

УДК 544.65/4

**КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ФЕНОЛА И 3-ХЛОРФЕНОЛА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ НА ТИ АНОДАХ С РТ, СЕРТ, СВРТ ПОКРЫТИЯМИ****Салех М.М., Заев Д.А., Михаленко И.И.***ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов», Москва, e-mail: mikhalenko\_ii@pfur.ru*

Проблема удаления хлорорганических соединений фенольного ряда из водной среды остается актуальной. В разработке технологий очистки воды могут быть использованы различные способы – микробиологический, адсорбционный, химический. Электрохимический метод отличается экономичностью и простотой оформления. Эффективность окисления поллютанта требует детальных знаний о химических процессах, протекающих на поверхности электрокатализаторов. В настоящей работе были приготовлены электроды Pt/Ti, CePt/Ti, SbPt/Ti, которые тестировались на активность в электрохимическом окислении фенола и 3-хлорфенола методом циклической вольтамперометрии. На основании концентрационных зависимостей тока окисления определялись кинетический порядок и константы скорости анодного окисления, суммарные количества окисленного вещества в кислом и щелочном растворе электролита. Показано, что промотирующий эффект добавок церия или сурьмы к платине обусловлен их воздействием на состояние платины и снижением блокировки рабочей поверхности анода прочно адсорбируемым субстратом. Анализ кинетических данных с учетом результатов компьютерного моделирования межмолекулярных структур фенольного соединения позволил сделать вывод об участии ассоциатов фенола и 3-хлорфенола в анодном окислении.

**Ключевые слова:** анодное окисление, 3-хлорфенол, ассоциаты, платина, титан, церий, сурьма, вольтамперометрия, константы скорости, дробный кинетический порядок

**KINETIC'S STUDY OF PHENOL AND 3-CHLOROPHENOL OXIDATION IN AQUEOUS SOLUTIONS ON TI ANODES WITH PT AND SEPT COATINGS****Saleh M.M., Zaev D.A., Mikhalenko I.I.***Peoples Friendship University of Russia (RUDN University), Moscow, e-mail: mikhalenko\_ii@pfur.ru*

The problem of removing from water media the chlorine compounds of phenol remains important. The different ways (microbiological, chemical destruction, adsorption) can be used in the development of water treatment technologies. Electrochemical method is efficiency and simplicity of design. The effectiveness of pollutant's oxidation requires detailed knowledge about the chemical processes occurring on the surface of electrocatalysts. In the present work the electrodes Pt/Ti, CePt/Ti, SbPt/Ti were prepared and tested on its activity in electrochemical oxidation of phenol and 3-chlorophenol by use of cyclic voltammetry method. From concentration dependences of anodic current the kinetic order, rate constants and the total amount of oxidized substance were determined for 3-chlorophenol oxidation in acidic and alkaline electrolyte solution. It is shown that promotion effect of cerium or antimony additives to platinum due to their influence on platinum state and diminishing the deactivation of anode surface by chemisorbed substrate. Analysis of kinetic data and taking into account the results of computer simulation of intermolecular structures for phenolic compounds reveals the participation of associates of phenol and 3-chlorophenol in anodic oxidation.

**Keywords:** anodic oxidation, phenol, 3-chlorophenol, associates, platinum, titanium, cerium, antimony, voltammetry, rate constants, fractional kinetic order

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». Фенолы и хлорфенолы – вещества, оказывающие опасное воздействие на живые организмы, включая человека. Их относят к стойким органическим загрязнителям окружающей среды (СОЗ) и они включены в список двенадцати СОЗ, полного уничтожения которых требует ратифицированная РФ Стокгольмская конвенция 2011 г. Фенол и хлорфенолы давно используются как антисептики, дезинфектанты, они входят в состав фунгицидов и пестицидов. В условиях медленной биодеградации эти вещества накапливаются

в почве. Новой проблемой 21 века стало доказательство образования из хлорфенолов полихлорированных дибензодиоксинов и дибензофуранов [1]. Они токсичнее хлорированных фенолов, поэтому увеличение содержания данных веществ в окружающей среде, в первую очередь в продуктах питания, вызывает большое беспокойство [2].

Химические методы очистки позволяют частично или полностью разлагать фенолы и хлорфенолы или же переводить их в менее токсичные формы, способные к дальнейшей биодеградации. Одним из них является электрохимический метод анодного окисления. Исследования в области удаления фенола и хлорфенолов из водных растворов остаются актуальными, и они важны для разработки комплексных технологий очистки воды, которые могут включать

и электрокаталитический метод. Традиционными являются платиновые электроды. Окисление производных хлорфенолов на Pt анодах изучено в диссертации [3]. Введение церия в состав Pt/Ti электрода увеличивает скорость электрохимического окисления 4-хлорфенола и 2,4-дихлорфенола согласно результатам работы [4]. В электроокислении активны и металлоксидные аноды [5]. Оптимизация условий для получения высокой скорости окисления базируется на выборе фонового раствора, состава анода, а также анализе механизма сложного гетерогенного процесса.

Цель данной работы – используя метод циклической вольтамперометрии, определить кинетические характеристики анодного окисления фенола и 3-хлорфенола на платинированных титановых анодах с добавками церия и сурьмы.

#### Электроды, оборудование

Титановую фольгу (99%) толщиной 100 мкм после специальных обработок подвергали платинированию в 0,1 М растворе тетранитрито-платината калия квалификации «х.ч.» в течение 1,5 ч при токе 40 мА, напряжении 21 В и рН6. Видимая поверхность анодов – 2 см<sup>2</sup> (две стороны). Истинная поверхность анода определялась по пику водорода анодной ветви сернокислотного раствора. Для образца Pt/Ti коэффициент шероховатости поверхности равен 30, и он не изменился при модифицировании платины церием и сурьмой. Процент платины – 2,2% от массы титана определен весовым методом. По данным энергодисперсионного анализа (рентгенофлуоресцентный спектрометр Clever-C31) в слое толщиной 1 мкм платины 15% вес, от массы титана.

Образцы CePt/Ti и SbPt/Ti были получены добавлением в раствор нитрата церия или нитрата сурьмы при тех условиях электроосаждения.

Потенциодинамические кривые (вольтамперограммы) регистрировали в фоновых растворах 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 1 М NaOH при комнатной температуре, скорости развертки потенциала 100 мВ/с и различных начальных концентрациях вещества в интервале 0,01–0,1 мМ с использованием газо-диффузионной (аргон) 3-электродной ячейки с хлорсеребряным электродом сравнения. Для каждого образца результирующую *I–E* кривую фиксировали после 20–30 циклирования на многофункциональном вольтамперметре ЭЛ-02, соединенном с компьютером (ошибка по току не более 5%).

#### Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 1 показаны микрофотографии поверхности модифицированных электродов после электрохимических опытов, полученных с помощью электронного микроскопа Jeol JSM-6490LV.

На поверхности четко видны агрегаты платины, которые достаточно равномерно покрывают поверхность Ti-фольги (светлый фон). Также у Pt/Ti в виде крупных затемненных пятен видны области тонких пленок, по видимому, углеродистых отложений. Рельеф покрытия анодов CePt/Ti и SbPt/Ti отличается от Pt/Ti: хорошо видно более равномерное распределение частиц платины в присутствии церия и сурьмы, а также отличие покрытия с сурьмой и церием. У образца SbPt/Ti можно рассмотреть вытянутые по форме кристаллы. Большая часть поверхности остается свободной от платины.

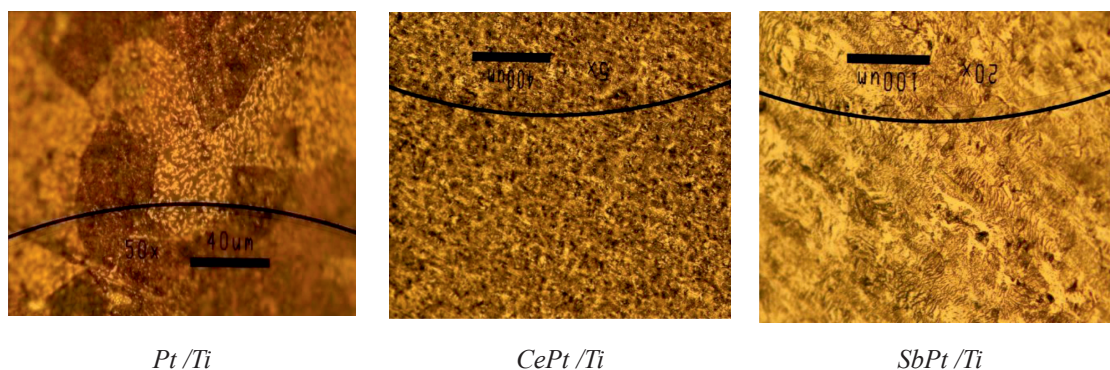


Рис. 1. Морфология поверхности анодов (данные сканирующей электронной микроскопии)

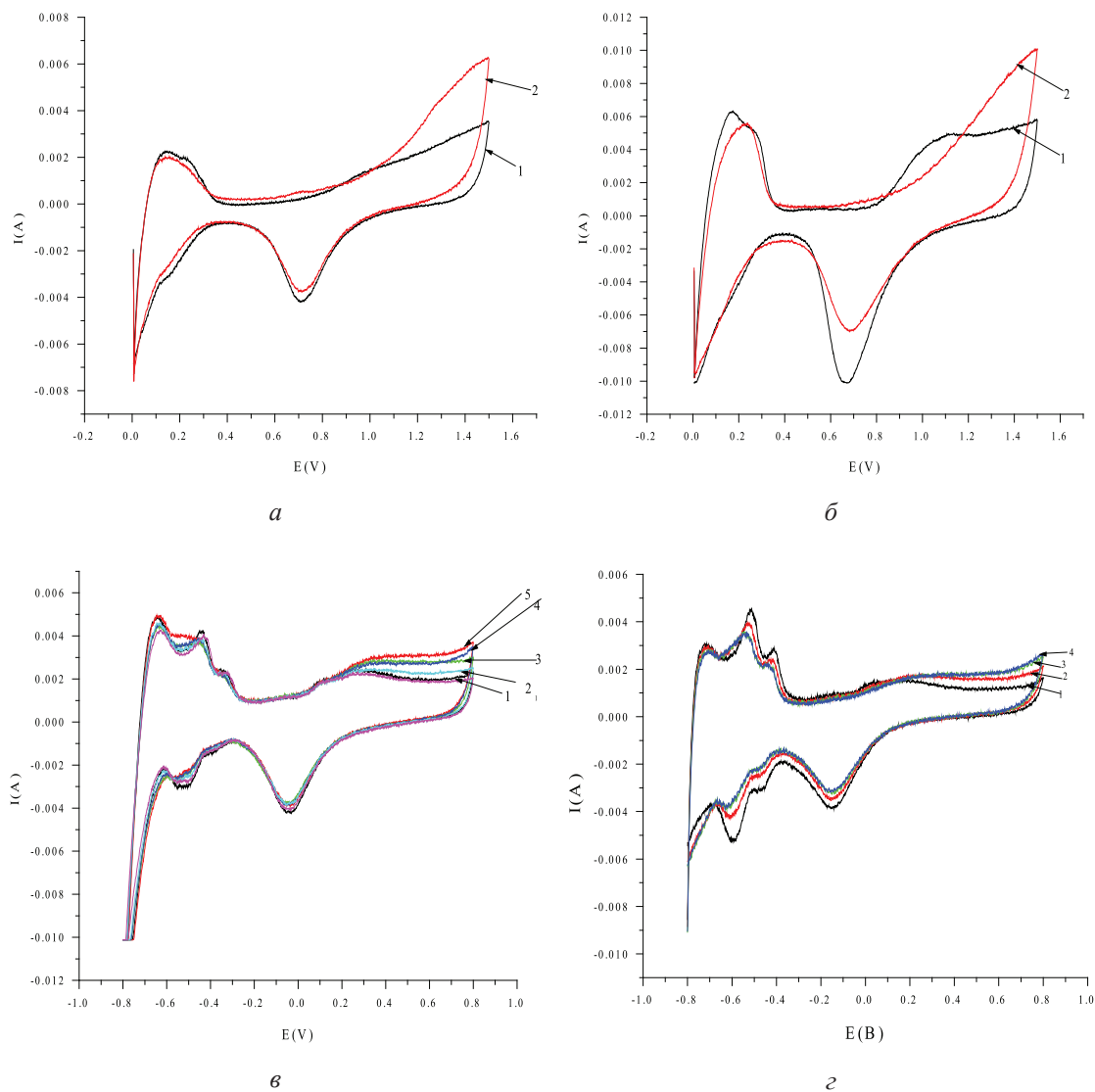


Рис. 2. Примеры вольтамперограмм окисления 3-хлорфенола в кислой среде на анодах CePt/Ti (а), SbPt/Ti (б) при концентрации 0,08 мМ (черная линия – фон, 0,5М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) и в щелочной среде на анодах CePt/Ti (в) и SbPt/Ti (г) при концентрациях 0,0164 (2), 0,032 (3), 0,0476 (4), 0,0625 (5), 0,0769 мМ, черная линия 1 – фон 1М NaOH

На рис. 2 показаны примеры вольтамперограмм для кислого (а,б) и щелочного (в,г) растворов 3-хлорфенола, из которых определяется ток  $I$ , мА в максимуме при 1,4 В в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 0,8 В в NaOH. Ток (скорость) окисления  $I_{ox}$  – это разность между током  $I$  и током фона. Окисление субстрата X начинается после окисления платины (образования оксида PtO<sub>x</sub>) и происходит с его участием  $X + PtO_x \rightarrow Pt + X_{ox}$  или  $X + PtO_{x+1} \rightarrow PtO + X_{ox}$  согласно данным [6]. В левой части  $I$ - $E$  кривой находятся области адсорбции/десорбции водорода, на катодной области при потенциалах око-

ло  $-0,1В$  (кислота) и  $0,7 В$  (щелочь) мы видим пик разложения  $PtO_x \rightarrow Pt + O_{алс}$  с восстановлением платины и образованием атома кислорода.

Из вольтамперограмм следует, что при окислении органического вещества ток увеличивается, значения  $I_{ox}$  возрастают с ростом концентрации. Пики водородной области (H1 и H2 – две формы адсорбированного водорода) уменьшаются. Также уменьшается катодный пик кислорода. Это связано с блокировкой центров анода адсорбированными X и продуктами окисления, способными к полимеризации. Аналогичный результат для фенола.

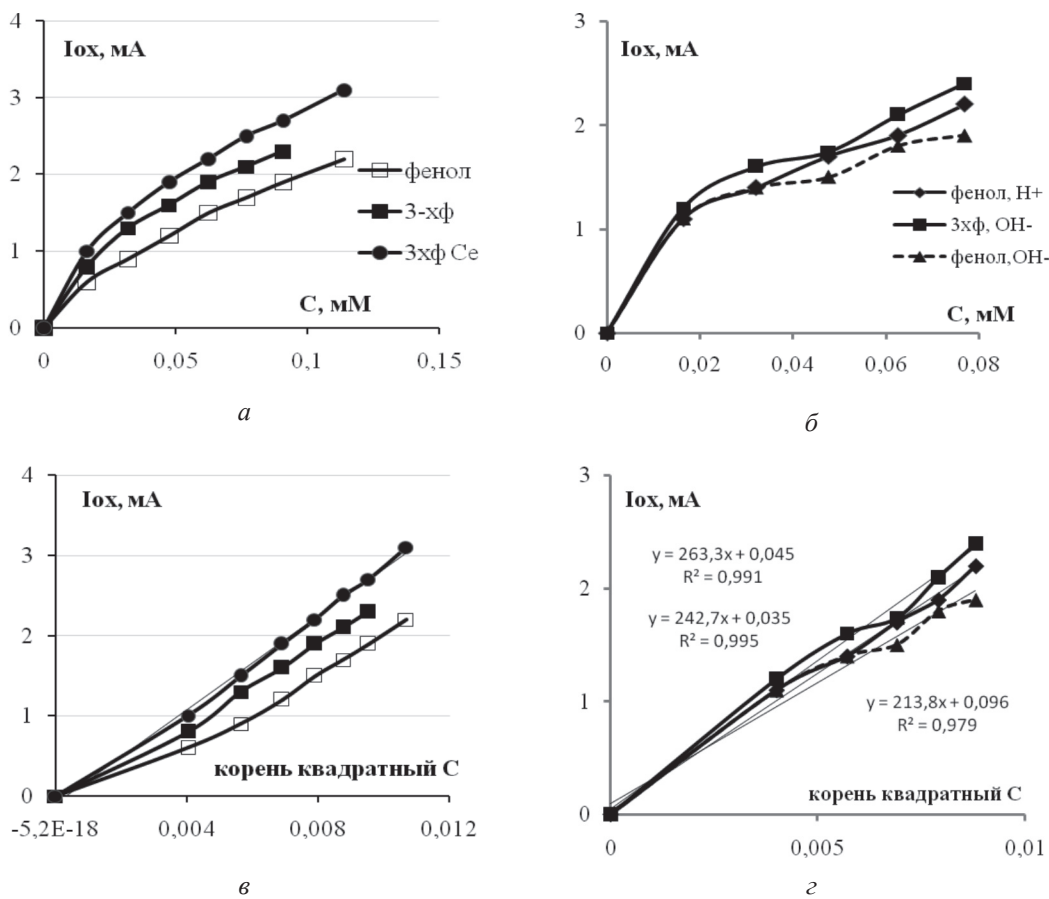


Рис. 3. Концентрационные зависимости тока окисления фенола и 3-хлорфенола в кислой и щелочной среде для анодов, модифицированных церием и сурьмой

Зависимости тока (скорости) окисления от концентрации фенола и 3-хлорфенола показаны на рис. 3. Видно, что они нелинейные и порядок электроокисления меньше единицы. В координатах дробного порядка  $n = 1/2$  получают хорошие прямые линии с регрессионным коэффициентом  $R^2$  не хуже 0,95. Тангенс угла наклона прямой  $I_{ox} = KC^{1/2}$  – это константа скорости электроокисления  $K_{1/2}$ . Значения констант  $K_{1/2}$  для трех электродов и двух веществ приведены в табл. 1. Из данных таблицы видно, что  $K_{1/2}$  возрастают в ряду  $Pt/Ti < CePt/Ti < SbPt/Ti$ . Значения  $K_{1/2}$  фенола и 3-хлорфенола отличаются: у 3ХФ они, как правило, больше по сравнению с фенолом, так в щелочной среде для анодов  $Pt/Ti$  на 18% и для  $SbPt/Ti$  на 27%, а в кислой среде у  $CePt/Ti$  на 14% и у  $SbPt/Ti$  на 90%. Активность сурьмяно-платино-титанового анода воспроизводится, как видно из нижней строчки табл. 1.

**Таблица 1**  
Константы скорости  $K_{1/2}$  [ $mA \times (л/моль)^{1/2}$ ] электроокисления фенола и 3-хлорфенола при комнатной температуре и скорости развертки потенциала 100 мВ/с

Среда	Кислая среда		Щелочная среда	
	фенол	3-ХФ	фенол	3-ХФ
Pt/Ti	190	195	198	233
CePt/Ti	209	238	241	246
SbPt/Ti	245	275	203	258
SbPt/Ti*	242	–	214	263

Примечание: образец \* проверен на воспроизводимость активности через 1 год.

Концентрационные зависимости скорости электроокисления с дробным кинетическим порядком можно объяснить адсорбцией из раствора ассоциированных форм субстрата (димеров и тримеров). Перед стадией электроокисления нужна диссоциация комплекса на поверхности электрода



с образованием мономерной формы вещества. Эта стадия, по-видимому, и является лимитирующей стадией электроокисления в целом. Двухстадийную адсорбцию с диссоциацией комплекса, которая предшествует окислению, можно записать схемой  $X_m(\text{раствор}) \leftrightarrow X_m(\text{электрод}) \rightarrow mX_{\text{алс}} \rightarrow \text{электроокисление}$ . Учитывая распад молекулярных комплексов на электроде, мы получаем формальный порядок меньше единицы  $n = 1/m$ , где  $m$  – число молекул и нелинейные зависимости  $I_{\text{ох}}-C$ .

Теперь рассмотрим влияние начальной концентрации 3-хлорфенола на суммарные количества окисленного 3-хлорфенола (ОХ), адсорбцию/десорбцию водорода (Н), адсорбцию атомарного кислорода после разложения оксида платины (О). Промотирующий эффект добавок на примере церия проявляется и в этих характеристиках. Изменение адсорбции Н и О в условиях окисления показывает наличие на поверхности анода свободных центров для реакций  $H_{\text{алс}} - e \rightarrow H^+_{\text{раствор}}$  в условиях кислой среды и  $PtO + e \rightarrow Pt + O_{\text{алс}}$ . Площади пиков S определяются интегрированием соответствующих трех областей I-E кривых. Для корректного сравнения можно рассчитать относительное изменение площади пиков с учетом площади пиков фонового раствора по формуле  $S\% = 100(S - S_{\text{фон}})/S_{\text{фон}}$ .

Как видно из рис. 4, для окисляемого вещества значения S% увеличивается с ростом концентрации ( $S\% > 0$ ), выше значения S% у образца с добавкой Ce (аналогично и для Sb). Значения S% водородной и кислородной областей отрицательные ( $S\% < 0$ ): уменьшение площади пиков свя-

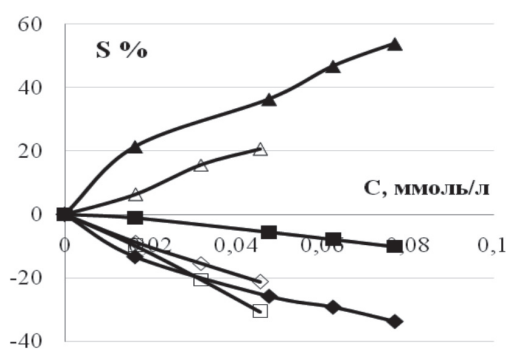
зано с хемосорбцией субстрата, как уже мы писали выше, из-за которой активные центры поверхности блокированы. Концентрационные зависимости S% можно аппроксимировать прямыми линиями и рассчитать линейный градиент  $\Delta S/\Delta C$  как изменение площади соответствующих пиков. Эти значения приводятся в табл. 2. У анода CePt/Ti линейный положительный градиент окисления  $\Delta S/\Delta C$  существенно больше, чем у Pt/Ti: в 663/437~2 раза в кислой среде и в 662/469 ~1,4 раза в щелочной среде.

**Таблица 2**

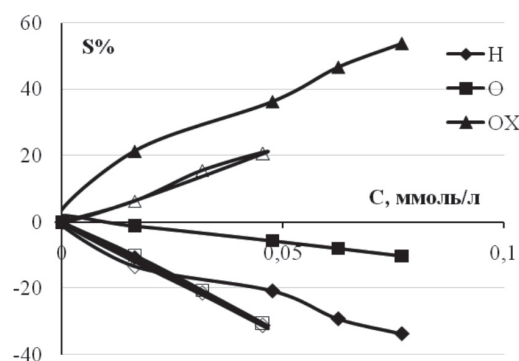
Линейный градиент площади пиков ( $\Delta S/\Delta C$ ) окисления 3-хлорфенола, десорбции/адсорбции водорода и кислорода

Среда	3ХФ, Н+		3ХФ, ОН-	
	Pt/Ti	CePt/Ti	Pt/Ti	CePt/Ti
ОХ	+337	+663	+469	+662
Дес./Адс. Н	-320	-413	-686	-409
Дес.О	-266	-181	-675	-135

Отрицательный градиент кислорода уменьшается в присутствии церия, также как и для водорода в щелочной среде. Наибольшее изменение у кислорода в щелочном растворе 3ХФ:  $675/135 = 5$  раз, а у водорода только в 1,7 раза. Только в кислом растворе 3-ХФ у CePt/Ti значение  $\Delta S/\Delta C$  для адсорбированного Н по модулю больше. Итак, введение церия и сурьмы увеличивает окислительную способность анода за счет снижения дезактивации центров адсорбции кислорода и/или облегчения распада оксида платины.



а. 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



б. 1M NaOH

Рис. 4. Относительное изменение площади пиков I-E кривых в водородной, кислородной областях и области окисления 3-хлорфенола на анодах Pt/Ti (незакрашенные) и CePt/Ti (закрашенные значки) в кислом и щелочном фоновом растворе

### Ассоциаты фенола и 3-хлорфенола

Квантово-химические расчеты индивидуальных молекул и их молекулярных комплексов были проведены с использованием программы *HyperChem 8.0.8*. Хотелось понять, каково изменение межъядерных расстояний при ассоциации? Как влияет растворитель на длины связей O–C, C–Cl, водородной связи при помещении X и их димеров в «водяной бокс» (метод *AMBER* с параметрами по умолчанию)? Некоторые комплексы оптимизированной геометрии показаны на рис. 5.

В табл. 3 приведены дипольные моменты  $\mu$ , энергия нижней вакантной МО (знак «+» означает, что молекула нуклеофил, «–» электрофил), энергии связи фенольных молекул с водой  $E_{X+H_2O}$ , энергии

водородной связи в димере  $E_{X+X}$  и тримере  $E_{X+X+X}$  (– на одну связь). В присутствии атома хлора энергия водородной связи в димере и тримере увеличивается. Энергия водородной связи димера 3ХФ ( $E_{X+X} = 3,9$  ккал/моль) в 2 раза больше, чем в ассоциате с водой ( $E_{X+H_2O} = 1,71$  ккал/моль). Длина водородной связи у димеров и тримеров такая же, как и между фенольной молекулой и водой (1,83 Å). Ассоциация наблюдается и с «растворенными молекулами»: рис. 6 демонстрирует димер 3ХФ в «боксе» с 48 молекулами воды. При «растворении» увеличение длин связей C–O и C–Cl небольшое (не более 1,6 и 5,2% соответственно). Но для водородной связи O...H в димере это увеличение существенное, оно составляет 10% для фенола и 45% для 3-ХФ.

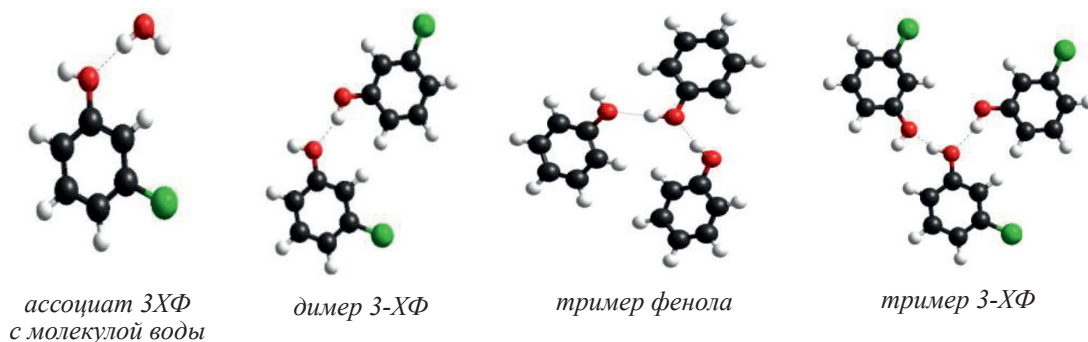


Рис. 5. Комплексы оптимизированной геометрии

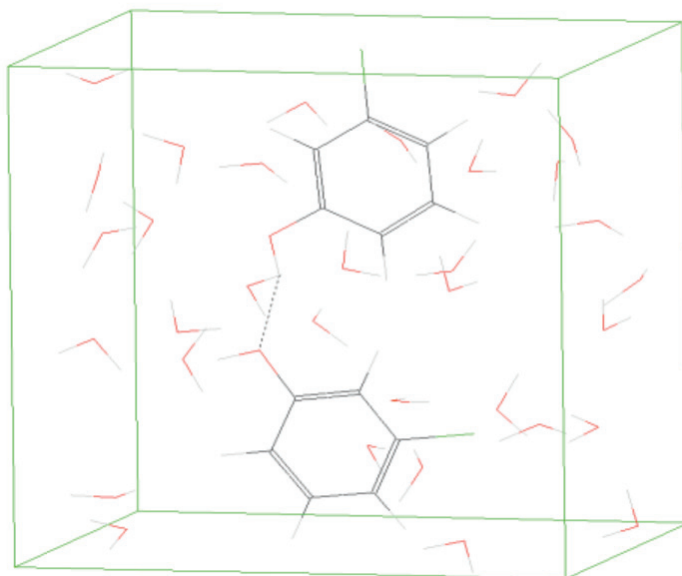


Рис. 6. Димер 3ХФ в «боксе»

**Таблица 3**  
Данные квантово-химических расчетов

Характеристика	фенол	3-ХФ
Дипольный момент $\mu$ , Дб	1,165	2,814
$E_{\text{НВМО}}$ , ккал/моль	+ 0,246	- 0,246
$E_{\text{Х+Н}_2\text{О}}$ , ккал/моль	2,01	1,71
$E_{\text{Х+Х}}$ , ккал/моль	2,1	3,9
$E_{\text{Х+Х+Х}}$ , ккал/моль	3,5	4,6

Таким образом, ассоциаты фенола и 3-хлорфенола – это устойчивые структуры, и их присутствие в растворе влияет на процесс анодного окисления, кинетические параметры которого зависят от состава анода и среды. Церий и сурьма увеличивают активность платинированного титанового анода, снижая эффект блокировки поверхности прочно адсорбированным органическим веществом или продуктами его преобразования.

**Список литературы**

1. Федоров Л.А. Диоксины в питьевой воде / Л.А. Федоров // Химия и химики. – 2009. – № 1. – С. 3–9. <http://chemistry-chemists.com>. URL [http://chemistry-chemists.com/N1\\_2009/3-9.pdf](http://chemistry-chemists.com/N1_2009/3-9.pdf) (дата обращения: 21.04.2017).
2. Schechter A. Intake of dioxins and related compounds from food in U.S. population // A. Schechter, P. Cramer, K. Boggess, J. Stanley, O. Pöpke, J. Olson, A. Silver, M. Schmitz // Journal of Toxicology and Environmental Health. Part A. – 2001. – Vol. 63. – P. 1–18.
3. Гутьерес 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....канд. хим. наук. – М., 2011. – 123 с.
4. Салех М.М. Окисление фенола и хлорфенолов на платинированных титановых анодах в кислой среде / М.М. Салех, Е.Н. Колосов, И.И. Михаленко // Журнал физической химии. – 2016. – Т. 90, № 6. – С. 960–963.
5. 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.
6. Arslan G. The effect of pH, temperature and concentration on electrooxidation of phenol / G. Arslan, B. Yazici, M. Erbil // Journal of Hazardous Materials. – 2005. – Vol. 124. – P. 37–43.