителя составляла 60–120 см<sup>3</sup>/мин. Концентрацию озона определяли методом йодометрического титрования [8].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Реакция выделения кислорода.* Как показали результаты исследований (рис. 1), при введении в нитратный электролит 0,1 М CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Na перенапряжение реакции выделения кислорода (РВК) вначале уменьшается по сравнению с базовым нитратным электролитом, а затем с ростом концентрации CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Na до 0,5 М в электролите наблюдается его увеличение. Однако дальнейший рост содержания метансульфоната натрия до 1,2 М снова ведет к уменьшению перенапряжения РВК, хотя даже при максимальной кон-



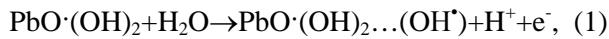
**Рис. 1.** Квазистационарные поляризационные кривые (5 мВ/с) в 1 М  $\text{HClO}_4$  диоксидносвинцовых электродов, полученных при  $5 \text{ mA/cm}^2$  из электролитов  $0,1 \text{ M Pb(NO}_3)_2 + 1,0 \text{ M HNO}_3$  ( $I$ ), дополнительно содержащих различные количества  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$  (М): 2 – 0,1; 3 – 0,3; 4 – 0,5.  $S_{\text{эл.}} = 3 \text{ cm}^2$ .



**Рис. 2.** Квазистационарные поляризационные кривые (5 мВ/с) в 1 М  $\text{HClO}_4$  диоксидносвинцовых электродов, полученных при  $5 \text{ mA/cm}^2$  из электролитов  $0,1 \text{ M Pb(NO}_3)_2 + 1,0 \text{ M HNO}_3$  ( $I$ ), дополнительно содержащих различные количества  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$  (М): 2 – 0,8; 3 – 1,2.  $S_{\text{эл.}} = 3 \text{ cm}^2$ .

центрации оно все же не достигает значений для базового нитратного электролита (рис. 2).

Механизм выделения кислорода на  $\text{PbO}_2$  электродах был предложен в работах Павлова и сотрудников [9–11]. Согласно развитым представлениям, поверхность электрода состоит из кристаллических ( $\text{PbO}_2$ ) и гидратированных [ $\text{PbO(OH)}_2$ ] зон, которые находятся в равновесии, а последние могут обмениваться катионами и анионами с раствором. Выделение кислорода может быть описано следующим механизмом (1–3):



Поскольку лимитирующей стадией является перенос второго электрона (электрохимическая десорбция), увеличение прочности связи хемосорбированного кислорода приведет к росту перенапряжения выделения кислорода [1].

Для объяснения наблюдаемого довольно сложного эффекта следует сопоставить закономерности выделения кислорода с составом и физико-химическими свойствами диоксида свинца. Поскольку метансульфонат-ионы не внедряются в покрытие диоксида свинца с образованием модифицированного материала, его химический состав не зависит от содержания  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$  в электролите [4]. Вместе с тем нами было установлено, что при введении в нитратный раствор  $0,1 \text{ M}$  метансульфоната натрия фазовый состав покрытия претерпевает значительные изменения. При этом содержание  $\alpha$ -фазы увеличивается почти в 3 раза, до 41%. Это может быть основной причиной снижения перенапряжения РВК, поскольку создаются бла-

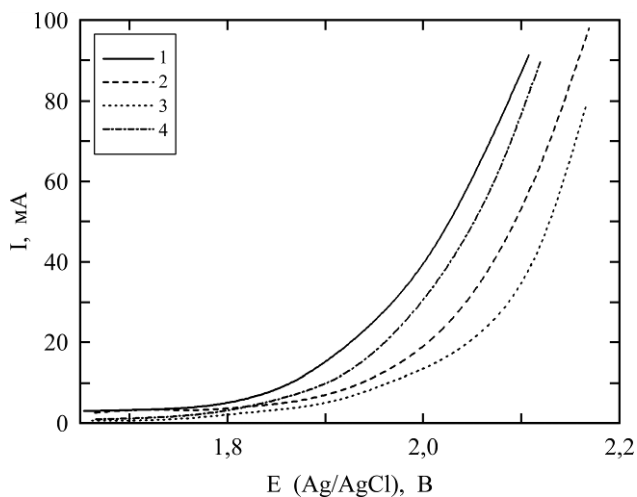
гоприятные условия для образования лабильных кислородсодержащих частиц [1]. При возрастании концентрации  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$  в электролите осаждения фазовый состав электродов практически не меняется, как и кристаллографические ориентации отдельных граней  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазы диоксида свинца. Вместе с тем, как следует из интенсивностей и полуширины пиков отдельных граней, до концентрации метансульфоната натрия  $0,6 \text{ M}$  размер образующихся кристаллов диоксида свинца вначале растет, что указывает на увеличение кристаллической зоны оксида, которая характеризуется преобладанием инертных кислородсодержащих частиц, а затем падает (рост гидратированной зоны с преобладанием лабильных кислородсодержащих частиц). Именно этим и объясняется столь сложная зависимость перенапряжения кислорода от содержания метансульфонат-ионов в электролите осаждения.

Скорость реакции выделения кислорода может также изменяться в зависимости от природы и количества ионной добавки в растворе при образовании модифицированного диоксида свинца [4–6].

Согласно полученным данным (рис. 3), перенапряжение кислорода на композиционных материалах значительно выше, чем на  $\text{PbO}_2$  электроде. Это является положительным моментом в тех случаях, когда анод работает в водных растворах при высоких поляризациях, а реакция выделения кислорода не является целевым процессом. При использовании композиционных анодов данного типа выход по току целевой реакции может возрасти за счет ингибирования РВК.

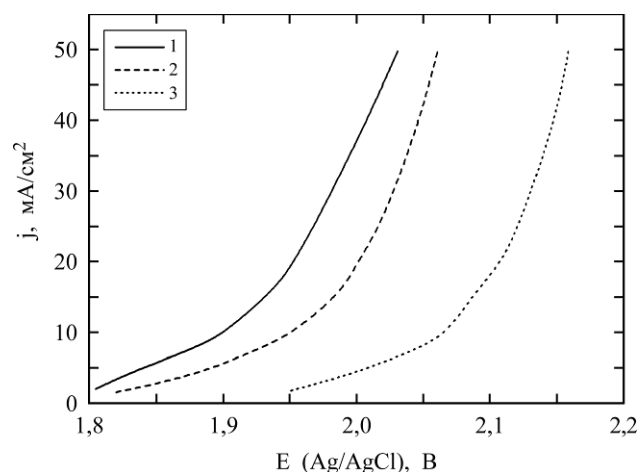
Следует отметить, что увеличение содержания диоксида титана в композите ведет к росту перенапряжения РВК, вероятно, за счет увеличения поверхностной концентрации оксида вен-

тильного металла. При этом такие центры обладают более высоким сродством к кислороду, что смещает соотношение лабильных и инертных форм кислородсодержащих частиц в сторону последних. Поскольку механизм РВК и природа лимитирующей стадии процесса не изменяются, это вызывает закономерное увеличение перенапряжения выделения кислорода.



**Рис. 3.** Квазистационарные поляризационные кривые выделения кислорода в 1 М  $\text{HClO}_4$  для электродов на основе диоксида свинца, полученных из растворов состава: 0,1 М  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 0,1$  М  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  (1) + X г/дм<sup>3</sup>  $\text{TiO}_2$ , где X: 2 – 1,0; 3 – 2,0; 4 – 5,0.

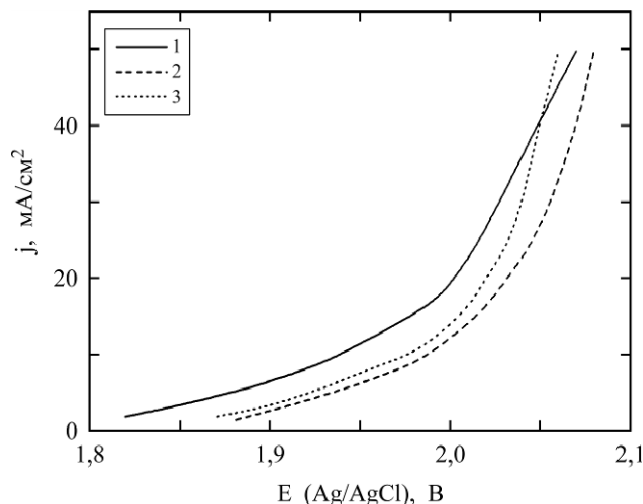
Изменение природы частиц дисперсной фазы при их одинаковом содержании в композите также вызывает изменение перенапряжения РВК. Так, например, замена  $\text{TiO}_2$  на  $\text{ZrO}_2$  ведет к увеличению перенапряжения выделения кислорода (рис. 4), что обусловлено, вероятно, разной прочностью связи хемосорбированных кислородсодержащих частиц, участвующих в РВК.



**Рис. 4.** Квазистационарные поляризационные кривые выделения кислорода в 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на материалах, осажденных из электролитов состава 0,1 М  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 0,1$  М  $\text{HNO}_3 + X$  г/дм<sup>3</sup>  $\text{TiO}_2$ , где X: 1 – 0; 2 – 2,0; 3 – 1,0 г/дм<sup>3</sup>  $\text{ZrO}_2$ .

Следует также отметить, что на композиционных материалах, полученных различными способами (рН электролита, наличие ПАВ и т.д.), при

одинаковом содержании дисперсной фазы в покрытии (например, 9% масс.  $\text{TiO}_2$ ) перенапряжение выделения кислорода может отличаться (рис. 5).



**Рис. 5.** Квазистационарные поляризационные кривые выделения кислорода в 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на материалах, осажденных из электролитов состава 0,1 М  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 0,1$  М  $\text{HNO}_3 + X$  г/дм<sup>3</sup>  $\text{TiO}_2$ , где X: 1 – 2,0 (осажден при  $i_a = 10$  мА/см<sup>2</sup>); 2 – 2,0 (осажден при  $i_a = 5$  мА/см<sup>2</sup>); 3 – 2,0 +  $7 \times 10^{-4}$  М ПАВ (осажден при  $i_a = 7$  мА/см<sup>2</sup>).

Наблюдаемое явление обусловлено различиями в морфологии поверхности, фазовом составе и кристаллографических ориентациях диоксида свинца [12–14], то есть проявлением структурного фактора в электрокатализе.

К сожалению, в настоящий момент отсутствуют прямые экспериментальные методы, позволяющие измерить прочность связи хемосорбированных кислородсодержащих радикалов с поверхностью электрода. В связи с этим в работах по электрокатализу используют различные корреляционные параметры, не имеющие прямого отношения к РВК, например энергию гомомолекулярного изотопного обмена кислорода в оксиде или энтальпию перехода оксидов от более низкой к более высокой степени окисления [12, 15].

**Таблица 1.** Энтальпии переходов от одной формы оксидов к другой, рассчитанные по величинам стандартных энтальпий образования индивидуальных оксидов

Оксиды	Переход	$-\Delta H$ , кДж/моль
$\text{PbO}_2$	$\text{Pb}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{PbO}_2$	447,15
$\text{TiO}_2$	$\text{Ti}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{TiO}_2$	574,47
$\text{ZrO}_2$	$\text{Zr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{ZrO}_2$	707,40

В настоящей работе в качестве корреляционного параметра, позволяющего оценить прочность связи хемосорбированного кислорода, была использована энтальпия перехода оксидов вентильных металлов из одной формы в другую. Увеличение энтальпии (табл. 1) указывает на

увеличение прочности связи  $\text{OH}_{\text{адс}}$  на поверхности электрода, что и приводит к возрастанию перенапряжения РВК в последовательности:  $\text{PbO}_2 < \text{PbO}_2\text{-TiO}_2 < \text{PbO}_2\text{-ZrO}_2$  (рис. 4).

Таким образом, при включении в диоксид свинца  $\text{TiO}_2$  или  $\text{ZrO}_2$  наблюдается увеличение перенапряжения РВК, обусловленное ростом прочности связи хемосорбированного кислорода с поверхностью электрода.

#### ОКИСЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Электрохимическое разрушение органических веществ в сточных водах является очень важной задачей. Разработке материалов электродов, используемых для очистки сточных вод, посвящено множество исследований. В качестве электрокатализаторов, например, обычно используют синтетические алмазные электроды, модифицированные бором (BDD) [16], или аноды на основе  $\text{PbO}_2$  [15]. При этом следует отметить, что в первом случае основной проблемой является высокий расход электроэнергии из-за низкой проводимости модифицированных синтетических алмазов, что делает их практически непригодными для применения в качестве анодов в промышленных условиях. Таким образом, более перспективными оказываются материалы на основе диоксида свинца, тем более что их электрокаталитическая активность может быть существенно увеличена за счет модифицирования.

Необходимо учитывать, что процесс окисления органических веществ не обязательно является прямым электрохимическим. Довольно высока вероятность того, что он протекает за счет окислителей, образующихся в первичной электрохимической реакции, например гидроксил-радикалов или озона. По сути, такой процесс является вторичным химическим. Следует также отметить, что не всегда учитывается тот факт, что реакция выделения кислорода на электроде может протекать совместно с другими реакциями с переносом кислорода, такими как окисление органических [16, 17] или неорганических соединений [15], которые не обязательно реализуются независимо друг от друга.

Эффективность таких процессов зависит от соотношения скоростей реакций образования и исчезновения  $\text{OH}$ -радикалов. Накопление достаточного количества таких радикалов на поверхности электрода и в приэлектродной области облегчает их взаимодействие с неорганическими и органическими соединениями, вызывая частичную или полную окислительную деструкцию этих веществ. В связи с этим была проведена серия исследований, направленных на опре-

деление образующегося в процессе электролиза количества активных форм кислорода, а именно гидроксил-радикалов на диоксидносвинцовых электродах, модифицированных различными ионными добавками [8]. Как показали результаты исследований, в процессе электролиза наибольшую активность по отношению к генерированию гидроксил-радикалов имеет синтетический алмаз, модифицированный бором, а из диоксидносвинцовых электродов –  $\text{PbO}_2$ , модифицированный висмутом (осаждение при  $T = 282 \text{ K}$ ).

К другой группе анодных реакций, протекающих при высоких анодных потенциалах с участием кислородсодержащих частиц, может быть отнесен синтез сильных окислителей, например озона. Реакция выделения озона протекает параллельно реакции выделения кислорода, причем последняя оказывает существенное влияние на выход по току озона.

Поскольку образование озона протекает параллельно процессам окисления органических соединений [18, 19], то его синтез в процессе электролиза может способствовать разрушению токсичных органических веществ. Как показали результаты проведенных исследований, выходы по току озона на электродах, осажденных из метансульфонатных электролитов, в среднем в три раза ниже, чем на материалах, осажденных из нитратных растворов [6]. Модифицирование ионными добавками несколько увеличивает выход по току озона, но последний характеризуется величинами в диапазоне 1–3%. Аналогичный эффект был получен и для композиционных материалов на основе диоксида свинца, содержащих в качестве частиц дисперсной фазы диоксид титана.

Полученный эффект обусловлен различиями в химическом и фазовом составе покрытий, осажденных из нитратных и метансульфонатных электролитов, а именно в степени гидроксильирования поверхности. Поскольку в процессе выделения озона принимают участие прочносвязанные с поверхностью электрода кислородсодержащие частицы [1], то уменьшение их количества будет приводить к понижению выхода по току озона, что и наблюдается в случае покрытий, полученных из метансульфонатных электролитов.

Для выяснения влияния способа получения и состава анодных материалов на основе диоксида свинца на их электрокаталитическую активность по отношению к окислению органических веществ в качестве модельных ароматических соединений были выбраны 4-нитроанилин и 4-нитрофенол. Этот выбор обусловлен тем, что процессы электроокисления фенольных соеди-

нений на различных электродах хорошо изучены, поэтому основное внимание может быть сосредоточено только на выяснении роли анодного материала.

Так, в частности, электроокислению ароматических соединений посвящено значительное число публикаций, где в качестве анодных материалов использовали  $\text{IrO}_2$  и другие оксиды благородных металлов –  $\text{PbO}_2$  и  $\text{SnO}_2$  [8, 14, 20]. Выбор кислотности раствора для электролиза имеет большое значение, поскольку влияет на процессы диссоциации кислот и оснований, а также на отдельные стадии таких реакций. Анодное окисление фенолов, например, может протекать по двум маршрутам, в зависимости от рН системы [21–26]. Следует отметить, что большинство оксидных материалов являются химически и коррозионно-стойкими только в щелочных растворах, поэтому выбор анодов для кислых и нейтральных растворов ограничен оксидами благородных металлов, а также диоксидами свинца, олова и марганца. При этом необходимо отметить, что электрокаталитическая активность оксидов благородных металлов к прямому анодному окислению фенольных соединений низкая, тогда как диоксид свинца в этих процессах проявляет достаточно высокую активность [1, 26].

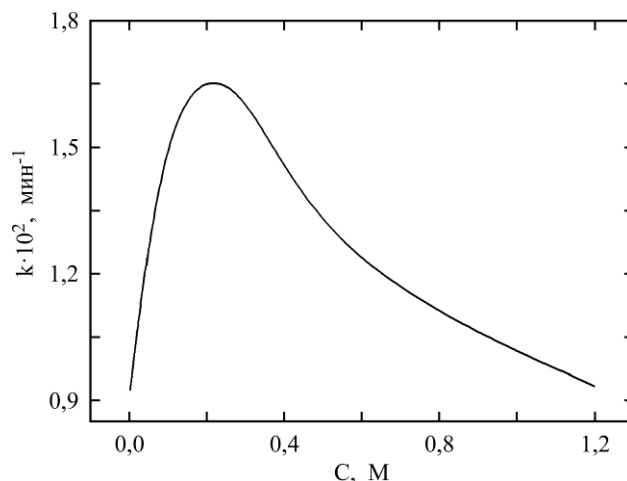
*Окисление п-нитроанилина.* Выбор п-нитроанилина в качестве модели был обусловлен возможностью проводить кинетические исследования по исходному веществу, так как его раствор окрашен. Для него выполняется закон Бугера-Ламберта-Бера, а график зависимости оптической плотности от концентрации представляет собой прямую линию, проходящую через начало координат ( $y = 0,1068x + 0,0864$ ;  $r = 0,998$ ).

Как отмечено в работе [27], общий механизм окисления органических соединений ароматической природы будет включать в себя окисление соединения до промежуточных продуктов хиноидной структуры, реакции раскрытия ароматического кольца и образования алифатических продуктов (в основном кислот), а в предельном идеальном случае – полную минерализацию до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Согласно литературным данным [28], при анодном окислении п-нитроанилина образуется довольно большое число промежуточных продуктов, к которым можно отнести бензохинон и малеиновую кислоту.

Как следует из данных высокоэффективной жидкостной хроматографии, 1,4-бензохинон является основным ароматическим промежуточным продуктом [8]. При длительном электролизе в растворе удастся обнаружить только алифатические кислоты.

Следует отметить, что электрокаталитическая активность диоксидносвинцовых анодов по отношению к окислению п-нитроанилина зависит от концентрации метансульфонат-ионов в электролите, из которого получают  $\text{PbO}_2$ . Зависимость имеет экстремальный характер с максимумом при концентрациях  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$  0,1–0,3 М. Как следует из полученных результатов, химический состав диоксида свинца при этом практически не изменяется. Однако в данном случае, как и в условиях выделения кислорода (рис. 1 и 2), значительную роль играют структурные факторы. Максимальная электрокаталитическая активность достигается при увеличении доли  $\alpha$ -фазы, с одной стороны, и расширении кристаллической зоны оксида – с другой, что ведет к увеличению количества прочносвязанных с поверхностью кислородсодержащих частиц, которые участвуют в электрохимическом окислении ароматических веществ [8].

Вместе с тем сравнение данных по перенапряжению РВК (рис. 1 и 2) и электроокислению п-нитроанилина (рис. 6) указывает на отсутствие прямой взаимосвязи между двумя процессами. Таким образом, утверждение о том, что увеличение перенапряжения выделения кислорода обязательно приведет к более эффективному использованию анодов по отношению к другим процессам с переносом кислорода, например выделения озона, электроокисления органических и неорганических веществ, не всегда соответствует действительности.



**Рис. 6.** Зависимость константы скорости окисления п-нитроанилина на диоксидносвинцовых анодах, осажденных из электролита 0,1 М  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  + 1,0 М  $\text{HNO}_3$  + X М  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$ .

Следует отметить, что процессы электроокисления п-нитроанилина на немодифицированном и модифицированных диоксидносвинцовых электродах протекают по сходному механизму, что дает возможность проводить корректное

сопоставление их электрокаталитической активности.

Согласно расчетам (табл. 2), основанным на кинетических исследованиях, константа скорости реакции деструкции п-нитроанилина зависит от состава электродного материала и изменяется в зависимости от природы и содержания ионных добавок в диоксиде свинца.

**Таблица 2.** Кинетические параметры электрохимического окисления п-нитроанилина ( $2 \cdot 10^{-4}$  М) на модифицированных PbO<sub>2</sub>-анодах

Анодный материал	Константа скорости гетерогенной реакции, $k \cdot 10^2, \text{мин}^{-1}$
PbO <sub>2</sub>	1,68
PbO <sub>2</sub> -1,81 масс.% Bi	2,76
PbO <sub>2</sub> -0,019 масс.% Ce	1,36
PbO <sub>2</sub> -1,81 масс.% Sn	1,38
PbO <sub>2</sub> -0,042 масс.% Ni; 0,043 масс.% F	1,66
PbO <sub>2</sub> -1,56 масс.% Sn; 0,04 масс.% F	1,38

Максимальный интерес для электрохимического разрушения органических веществ представляют модифицированные висмутом диоксидосвинцовые электроды, для которых константа скорости разрушения п-нитроанилина увеличивается в 1,6 раза по сравнению с показателями, полученными при использовании немодифицированных PbO<sub>2</sub>-электродов (рис. 6, табл. 2). В остальных случаях константы скоростей являются сопоставимыми.

Интересные результаты достигнуты для композиционных электродов на основе диоксида свинца, полученных из суспензионных метансульфонатных электролитов, содержащих в качестве дисперсной фазы наноразмерные частицы диоксида титана. Как следует из табл. 3, скорость разрушения п-нитроанилина возрастает с увеличением содержания TiO<sub>2</sub> в композите, возрастая в предельном случае до 1,8 раза по сравнению с лучшими показателями, полученными при использовании немодифицированных PbO<sub>2</sub>-электродов.

**Таблица 3.** Константа скорости реакции электрохимического разложения п-нитроанилина на различных PbO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> анодах

Электролит осаждения	Константа скорости гетерогенной реакции, $k \cdot 10^2, \text{мин}^{-1}$
0,1 М Pb(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 0,1 М CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H +	
+ 0,5 г/дм <sup>3</sup> TiO <sub>2</sub>	2,32
+ 1 г/дм <sup>3</sup> TiO <sub>2</sub>	2,33
+ 2 г/дм <sup>3</sup> TiO <sub>2</sub>	2,76
+ 5 г/дм <sup>3</sup> TiO <sub>2</sub>	3,02

Условия получения:  $i_a = 10 \text{ мА/см}^2$ , 30 мин,  $t = 25^\circ \text{С}$ ,  $S_{\text{эл-да}} = 3 \text{ см}^2$ .

Перемешивание суспензионного электролита в процессе получения композиционного материала (0,1 М Pb(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 0,1 М CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H + 5 г/дм<sup>3</sup> TiO<sub>2</sub> 30 мин, 10 мА/см<sup>2</sup>,  $T = 298 \text{ К}$ ), приводящее к дополнительному росту содержания TiO<sub>2</sub>, позволяет достигнуть большего значения константы скорости п-нитроанилина, которая составляет 3,56 мин<sup>-1</sup>, а снижение плотности тока осаждения до 5 мА/см<sup>2</sup> – 4,45 мин<sup>-1</sup>. В последнем случае полученная константа скорости в 2,4 раза превышает лучшее значение для PbO<sub>2</sub>-электродов без добавок.

Возрастание скорости окисления п-нитроанилина на композиционных анодах PbO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> обусловлено увеличением количества кислородсодержащих частиц с высокой прочностью связи, в том числе и за счет их генерации по фотохимическому механизму.

**Окисление п-нитрофенола.** Как известно, в кислой среде, где концентрация ионов водорода высокая, п-нитрофенол существует в ионной форме. Согласно хромофорной теории, при изменении pH происходит изменение молекулярной структуры п-нитрофенола за счет бензидно-хиноидной таутомерии. Кроме того, п-нитрофенолы склонны к ассоциации за счет образования водородных связей между гидроксильными и нитрогруппами.

В качестве продуктов электролиза с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии были обнаружены малеиновая кислота и стехиометрическое количество NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Основным ароматическим промежуточным продуктом в этом случае был 1,4-бензохинон, однако его концентрация была на один порядок выше, чем при окислении п-нитроанилина [8]. Последнее указывает на более эффективное разрушение ароматического цикла п-нитроанилина.

**Таблица 4.** Кинетические параметры электрохимического окисления п-нитрофенола ( $2 \cdot 10^{-4}$  М) на модифицированных PbO<sub>2</sub>-анодах

Анодный материал	Константа скорости гетерогенной реакции, $k \cdot 10^2, \text{мин}^{-1}$
PbO <sub>2</sub>	0,84
PbO <sub>2</sub> -1,81 масс.% Bi	0,88
PbO <sub>2</sub> -0,019 масс.% Ce	0,52
PbO <sub>2</sub> -1,87 масс.% Sn	0,54
PbO <sub>2</sub> -0,042 масс.% Ni; 0,043 масс.% F	0,82
PbO <sub>2</sub> -1,56 масс.% Sn; 0,04 масс.% F	0,52

Данные, приведенные в табл. 4, показывают, что константы скорости окисления п-нитрофенола на модифицированных диоксидосвинцовых электродах несколько ниже, чем

**Таблица 5.** Кинетические параметры (константа скорости реакции  $k$  и время полупревращения  $t_{1/2}$ ) электрохимического разрушения МТБЭ на различных  $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$  анодах

Материал электрода	$k$ , мин <sup>-1</sup>	$t_{1/2}$ , мин.
$\text{PbO}_2$	$5,5 \times 10^{-3}$	125
$\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$ (6 масс.%)	$7,0 \times 10^{-3}$	99
$\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$ (16 масс.%)	$1,0 \times 10^{-2}$	69
$\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$ (6 масс.%) при УФ- излучении	$1,2 \times 10^{-2}$	58
$\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$ (16 масс.%) при УФ- излучении	$1,2 \times 10^{-2}$	58

п-нитроанилина, но последовательность модифицирующих ионов в ряду электрокаталитической активности по отношению к окислению органических веществ сохранилась (см. табл. 4).

*Окисление метилл-трет-бутилового эфира.* Метилл-трет-бутиловый эфир (МТБЭ) является одной из наиболее распространенных добавок к моторным топливам. Несмотря на значительное снижение вредных газообразных выбросов в атмосферу за счет более полного сжигания топлива, из-за коррозии топливных емкостей не удается избежать накопления МТБЭ в грунтовых водах и водоемах [29]. Электрохимическая конверсия и разрушение токсичных органических веществ имеют ряд преимуществ по сравнению с классическими реагентными методами, важнейшие из которых – высокая эффективность, возможность контроля над протеканием реакции благодаря регулированию параметров электролиза, безреагентность и, следовательно, невысокая стоимость очистки. Процессы анодной конверсии органических соединений включают перенос атомов кислорода от молекул растворителя к продуктам окисления, так называемые реакции с переносом кислорода [1].

Следует отметить, что данные об электрохимическом окислении МТБЭ в литературе редко встречаются [30–32]. При проведении электролиза с использованием  $\text{PbO}_2$  анодов в растворе были обнаружены следующие основные продукты электроокисления МТБЭ (метод газовой хроматографии): трет-бутиловый спирт, ацетон и уксусная кислота,  $\text{CO}_2$  [33, 34]. Концентрация трет-бутилового спирта достигает максимума уже через 1 час, в то время как содержание ацетона и уксусной кислоты ( $5,5 \cdot 10^{-3}$  М) становится максимальным через 3 часа электролиза. Через 6 часов электролиза в растворе обнаружена только уксусная кислота в концентрации  $2,0 \cdot 10^{-3}$  М. Согласно расчетам, выполненным на основании кинетических кривых, электрохимическое окисление МТБЭ является реакцией псевдопервого порядка, основные кинетические параметры которой представлены в табл. 5.

Увеличение содержания  $\text{TiO}_2$  в композите ведет к возрастанию скорости разрушения МТБЭ почти в два раза с уменьшением времени полупревращения со 125 до 69 мин (табл. 5). Более

высокая электрокаталитическая активность композиционных  $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$ -анодов, вероятно, обусловлена большим количеством прочносвязанных (инертных) форм хемосорбированного кислорода на поверхности электрода. Другим интересным эффектом является увеличение скорости электроокисления МТБЭ при воздействии УФ-излучения (табл. 5). В случае композита, содержащего 6 масс.%  $\text{TiO}_2$ , константа скорости реакции увеличивается почти в два раза, а время полупревращения снижается с 99 до 58 мин. Наблюдаемый эффект обусловлен дополнительным образованием гидроксил-радикалов при реализации фотокаталитического процесса [33]. Таким образом, по своей электро- и фотоэлектрокаталитической активности композиционные материалы  $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$  существенно превосходят традиционные диоксидносвинцовые аноды и могут быть рекомендованы в качестве эффективных электродов для процессов электрохимического разрушения МТБЭ.

## ВЫВОДЫ

Выделение кислорода на материалах на основе диоксида свинца может быть удовлетворительно описано в рамках механизма, предложенного Павловым с сотрудниками, по которому лимитирующей стадией является перенос второго электрона (электрохимическая десорбция). Состав электролита осаждения оказывает значительное влияние на перенапряжение РВК на материалах на основе диоксида свинца. Экстремальная зависимость перенапряжения РВК от содержания метансульфонат-ионов в электролите для получения  $\text{PbO}_2$  обусловлена изменением фазового состава и степени кристалличности диоксида свинца, приводящих, в свою очередь, к изменению соотношения инертных и лабильных форм кислородсодержащих частиц. Введение в материалы на основе диоксида свинца ионных добавок по местам катионных вакансий или частиц оксидов вентильных металлов, как правило, приводит к увеличению перенапряжения РВК за счет роста количества прочносвязанных кислородсодержащих частиц на поверхности электрода.

Скорость окисления органических веществ на исследуемых анодных материалах пропорциональна количеству активных форм кислорода в приэлектродной зоне (ОН-радикалов), образуя-



щихся в процессе электролиза в виде интермедиатов окисления воды и участвующих в последующих гомогенных химических реакциях с органическими субстратами в растворе электролита. В связи с этим целесообразным является использование анодногенерируемых гидроксил-радикалов в качестве оценочного параметра при прогнозировании электрокаталитических свойств материалов по отношению к окислению органических соединений.

Композиционные материалы на основе диоксида свинца, содержащие в своем составе наночастицы диоксида титана, обладают максимальной активностью по отношению к окислительной деструкции органических веществ разного типа благодаря увеличению количества прочносвязанных с поверхностью электрода кислородсодержащих частиц, а также параллельному протеканию фотокаталитических процессов на TiO<sub>2</sub>-центрах, что обеспечивает дополнительное количество кислородсодержащих окислителей радикальной и перекисной природы.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Trassatti S., Lodi G. *Electrodes of conductive metallic oxide. Part B*. Amsterdam, Oxford, New York, 1981. P. 521–626.
- Gong M., Dai H. *Nano Research*. 2015, **8**, 23–39.
- Hao X., Wuqi G., Wu J., Feng J., Honghui Y., Wei Y. *RSC Adv*. 2016, **6**, 7610–7617.
- Shmychkova O., Luk'yanenko T., Velichenko A., Meda L. et al. *Electrochim Acta*. 2013, **111**, 332–338.
- Shmychkova O., Luk'yanenko T., Velichenko A., Amadelli R. *J. Electroanal Chem*. 2013, **706**, 86–92.
- Shmychkova O., Luk'yanenko T., Amadelli R., Velichenko A. *J. Electroanal Chem*. 2014, **717-718**, 196–201.
- Velichenko A.B., Knysh V.A., Luk'yanenko T.V., Danilov F.I. et al. *Prot Met Phys Chem+*. 2009, **45**, 327–332.
- Shmychkova O., Luk'yanenko T., Yakubenko A., Amadelli R. et al. *Appl Catal B*. 2015, **162**, 346–351.
- Pavlov D., Monahov B. *J Electrochem Soc*. 1998, **145**, 70–77.
- Monahov B., Pavlov D., Petrov D. *J Power Sources*. 2000, **85**, 59–62.
- Pavlov D., Monahov B. *J Electrochem Soc*. 1996, **143**, 3616–3629.
- Vargas R., Borrás C., Mostany J., Scharifker B.R. *Bol Acad Cien Fis Mat Nat*. 2011, **71**, 37–56.
- Low C.T.J., Pletcher D., Walsh F.C. *Electrochem Commun*. 2009, **11**, 1301–1304.
- Liu Y., Liu H. *Electrochim Acta*. 2008, **53**, 5077–5476.
- Li X., Pletcher D., Walsh F.C. *Chem Soc Rev*. 2011, **40**, 3879–3894.
- Electrochemistry for the environment*. Eds. C. Comninellis, G. Chen. New York: Springer, 2010. 563 p.
- Panizza M., Cerisola G. *Chem Rev*. 2009, **109**, 6541–6569.
- Babak A.A., Amadelli R., De Battisti A., Fateev V.N. *Electrochim Acta*. 1994, **39**, 1597–1602.
- Babak A.A., Fateev V.N., Amadelli R., Potapova G.F. *Russ J Electrochem*. 1994, **30**, 739–741.
- Chaplin B.P. *Environ Sci-Proc Imp*. 2014, **16**, 1182–1203.
- Kim J., Korshin G.V., Velichenko A.B. *Water Res*. 2005, **39**, 2527–2534.
- Cao J., Zhao H., Cao F., Zhang J., Cao C. *Electrochim Acta*. 2009, **54**, 2595–2602.
- Quiroz M.A., Reyna S., Martinez-Huitle C.A., Ferro S. et al. *Appl Catal B-Environ*. 2005, **59**, 259–266.
- Feng Y.J., Li X.Y. *Water Res*. 2003, **37**, 2399–2407.
- Iniesta J., Gonzalez-Garsia J., Exposito E., Montiel Aldaz A. *Water Res*. 2001, **35**, 3291–3300.
- Kawagoe K.T., Johnson D.C. *J Electrochem Soc*. 1994, **141**, 3404–3409.
- Borrás C., Laredo T., Mostany J., Scharifker B.R. *Electrochim Acta*. 2004, **49**, 641–648.
- Widera J., Cox J.A. *Electrochem Commun*. 2002, **4**, 118–122.
- Mitani M.M., Keller A.A., Golden S.J., Hatfield R. *Appl Catal B-Environ*. 2001, **34**, 87–95.
- Bergendahl J.A., Thies T.P. *Water Res*. 2004, **38**, 327–334.
- Johnson D.C., Feng J., Houk L.L. *Electrochim Acta*. 2000, **46**, 323–330.
- Amadelli R., Samiolo L., De Battisti A., Velichenko A.B. *J. Electrochem. Soc*. 2011, **158**, P87–P92.
- Graham J.L., Striebich R.C., Patterson C.L., Krishnan E.R. et al. *Chemosphere*. 2004, **54**, 1011–1016.
- Kang J.W., Hoffmann M.R. *Environ Sci Technol*. 1998, **32**, 3194–3199.

Поступила 22.06.16

После доработки 13.07.16

#### Summary

The determination of the electrocatalytic activity and selectivity of electrodes with respect to the target process is considered to be of interest both, in the theoretical aspect, for the development of electrocatalysis theory and in application for efficient electrocatalysts, which can be used in electrochemical systems for wastewater treatment. The purpose of the given work was to identify the relationship between the chemical and phase composition of materials based on lead dioxide, their physical-chemical properties and electrocatalytic activity. The major research methods were: quasi-stationary polarization and impedance spectroscopy; photocolometry, fluorescent and spectrophotometry in the UV and visible regions, atomic absorption spectroscopy, high performance liquid chromatography (analysis of the solutions). It was shown that the modification of lead dioxide by ionic additives results in significant changes in the electrocatalytic activity of the system in respect to the oxygen evolution reaction and electrochemical oxidation reactions of organic compounds. It was found that at low polarizations the oxygen evolution reaction is limited by the electrochemical desorption step (the second electron transfer) and its overpotential at PbO<sub>2</sub>-modified electrodes increases in the order that coincides with the dependence, in which the number of oxygen-containing particles is strongly bounded with the electrode surface. It was found that the rate of organic substances oxidation on the anode materials involved is directly proportional to the amount of oxygen-containing radicals formed on the electrode during the water oxidation.

*Keywords:* lead dioxide, methanesulfonate electrolyte, oxygen evolution, ozone generation, oxidation of organic compounds.