ХИМИЯ

Салех М. Мокбель, Е.Н. Колосов, И.И. Михаленко

Электрохимическое окисление 4- и 2,4-хлорфенолов на анодах SnO₂, IrO₂ / Ti

В работе исследована активность электродов SnO₂/ Ti и IrO₂/ Ti в потенцио-динамическом и гальваностатическом анодном окислении 4-хлорфенола (4XФ) и 2,4-дихлорфенола (2,4ДХФ) в кислом и в щелочном фоновом растворе. Установлено, что формальный кинетический порядок превращения 4ХФ и 2,4ДХФ различный — первый у 4ХФ и меньше первого у 2,4ДХФ. Дробный порядок $n = \frac{1}{2}$ объяснен адсорбцией и участием в реакции димеров. Константы скорости окисления на металлоксидных анодах больше, чем на аноде Pt/Ti. Электролиз 2,4ДХФ в кислой среде, контролируемый по УФ спектрам, протекает первые 4 часа по псевдонулевому порядку с одинаковой скоростью для IrO₂/Ti и SnO₂/Ti. При длительности 5–8 ч. активность IrO₂/Ti была в два раза выше активности SnO₂/Ti. Анализ электрокатализаторов методом РФЭС показал, что после электролиза на поверхности IrO₂/Ti и SnO₂/Ti содержание серы в 10 раз ниже по сравнению с Pt/Ti.

Ключевые слова: хлорфенолы; анодное окисление; титановая фольга; оксиды олова и иридия; платина.

хоранических ароматические соединения, входящие в состав пестицидов, относятся к группе наиболее токсичных органических загрязнителей водной среды. Для них характерна медленная биологическая деградация, что способствует накоплению этих веществ в почве. Альтернативой микробиологическим технологиям и простым химическим воздействиям с целью нейтрализации хлорфенолов является недорогой и экологически чистый метод электрохимического окисления [13]. Набор материалов для электрокатализаторов анодного окисления органических веществ большой. Традиционными являются платиносодержащие аноды [8], но разработка активных и стабильных электрокатализаторов «без платины» не прекращается. Хорошие характеристики показывают оксиды, нанесенные на металлическую подложку [3–7]. Данная работа является продолжением наших исследований электрохимической активности катализаторов с Ті-подложкой в окислении хлорфенолов [3; 4].

При анодном окислении важную роль играют гидроксил радикалы 'OH [10], образующиеся на анодах с высоким перенапряжением кислорода H₂O = = 'OH + H⁺ + e⁻. Они являются сильными окислителями и реагируют с органическими соединениями, вызывая реакции дегидрирования и/или гидратации.

Под воздействием 'ОН и ионов ОН⁻ в кислой среде при электроокислении фенола быстро образуются гидрохинон, бензохинон и, более медленно, карбоновые кислоты (щавелевая, малеиновая, фумаровая) вследствие разрушения бензольного кольца.

Цель работы — методом циклической вольтамперометрии исследовать активность электрокатализаторов SnO₂ / Ti и IrO₂ / Ti в окислении монохлорфенола и дихлорфенола на основании концентрационных и температурных зависимостей тока окисления в фоновом растворе кислоты и щелочи, а также кинетику электролиза в гальваностатическом режиме, а результаты сопоставить с данными, полученными для Pt / Ti-анода в тех же условиях.

Методика эксперимента

Гладкая Ті-фольга (99,9 %) толщиной 0,1 мм с видимой поверхностью 2 см² (две стороны) служила подложкой. За основу методики нанесения оксидов на титановую фольгу были выбраны условия и процедуры, использованные в работах [7; 10]. Перед нанесением оксидной фазы её выдерживали в ацетоне и обрабатывали кипящим 15-процентным раствором щавелевой кислоты.

SnO₂/Ti. Титановую фольгу обрабатывали раствором хлорида олова (0,05 г SnCl₂ в 50 мл этанола), высушивали на воздухе в течение 20 мин. при 20 °C, выдерживали на воздухе 15 мин. при 200 °C. Эту процедуру повторили десять раз, затем образец отжигался 1,5 часа в муфельной печи при 500 °C.

IrO₂/**Ti.** Предварительно фольгу титана выдерживали в водном 0,0025 M растворе хлорида иридия (0,5 г IrCl₃ · $6H_2O$ в 670 мл деионизированной воды, pH 1,8). Затем в этот раствор при постоянном перемешивании в течение 6 часов в автоматическом режиме добавляли каждые 3 мин. по 0,01 мл раствора 0,01 M LiOH до достижения pH 12 и молярного соотношения [LiOH] / [IrCl₃] = 3. В этом растворе обрабатывали Ti-фольгу, затем её сушили на воздухе 20 мин. при 20 °C и 15 мин. выдерживали в печи при 200 °C. Процедуру повторяли десять раз, после чего образец отжигался 1,5 часа при 500 °C.

Образец Pt / Ті был получен электроосаждением платины на Ті-фольгу из раствора $K_2[Pt(NO_3)_4]$ при следующих условиях: длительность платинирования — 3 часа, ток — 40 мА, потенциал — 2,2 В, коэффициент шероховатости поверхности Pt / Ті анода (отношение истинной поверхности к видимой), рассчитанный по площади пика водорода *I*–*E* кривых, равен *F* = 35. Содержание платины составляло 15 % от массы титана, что была определено методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии (спектрометр Clever-31).

Потенциодинамические измерения с регистрацией I-E зависимостей в интервале потенциалов от -0,1 до +2,5 В проводили в трехэлектродной ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами, в которой электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод, вторым электродом была платиновая сетка (4 см²), а рабочим электродом SnO₂/ Ti, IrO₂/ Ti или Pt / Ti. I-E кривые регистрировали для фонового раствора (0,5 М H_2SO_4 или 1 М NaOH), а затем для тех же растворов, содержащих 2,4-дихлорфенол и 4-хлорфенол, в условиях барботирования раствора гелием. В первой серии опытов варьировали начальную концентрацию хлорорганического вещества при комнатной температуре (25 °C), во вгорой серии при постоянной концентрации хлорфенола в реакционном растворе ($C_0 = 0,03$ мМ) варьировали температуру в интервале 20–43 °C. Скорость развертки потенциала во всех опытах выбрана V = 100 мВ/с на основании определения зависимости тока в пике окисления I_{ox} от V в интервале значений V от 30 до 100 мВ. Линейность между I_{ox} и квадратным корнем V, соответствующая диффузионной модели метода ЦВА, отсутствует при V > 60 мВ/с, что указывает на переход реакции из диффузионной в кинетическую область. В полулогариф-мических координатах $lnI_{ox} - V^{1/2}$ были получены линейные зависимости для всех электродов и фоновых растворов, подтверждающие основной вклад гетерогенно-каталитических процессов в окислении изученных веществ при скоростях развертки потенциала выше 60 мВ/с.

Гальваностатический режим. Длительный электролиз проводили с кислым раствором 2,4 ДХФ ($C_0 = 0,03$ мМ) при комнатной температуре (ток — 26 мА, потенциал — 2,9 В). Для контроля за изменением состава реакционной смеси применяли УФ-спектроскопию. По ходу электролиза отбирали по 0,5 мл реакционной смеси, разбавляли её 4,5 мл фонового раствора и регистрировали спектры поглощения на спектрофотометре СК-101. В конце электролиза методом рентгенофото-электронной спектроскопии исследовали элементный состав поверхностного слоя анодов с использованием спектрометра Kratos Axis Ultra DLD (излучение AlKa с нейтрализатором, энергия пропускания — 160 эВ для записи обзорного спектра и 40 эВ для записи спектра высокого разрешения).

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 представлены типичные потенциодинамические кривые.

Видно, что окисление 2,4 ДХФ (*a*, *б*) на обоих анодах начинается при потенциалах выше 1,4 В с пиком тока окисления I_{ox} при 2,4 В, значение которого возрастает при повышении концентрации вещества или температуры. В щелочной среде потенциалы окисления сдвигаются в сторону меньших значений. Сравнение активности анодов проводили по току максимального тика окисления $I_{ox\ m}$ за вычетом тока фона $I_{ox\ \phioh}$ при данном потенциале. Значение разности $I_{ox\ m} = I_{ox\ m} - I_{ox\ \phioh}$ является скоростью анодного гетерогенно-каталитического окисления вещества.

Влияние концентрации. Зависимости тока окисления от начальной концентрации 4 ХФ (см. рис. 2 *a*) были линейными для всех катализаторов.

Тангенс угла наклона прямых линий $I_{ox} = f(C_0)$ — это значение эффективной константы скорости реакции первого порядка для сложного гетерогенного процесса электроокисления. Значения K_1 приведены в таблице 1. Видно, что у образцов SnO₂ / Ті и IrO₂ / Ті они выше в 1,5 раза по сравнению с платинированным анодом. У всех катализаторов константы K_1 в кислой среде на 15–20 % больше, чем в щелочной.



Рис. 1. *I*−*E* зависимости окисления 2,4-дихлорфенола в кислом растворе на аноде SnO₂ / Ti (*a*) и аноде IrO₂ / Ti (*б*) и окисления 4-дихлорфенола в щелочном растворе на SnO₂ / Ti (*b*) при возрастающих концентрациях вещества (линии 2–7 на рис. *a*, *б*, *b*), *c* — окисление 4-хлорфенола на IrO₂ / Ti в растворе щелочи при разных температурах и C₀ = 0,03 мМ. Черные линии (1) — фоновый раствор, комнатная температура

В случае 2,4-дихлорфенола зависимости $I_{ox} = f(C_0)$ нелинейные (см. рис. 2 б), формальный кинетический порядок меньше единицы и они хорошо спрямляются в координатах $I_{ox} - \sqrt{C_0}$ (см. рис. 2 в). Дробный кинетический порядок $n = \frac{1}{2}$ указывает на то, что механизм электрокаталитической реакции осложнен стадией адсорбции, в которой, возможно, участвуют ассоциированные формы вещества. Образование димеров у хлорсодержащих фенолов возможно. На это указывают литературные данные [14] и результаты квантово-химических расчетов, выполненных с помощью программы *Нурег Chem* 8.0 [14]. У 2,4ДХФ в ассоциате образуется также связь H – Cl (см. рис. 2 г), которой нет у монохлорфенолов. Значения констант скорости электроокисления с порядком $n = \frac{1}{2}$ также



Рис. 2. Концентрационные зависимости тока окисления 4-хлорфенола и 2,4-дихлорфенола:

```
а, б — зависимости скорости (тока) окисления от начальной концентрации вещества;

в — спрямление зависимостей I_{\alpha} - C для 2,4-дихлорфенола согласно порядку n = \frac{1}{2};

г — модель димера 2,4-дихлорфенола [14]
```

приводятся в таблице 1. Как и в случае констант K_1 для 4-хлорфенола, константы $K_{1/2}$ для 2,4-дихлорфенола выше в 1,5–2 раза у анодов SnO₂/Ti и IrO₂/Ti по сравнению с платинированным титаном.

Скорость электроокисления зависит от состава катализатора, природы окисляемого вещества и среды. На гистограммах рисунка 3 мы сравнили значения тока окисления при комнатной температуре и высокой концентрации вещества (*a*), а также при температуре выше комнатной (40 °C) и низкой концентрации вещества (*б*). Видно, что скорость окисления 2,4-дихлорфенола, как правило, ниже по сравнению с 4-хлорфенолом, аноды SnO₂ / Ті и IrO₂ / Ті более активны, чем Pt / Ті-анод. Наибольший двухкратный рост скорости окисления по сравнению с платинированным титаном показывает анод IrO₂ / Ті в кислой среде.

Таблица 1

Формальный кинетический порядок и константы скорости электроокисления 4-хлорфенола и 2,4-дихлорфенола на Ті-анодах в кислой (1) и щелочной (2) среде, Размерность констант — *K*₁ [A · (л/моль)], K₁₂ [A · (л/моль)^{1/2}]

	-		1 -	1/2 - 1/2 -				
Вещество	Анод	Pt / Ti		SnO, / Ti		IrO,/Ti		
	Среда	1	2	1	2	1	2	
4 XΦ	п	1	1	1	1	1	1	
	<i>K</i> ₁	34	29	52	41	55	46	
	R^{2}	0,98	0,98	0,98	0,99	0,99	0,99	
2,4 ДХФ	п	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	
	K ₁₄	0,245	0,275	0,605	0,357	0,292	0,514	
	R^{2}	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	



Рис. 3. Сравнение активности металлооксидных катализаторов с Pt / Ti-анодом по данным концентрационных зависимостей при $C_0 = 0,143$ мM и 25 °C (*a*) и температурных зависимостей при $C_0 = 0,03$ мM и 40 °C (δ)

Влияние температуры на ток пика окисления I_{ox} в случае 2,4-дихлорфенола демонстрирует рисунок 4 *а*. Активность анодов в щелочной среде выше, чем в кислой. Аналогичный результат был получен и для 4-хлорфенола на SnO₂ / Ti, но у образца IrO₂/Ti заметного влияния среды на активность катализатора не наблюдалось.

Зависимости $I_{ox} - T$ близки к линейной форме с регрессионными коэффициентами R^2 выше 0,98, поэтому рассчитывались температурные коэффициенты $\beta = \frac{\Delta I_{ox}}{\Delta T}$ (см. табл. 2). Для 4-хлорфенола они не зависят от среды и материала анода и составляют $\beta = 0,12 \div 0,16$. Наибольшее значение β у системы $IrO_2/Ti - 2,4$ ДХФ в щелочном фоновом растворе. Изменение химического состава поверхности Ті-анода играет ключевую роль, поскольку от него зависит энергетика адсорбции хлорорганического вещества и процесса его электроокисления. На рисунке 4 δ для примера показаны две аррениусовские зависимости. В узком интервале температур зависимости $\ln I_{ox} - \frac{1}{T}$ не всегда имеют высокое значение R^2 , но сравнение экспериментальной энергии активации электрохимического окисления вещества E_a представляется целесообразным (табл. 2), учитывая разную форму субстратов, влияющую на прочность связи молекул хлорфенолов с поверхностью.



Рис. 4. *а* — температурные зависимости тока окисления 2,4-дихлорфенола, *б* — пример аррениусовских зависимостей

Таблица 2

Температурный коэффициент β (мА/град) и значения кажущейся энергии активации E_a (кДж/моль) электроокисления 4-хлорфенола и 2,4-дихлорфенола на платинированном и оксидных титановых анодах в кислой (1) и щелочной (2) среде

Вещество	Образец	Pt /Ti		SnO ₂ /Ti		IrO ₂ /Ti	
	Среда	1	2	1	2	1	2
4 XΦ	0	0,15	0,08	0,12	0,14	0,15	0,16
2,4 ДХФ	р	0,032	0,034	0,075	0.067	0,13	0,21
4 XΦ	E_{a}	28	24	25	12	29	29
	$\ln \tilde{I}_0$	12,5	10,3	11,0	6,5	12,8	12,7
	R^2	0,97	0,97	0,96	0,95	0,96	0,99
2,4 ДХФ	E	18	15	16	9	31	28
	$\ln \tilde{I}_0$	7,3	6,6	7,5	5,2	13,7	13,0
	R^2	0,99	0,99	0,97	0,92	0,96	0,98

С наименьшим значением $E_a = 9 - 12$ кДж/моль протекает окисление обоих веществ в щелочной среде на аноде SnO₂ / Ti. Увеличенные в ~3 раза значения $E_a \sim 30$ кДж/моль были получены для IrO₂ / Ti, и они не зависят от вещества и среды. Более высокая активность оксидных анодов связана не только со снижением E_a (анод SnO₂ / Ti), но и с увеличенной рабочей поверхностью электрода. На это указывает значение логарифма предфактора (ln I_{ax}), которое в случае системы 2,4 ДХФ – IrO₂ / Ti увеличивается в два раза. Кроме того, после платинирования образца IrO₂ / Ti коэффициент шероховатости Pt / IrO₂ / Ti стал равен F = 76, т. е. в два раза больше, чем у образца Pt / Ti с F = 35, полученного в тех же условиях осаждения Pt.

Электролиз. На рисунке 5 показаны спектры поглощения водного раствора 2,4-дихлорфенола в кислой среде с анодом IrO₂ / Ті, изменяющиеся по ходу электролиза.



Рис. 5. *а* — УФ-спектры поглощения 2,4-дихлорфенола в растворе H₂SO₄ до электролиза (черная линия) и после электролиза различной длительности с анодом IrO₂ / Ti; *б* — изменение степени превращения 2,4ДХФ в ходе электролиза

Аналогичный спектр получен для SnO₂ / Ti. В исходном спектре (до электролиза — это черная линия) имеются две полосы поглощения /п.п./ молекулярной формы XФ — 200–210 нм (I) и 280 нм (II), а также плечо в области 230 нм, принадлежащее анионной форме вещества. Длинноволновая полоса (280 нм) связана с электронным переходом из основного состояния S_0 в $S_2(\pi\sigma^*)$, частично локализованного на связи C–Cl [17]. Амплитуды (A) полос I и II уменьшаются, а амплитуда п.п. ~255 нм (III), принадлежащая бензохинону, увеличивается во времени. Смещение пика I в коротковолновую область указывает на присутствие гидрохинона, из которого образуется бензохинон. В условиях электрокатализа мы не наблюдаем поглощения при $\lambda \ge 290$ нм, которое связано с образованием интермедиатов XФ с гидрохиноном и бензохиноном, как в случае фотоокисления на TiO₂ катализаторах [11].

На рисунке 5 б представлены временные зависимости степени превращения $\alpha = [A_0 - A] / A_0$, где A_0 и A — амплитуды до и в процессе электролиза соответственно. Видно, что для образца SnO₂ / Ті зависимость α , рассчитанная по коротковолновому максимуму, линейно увеличивается по времени, что соответствует псевдонулевому порядку с высоким коэффициентом линейной регрессии $R^2 = 0,99$. Наклон прямой равен скорости и эффективной константе скорости окисления $K_{a\phi\phi}$ (табл. 3). Зависимость степени превращения от длительности электролиза с анодом IrO₂ / Ті имеет два линейных участка — начальный совпадает с линией анода SnO₂ / Ті, но после 4 часов активность IrO₂ / Ті больше — значение $K_{a\phi\phi}$. возрастает в два раза (табл. 3), что может быть связано с изменением в ходе электролиза состояния иридия, например, его восстановления IrO₂ — Ir⁺³ — Ir⁰.

```
Таблица 3
```

Образец	SnO ₂ / Ti	IrO ₂ / Ti							
λ, нм при <i>t</i> = 0, (пик)	210 (I)	210 (I)	210 (I)	280 (II)	280 (II)				
Интервал времени, ч.	1-7	1-4	5-8	4-8	1-8				
Формальный порядок	0	0	0	0	1				
$K_{_{ m p}\phi\phi},$ ч $^{-1}$	0,043	0,036	0,077	0,074	0,12				

Константы скорости электролиза 2,4-дихлорфенола (кислая среда, 25 °C)

Расчет α по длинноволновому максимуму на интервале 5–8 часов дает то же значение $K_{_{3\phi\phi}}$ (n = 0) для IrO_2 / Ті. Но начальный участок нелинейный, кинетика электролиза соответствует первому порядку, который удовлетворительно описывает и всю временную зависимость; она хорошо спрямляется в координатах ln α — *время*. Значит, на определение порядка *n* влияет специфичность полосы поглощения.

Содержание элементов в поверхностном слое образцов и зарядовое состояние олова и иридия в конце электролиза в кислой среде было проанализировано методом РФЭС (табл. 4, рис. 6). Установлено присутствие титана на поверхности обоих образцов, то есть сплошное покрытие Ti-фольги слоем оксида отсутствует. В случае SnO_2 / Ti атомное отношение Ti / Sn = 10. В большом количестве присутствует углерод. Содержание серы невелико, 0,3–0,4 ат. %, а у Pt / Ti оно в 10 раз больше.

Таблица 4

Концентрации элементов на поверхности по данным обзорных спектров

Образец	Элемент и его атомный %								
	0	С	Ν	Cl	S	Si	Ti	Sn	Ir и Pt
SnO ₂ /Ti	30,4	55,6	6,2	0,7	0,4	1,1	3,0	2,6	-
IrO ₂ /Ti	20,6	66,9	3,4	6,0	0,3	1,0	1,6	-	0,02
Pt / Ti	27,6	56,9	7,7	1,6	3,1	0,2	0,2	_	2,5



Рис. 6. Рентгенофотоэлектронные спектры высокого разрешения линий олова (Sn3d-электронов) анода SnO₂ / Ti (*a*), иридия и титана (Ti3s и Ir4f) анода IrO₂ / Ti (*б*) и платины Pt4f анода Pt / Ti (*в*). Атомное отношение O / Ti равно 30/3 = 10 (SnO₂/Ti) и 20,6 / 1,6 = 13 (IrO₂ / Ti)

У IrO_2/Ti содержание хлора в 10 раз больше, чем у SnO_2/Ti , поэтому из-за высокого содержания углерода и хлора не удается получить хороший сигнал иридия. Кроме того, линии Ti3s-электронов и Ir4f-электронов накладываются. Значения энергии связи 495,6 и 487,2 эВ линий олова $3d_{3/2}$ и $3d_{5/2}$ совпадают со справочными данными SnO_2 [12]. Спектр Sn LMM также соответствует оксиду олова (IV). На рисунке 6 δ приведен РФЭ-спектр области, где располагаются линии Ti3s (самая интенсивная) и Ir4f с разложением на компоненты. Энергия связи Ir4f_{7/2} (62,4 эВ) соответствует как оксиду IrO₂, так хлориду IrCl₃. Здесь же приведен РФЭ спектр платины (рис. 6 ϵ), которая в основном присутствует в виде Pt⁺² (70 % атомов) с энергиями связи 73,1 и 76,4 эВ линий Pt4f_{7/2} (1) и Pt4f_{5/2} (2). Имеются также Pt⁺⁴ (20 %) с энергиями 74,6 (1) и 77,9 (2) эВ и восстановленная форма Pt° (10 %) с энергиями 71,0 (1) и 74,3 (2) эВ.

Таким образом, аноды SnO₂ / Ti и IrO₂ / Ti по активности в реакции окисления 4-хлорфенола и 2,4-дихлорфенола превосходят платинированный Ti-анод. Данные циклической вольтамперометрии показывают нелинейные концентрационные зависимости скорости окисления 2,4-дихлорфенола с порядком ¹/₂, что предполагает

70

участие в электрохимическом превращении ассоциированных молекул (димеров). Сопоставлены константы скорости и энергии активации E_a электроокисления веществ на аноде с платиной и с оксидами. Наиболее низкие значения E_a были получены в щелочной среде с образцом SnO₂ / Ti (9–12 кДж/моль), тогда как у IrO₂ / Ti они составляют 28–31 кДж/моль. После электролиза в поверхностном слое SnO₂ / Ti и IrO₂ / Ti присутствует титан и в 10 раз меньше серы по сравнению с Pt / Ti.

Литература

1. Желовицкая А.В., Ермолаева Е.А., Дресвянников А.Ф. Окисление органических соединений с помощью гидроксид-радикала, генерируемого в растворах химическим и электрохимическим методами // Вестник Казанского технолог. унив. 2008. № 6. С. 209.

2. Заев Д.А., Михаленко И.И. Квантово-химический анализ димеризации хлорфенолов // Успехи синтеза и комплексообразования: тезисы докладов I Всероссийской молодежной школы-конференции (Москва, 25–28 апреля 2016 г.). М.: Изд-во РУДН, 2016. С. 294.

3. *Салех М. Мокбель, Колосов Е.Н., Михаленко И.И.* Окисление фенола и хлорфенолов на платинированных титановых анодах в кислой среде // Журнал физической химии. 2016. Т. 90. № 6. С. 960–963.

4. Салех М. Мокбель, Колосов Е.Н., Михаленко И.И. Электрокаталитическое окисление 4-хлорфенола на титане, модифицированном оксидом иридия // Материалы I Всерос. научно-практ. конф. (г. Иркутск, 28–29 апреля 2015 г.). Иркутск: Изд-во ИТНИТУ, 2015. С. 3–5.

5. *Bestaoui N., Prouzet E.* Chimie Douce Route to Pure Iridium Oxide // J. Chem. Mater. 1997. V. 9. P. 1036.

6. *Chatzisymeona E., Fierrob S., Karafyllis I., Mantzavinosa D., Kalogerakisa N.* Katsaounisa Anodic oxidation of phenol on Ti / IrO₂ electrode: Experimental studies // Catalysis Today. 2010. V. 151. P. 185.

7. *Cruz J.C., Baglio V., Siracusano S., Ornelas R., Ortiz-Frade L., Arriaga L.G.*, et al. Nanosized IrO₂ electrocatalysts for oxygen evolution reaction in an SPE electrolyzer // J. Nanopart Res. 2011. V.13. P.1639.

8. *Ezerskis Z., Zusus. Z.* Oxidation of chlorophenols on Pt electrode in alkaline solution studied by cyclic voltammetry, galvanostatic electrolysis, and gas chromatography-mass spectrometry // Pure Appl. Chem. 2001. V. 73. nº12. P. 1829.

9. *Fierro S., Kapałka A., Comninellis C.* Electrochemical comparison between IrO_2 prepared by thermal treatment of iridium metal and IrO_2 prepared by thermal decomposition of H₂IrCl₆ solution // Electrochemistry Commun. 2010. V. 12. P. 172.

10. Haiqing Xu, Aiping Li and Xiaochun Cheng Electrochemical Performance of Doped SnO_2 Coating on Ti Base as Electrooxidation Anode // Int. J. Electrochem. Sci. 2011. V. 6. C. 5114.

11. Kais Elghniji, Olfa Hentati, Najwa Mlaik, Ayman Mahfoudh, Mohamed Ksibi Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol under P-modified TiO_2/UV system // Journal of Environmental Sciences. 2012. V. 24 (3). P. 479.

12. Kövér L., Kovács Z., Sanjinés R., Moretti G., Cserny I., Margaritondo G., Pálinkás J., Adachi H. Electronic structure of tin oxides: High-resolution study of XPS and Auger spectra // Surface and Interface Analysis. 1995. V. 23. № 7–8. P. 461. 13. *Janseen L.J.J., Koene L.* The role of electrochemistry and electrochemical technology in environmental protection // Chemical Engineering Journal. 2002. V. 85. P. 137.

14. Passivirta J., Lahtiperä M., Leskijärvi T. Experiences of structure analyses of chlorophenol dimmers and trimers found in different samples // Pergamon Series of Environmental Sciences. (2013. V.5. P.191.

15. *Panic V.V., Dekanski A.B.* Oxidation of phenol on RuO₂ – TiO₂ / Ti anodes // J. Solid State Electrochemistry. 2005. V. 9. P.43.

16. Sirers I., Brillas E.G., Cerisola P.M. Comparative depollution of mecoprop aqueous solutions by electrochemical incineration using BDD and PbO_2 as high oxidation power anodes // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2008. V. 613. P.151.

17. Svetlichnyi V.A., Chaikovskaya O.N., Bazyl' O.K. Photolysis of phenol and parachlorophenol by UV laser excitation // High Energy Chem. 2001. V. 35 (4). P. 258.

Literatura

1. Zheloviczkaya A.V., Ermolaeva E.A., Dresvyannikov A.F. Okislenie organicheskix soedinenij s pomoshh'yu gidroksid-radikala, generiruemogo v rastvorax ximicheskim i e'lektroximicheskim metodami // Vestnik Kazanskogo texnolog. univ. 2008. № 6. S. 209.

2. Zaev D.A., Mixalenko I.I. Kvantovo-ximicheskij analiz dimerizacii xlorfenolov // Uspexi sinteza i kompleksoobrazovaniya: tezisy' dokladov I Vserossijskoj molodezhnoj shkoly'-konferencii (Moskva, 25–28 aprelya 2016 g.). M.: Izd-vo RUDN, 2016. S. 294.

3. Salex M. Mokbel', Kolosov E.N., Mixalenko I.I. Okislenie fenola i xlorfenolov na platinirovanny'x titanovy'x anodax v kisloj srede // Zhurnal fizicheskoj ximii. 2016. T. 90. № 6. S. 960–963.

4. Salex M. Mokbel', Kolosov E.N., Mixalenko I.I. E'lektrokataliticheskoe okislenie 4-xlorfenola na titane, modificirovannom oksidom iridiya // Materialy' I Vseros. nauchnoprakt. konf. (g. Irkutsk, 28–29 aprelya 2015 g.). Irkutsk: Izd-vo ITNITU, 2015. S. 3–5.

5. *Bestaoui N., Prouzet E.* Chimie Douce Route to Pure Iridium Oxide // J. Chem. Mater. 1997. V. 9. P. 1036.

6. *Chatzisymeona E., Fierrob S., Karafyllis I., Mantzavinosa D., Kalogerakisa N.* Katsaounisa Anodic oxidation of phenol on Ti / IrO₂ electrode: Experimental studies // Catalysis Today. 2010. V. 151. P. 185.

7. *Cruz J.C., Baglio V., Siracusano S., Ornelas R., Ortiz-Frade L., Arriaga L.G.*, et al. Nanosized IrO₂ electrocatalysts for oxygen evolution reaction in an SPE electrolyzer // J. Nanopart Res. 2011. V.13. P.1639.

8. *Ezerskis Z., Zusus. Z.* Oxidation of chlorophenols on Pt electrode in alkaline solution studied by cyclic voltammetry, galvanostatic electrolysis, and gas chromatography-mass spectrometry // Pure Appl. Chem. 2001. V. 73. nº12. P. 1829.

9. *Fierro S., Kapałka A., Comninellis C.* Electrochemical comparison between IrO_2 prepared by thermal treatment of iridium metal and IrO_2 prepared by thermal decomposition of H₂IrCl₆ solution // Electrochemistry Commun. 2010. V. 12. P. 172.

10. Haiqing Xu, Aiping Li and Xiaochun Cheng Electrochemical Performance of Doped SnO_2 Coating on Ti Base as Electrooxidation Anode // Int. J. Electrochem. Sci. 2011. V. 6. C. 5114.

11. Kais Elghniji, Olfa Hentati, Najwa Mlaik, Ayman Mahfoudh, Mohamed Ksibi Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol under P-modified TiO_2/UV system // Journal of Environmental Sciences. 2012. V. 24 (3). P. 479.

12. Kövér L., Kovács Z., Sanjinés R., Moretti G., Cserny I., Margaritondo G., Pálinkás J., Adachi H. Electronic structure of tin oxides: High-resolution study of XPS and Auger spectra // Surface and Interface Analysis. 1995. V. 23. № 7–8. P. 461.

13. *Janseen L.J.J., Koene L.* The role of electrochemistry and electrochemical technology in environmental protection // Chemical Engineering Journal. 2002. V. 85. P. 137.

14. Passivirta J., Lahtiperä M., Leskijärvi T. Experiences of structure analyses of chlorophenol dimmers and trimers found in different samples // Pergamon Series of Environmental Sciences. (2013. V.5. P.191.

15. *Panic V.V., Dekanski A.B.* Oxidation of phenol on RuO₂ – TiO₂ / Ti anodes // J. Solid State Electrochemistry. 2005. V. 9. P.43.

16. Sirers I., Brillas E.G., Cerisola P.M. Comparative depollution of mecoprop aqueous solutions by electrochemical incineration using BDD and PbO₂ as high oxidation power anodes // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2008. V. 613. P.151.

17. Svetlichnyi V.A., Chaikovskaya O.N., Bazyl' O.K. Photolysis of phenol and parachlorophenol by UV laser excitation // High Energy Chem. 2001. V. 35 (4). P. 258.

Saleh M. Mokbel, E.N. Kolosov, I.I. Mikhalenko

Electrochemical Oxidation of 4- and 2.4-chlorophenols on Anodes SnO₂/ Ti, IrO₂ / Ti

Activity of the electrodes SnO_2 / Ti and IrO_2 / Ti in potentiodynamic and galvanostatic anodic oxidation of 4-chlorophenol (4HF) and 2.4-dichlorophenol (2,4DHF) in acidic and alkaline background solution has been studied in the work. It was found that the formal kinetic order of transformation for 4HF (n = 1) and 2,4DHF ($n = \frac{1}{2}$) is different — the first in 4HF and less than first in 2.4 DHF. Fractional order $n = \frac{1}{2}$ was explained by adsorption and participation in the reaction of dimers. The constants of rate of oxidation on metal oxide anodes is greater than on the anode Pt/Ti. The electrolysis of 2,4 DHF in acidic medium monitored by UV spectra occurs for the first 4 hours on the pseudo-zero order with the same speed for IrO_2 / Ti and SnO_2 / Ti. At the duration of 5–8 hours activity of IrO2 / Ti was twice as SnO_2 / Ti activity. The analysis of electrocatalysts by XPS method showed that after electrolysis on the surface of IrO_2 / Ti and SnO_2 / Ti and SnO_3 / Ti and \text

Keywords: chlorophenols; anodic oxidation; titanium foil; tin and iridium oxides; platinum.