

О.Б. Шмычкова, Т.В. Лукьяненко, Л.В. Дмитрикова, А.Б. Величенко

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ П-НИТРОАНИЛИНА НА ДИОКСИДНОСВИНЦОВЫХ АНОДАХ, МИКРОМОДИФИЦИРОВАННЫХ ИОНАМИ Ni²⁺

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск
Днепропетровский национальный университет им. Олеся Гончара, г. Днепропетровск

В работе исследовано влияние состава электролита и условий осаждения на содержание Ni²⁺ в диоксиде свинца и электрокаталитическую активность полученных электрокатализаторов по отношению к процессу окисления п-нитроанилина. Показано, что введение в электролит осаждения ионной добавки позволяет получать микромодифицированные оксиды заданного состава за счет варьирования плотности тока, pH электролита и температуры, а также концентрации модифицирующей добавки. Установлено, что электрохимическое окисление п-нитроанилина протекает через стадию образования п-бензохинона, а константа скорости этой реакции увеличивается с ростом содержания модифицирующей добавки.

Введение

Актуальность разработки новых высокоэффективных методов очистки и обеззараживания сточных вод не вызывает сомнения, так как до сих пор не существует какой-либо универсальной стратегии. Выбор метода зависит от энергетических затрат, простоты управления протекающими процессами и его эффективности [1–3]. Электрохимические методы очистки воды получают все большее распространение на практике в связи с их высокой эффективностью и функциональностью. Как показано в работе [4], скорость окисления органических загрязнителей намного выше при использовании оксидных анодов по сравнению с металлическими. Одним из наиболее широко используемых анодных материалов в таких процессах является диоксид свинца. Это обусловлено значительной электропроводностью, сопоставимой с металлической; удовлетворительной электрохимической и химической устойчивостью как в кислых, так и в щелочных растворах, а также высокой электрокаталитической активностью по отношению к процессам, протекающим с участием кислородсодержащих радикалов. Как показано в литературе [5–9], диоксидносвинцовые аноды широко используются при разрушении различных органических загрязнителей, в частности фенолов. Следует отметить, что получение PbO₂ путем его анодного осаждения из водных растворов значительно облегчает возможность его модифицирования различными добавками. Это, в свою очередь, позволяет в широких пределах изменять физико-химические свойства и электрокаталитическую активность анодов на основе диоксида свинца.

Анилин и его производные обычно образуются как побочные продукты в бумажной, угольной, химической, пищевой промышленности [4,11–12]. Ароматические амины обладают очень высокой токсичностью и низкой скоростью биодеструкции. В связи с этим изучение деструкции анилинов анодным окислением вызывает большой интерес для промышленной очистки сточных вод [4,10,13].

Следует предположить, что окисление замещенных анилинов (п-нитроанилина), вероятно, будет протекать через стадии, аналогичные тем, которые наблюдаются при деструкции анилина [13].



В данной работе исследовали влияние состава электролита и условий электролиза на содержание Ni²⁺ в диоксиде свинца и электрокаталитическую активность полученных электрокатализаторов по отношению к процессу окисления п-нитроанилина.

Методика эксперимента

Для приготовления растворов использовали

реактивы марок «х.ч.» и «ч.д.а.» и бидистиллированную воду, полученную путем двойной перегонки водопроводной воды с помощью стеклянного бидистиллятора типа БС. Температура растворов составляла $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$.

Гравиметрические измерения выполняли на лабораторных электронных аналитических весах модели ESJ-200-4, рН электролитов контролировали при помощи универсального иономера ЭВ-74.

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/л: $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 - 0,1$; $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H} - 0,11$. В зависимости от задачи эксперимента концентрации метансульфоновой кислоты и ее соли варьировали в пределах $0,1-1,0$ моль/л ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$) и $0,1-1,0$ моль/л ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$). Для получения микромодифицированных электродов в качестве добавки в метансульфонатный электролит вводили $0,1-1,0$ моль/л $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$.

Как подложку при получении анодов на основе PbO_2 использовали платинированный титан. Перед нанесением платинового покрытия титановую подложку готовили по методике, описанной в [14]. В большинстве случаев диоксидносвинцовые покрытия осаждали при анодной плотности тока 5 мА/см^2 и температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$.

Содержание модифицирующих элементов в электроосажденном диоксиде свинца определяли после растворения покрытия в смеси 10% HNO_3 и 10% H_2O_2 (1:1) методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Для этих целей использовали атомно-абсорбционный спектрометр Varian Spectr AA. Эти измерения проводили на базе испытательного и научно-исследовательского центра пищевой продукции ГП «Днепрстандартметрология».

Электроокисление п-нитроанилина проводили в ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами при $i_a = 50 \text{ мА/см}^2$. Объем анолита составлял 130 см^3 . Анолитом служили водные растворы п-нитроанилина следующего состава: фосфатный буфер ($0,25 \text{ М Na}_2\text{HPO}_4 + 0,1 \text{ М KH}_2\text{PO}_4$) + $2 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ п-нитроанилина ($\text{pH} = 7,55$), катодитом — фосфатный буфер. В качестве катода использовали стальную пластинку, анода — диоксидносвинцовые электроды, микромодифицированные ионами Ni^{2+} . Площадь электродов составляла $2,5 \text{ см}^2$.

Изменение концентрации красителя во время электролиза определяли путем отбора проб (объемом 5 см^3) с определенной периодичностью и измерением оптической плотности раствора в УФ и видимой области (область длин волн $200-570 \text{ нм}$). Спектры поглощения растворов, содержащих органические вещества, были получены с

использованием спектрофотометра СФ-46.

Результаты и их обсуждение

Электроосаждение микромодифицированного ионами Ni^{2+} диоксида свинца

Как показано в работе [14], при введении в электролит осаждения ряда ионных добавок некоторое их количество способно включаться в растущий осадок, изменяя при этом физико-химические свойства и электрокаталитическую активность диоксида свинца.

Характер влияния концентрации ионов Ni^{2+} (рис. 1) в электролите осаждения на их содержание в диоксиде свинца указывает на включение модифицирующего элемента за счет ионнообменной адсорбции по местам катионных вакансий, находящихся в аморфной (гелевой) зоне оксида. При этом компенсация избыточного заряда происходит за счет замещения двухзарядного иона кислорода O^{2-} на гидроксильную группу OH^- . Это подтверждается также и снижением содержания модифицирующего иона в оксиде при перемешивании раствора в процессе электроосаждения. Наблюдаемый эффект обусловлен постоянством скорости гетерогенной реакции ионного обмена при увеличении скорости электроосаждения PbO_2 .

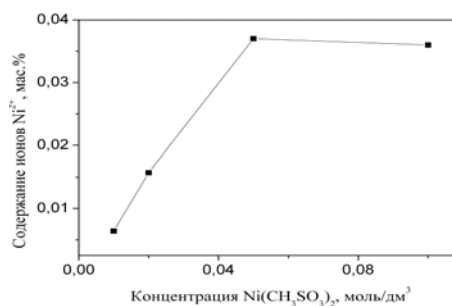


Рис. 1. Зависимость содержания никеля в PbO_2 от концентрации метансульфоната никеля в электролите

Необходимо отметить, что падение содержания никеля в оксиде с ростом температуры раствора (рис. 2) обусловлено аналогичными причинами.

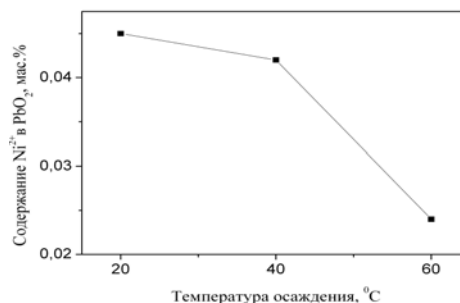


Рис. 2. Влияние температуры раствора на содержание никеля в диоксиде свинца. Состав электролита и условия осаждения: $0,1 \text{ М Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 0,05 \text{ М CH}_3\text{SO}_3\text{H} + 0,05 \text{ М Ni}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$, $i = 5 \text{ мА/см}^2$

Подобная зависимость наблюдается и с рос-

том рН электролита осаждения, что, скорее всего, обусловлено увеличением скорости осаждения диоксида свинца. Рост анодной плотности тока (рис. 3) ведет к уменьшению количества модифицирующего иона в получаемом оксиде. Это обусловлено увеличением суммарного положительного заряда поверхности электрода, что, в свою очередь, приводит к возрастанию сил электростатического отталкивания при внедрении положительно заряженных ионов в растущий диоксид свинца.

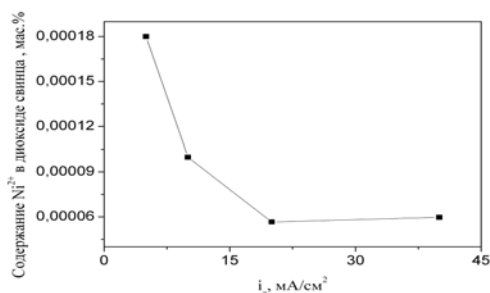


Рис. 3. Зависимость содержания никеля в PbO_2 от анодной плотности тока

Таким образом, механизм внедрения ионов в растущий диоксид свинца, включает в себя стадии адсорбции и ионного обмена с замещением Pb^{2+} в гидратированной или Pb^{4+} в кристаллической зонах PbO_2 . Введение в электролит осаждения ионной добавки позволяет получать микромодифицированные оксиды заданного состава за счет изменения условий осаждения и состава электролита.

Электрохимическое окисление *p*-нитроанилина

Для выяснения влияния состава электрода на окисление органических веществ нами был выбран *p*-нитроанилин. Этот выбор был обусловлен возможностью проводить кинетические исследования по исходному веществу, так как его раствор окрашен. Для него выполняется закон Бугера-Ламберта-Бера и график зависимости оптической плотности от концентрации представляет собой прямую, проходящую через начало координат ($y=0,1068x+0,0864$; $r=0,998$).

Согласно литературным данным [13], при анодном окислении *p*-нитроанилина образуется довольно большое число промежуточных продуктов. К основным промежуточным продуктам можно отнести бензохинон и малеиновую кислоту. Время исчезновения промежуточных ароматических продуктов можно определить из электронных спектров поглощения растворов при различном времени электролиза.

На рис. 4 представлены спектры поглощения в видимой и УФ области, полученные при различном времени электролиза в фосфатном буфере на диоксидносвинцовом аноде, модифицированном ионами Ni^{2+} .

Исходный раствор характеризуется пиками в области 230 и 380 нм, что соответствует наличие

хромофорной группы в веществе. Во время электролиза интенсивность пика при $\lambda=380$ нм уменьшается и через несколько часов раствор перестает поглощать в видимой области. Однако в ультрафиолетовой области все еще наблюдается поглощение, что свидетельствует о наличии ароматической структуры в образующемся промежуточном продукте.

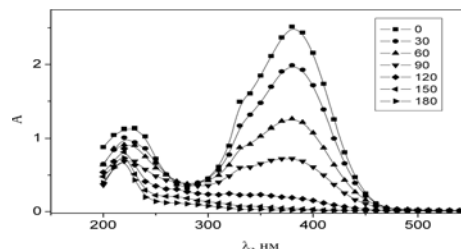


Рис. 4. Электронный спектр поглощения раствора *p*-нитроанилина (фосфатный буфер, $\text{pH}=7,55$) с начальным содержанием *p*-нитроанилина $C=2 \cdot 10^{-4}$ М при различном времени электролиза (мин) на диоксидносвинцовом электроде, модифицированном ионами Ni^{2+} . Анод — $\text{PbO}_2-0,037$ мас. % Ni, $i_a=50$ mA/cm^2 , $V_a=130$ cm^3

На рис. 5 представлены кинетические кривые для реакции окисления *p*-нитроанилина на диоксидносвинцовом аноде, содержащем 0,037 мас. % никеля. Характер зависимости логарифма концентрации исследуемого вещества от времени указывает на псевдопервый порядок реакции по *p*-нитроанилину.

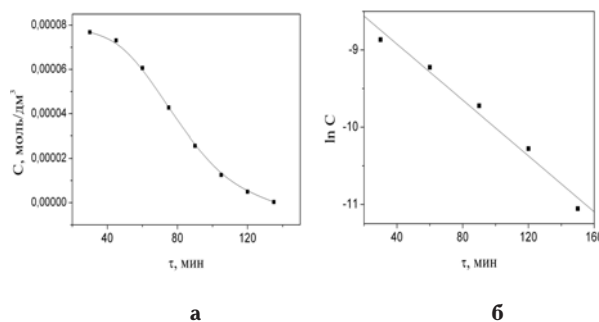


Рис. 5. Зависимость концентрации (а) и логарифма концентрации (б) *p*-нитроанилина от времени электролиза ($\lambda=380$ нм)

Необходимо отметить, что скорость деструкции *p*-нитроанилина на микромодифицированных диоксидносвинцовых электродах зависит от содержания модифицирующей добавки, возрастая с увеличением количества Ni^{2+} в диоксиде свинца (таблица).

Таким образом, полученные данные могут быть удовлетворительно описаны в рамках механизма [13], где основным промежуточным продуктом является бензохинон. Поскольку электрохимическое разрушение *p*-нитроанилина протекает через стадию образования бензохинона, в даль-

нейшем было исследовано электрохимическое разрушение данного вещества. На рис. 6 представлены спектры поглощения раствора п-бензохинона, полученные при различном времени электролиза в фосфатном буфере на диоксидносвинцовом аноде, модифицированном ионами Ni^{2+} .

Константы скорости реакции окисления п-нитроанилина

Содержание никеля в диоксиде свинца, мас. %	Константа скорости, мин^{-1}
0,0036	0,0044
0,0064	0,0192
0,0157	0,0223
0,037	0,0256

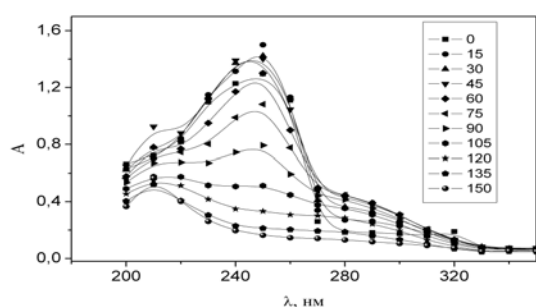


Рис. 6. Электронный спектр поглощения раствора п-бензохинона (фосфатный буфер, $\text{pH}=7,55$) с начальным содержанием п-бензохинона $C=1 \cdot 10^{-4}$ М при различном времени электролиза (мин) на диоксидносвинцовом электроде, модифицированном ионами Ni^{2+} . Анод — $\text{PbO}_2 - 0,037$ мас. % Ni , $i_a=50$ mA/cm^2 , $V_a=130$ cm^3

Исходный спектр характеризуется пиком в УФ-области при $\lambda=240-250$ нм. В процессе электролиза интенсивность поглощения уменьшается, появляется площадка в области 270–310 нм, что указывает на образование промежуточных продуктов ароматической природы.

Градуировочный график (рис. 7), построенный по растворам п-бензохинона различной концентрации описывается уравнением прямой линии ($y=0,3815x+0,1429$; $r=0,9988$).

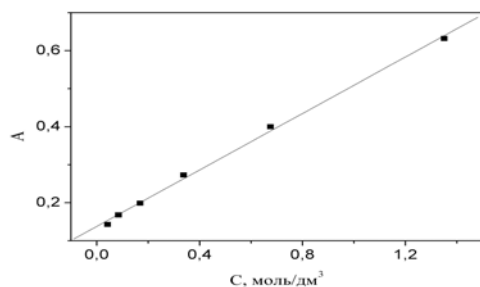


Рис. 7. Градуировочный график для растворов п-бензохинона ($\lambda=250$ нм)

На рис. 8 приведены кинетические кривые для реакции электрохимического окисления п-бен-

зохинона на диоксидносвинцовом аноде, содержащем 0,037 мас. % никеля.

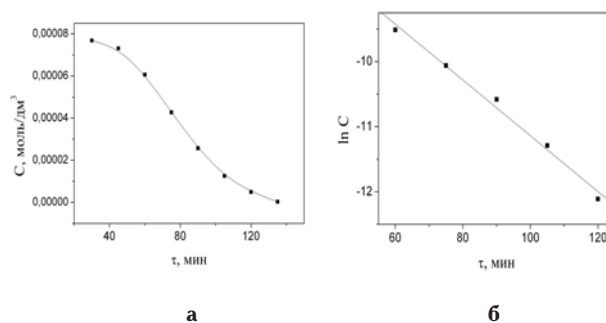


Рис. 8. Кинетические кривые для реакции окисления п-бензохинона. Зависимость концентрации от времени электролиза (а), зависимость логарифма концентрации (б) от времени от времени электролиза ($\lambda=250$ нм)

Как следует из полученных данных, электроокисление п-бензохинона является реакцией псевдопервого порядка. Константа скорости анодного окисления п-бензохинона ($k_v=4,2 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$) выше, чем для п-нитроанилина ($k_v=2,56 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$). Полученные данные находятся в удовлетворительном согласии с литературными данными и не противоречат механизму, представленному в [13].

Выводы

Таким образом, введение в электролит осаждения ионной добавки позволяет получать модифицированные оксиды заданного состава за счет изменения состава электролита и условий осаждения, в частности, варьируя плотность тока, pH электролита и температуру, а также концентрацию модифицирующей добавки.

Предполагается, что механизм внедрения ионов в растущий диоксид свинца, включает в себя стадии адсорбции и ионного обмена добавки с замещением Pb^{2+} в гидратированной или Pb^{4+} в кристаллической зонах PbO_2 .

Исследовано электрохимическое окисление п-нитроанилина на диоксидносвинцовых анодах, модифицированных ионами никеля. Согласно полученным данным, реакция протекает через стадию образования п-бензохинона.

Установлено, что константа скорости реакции окисления п-нитроанилина увеличивается с ростом содержания модифицирующей добавки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Comninellis Ch., Pulgarin C. Anodic oxidation of phenol for waste water treatment // J. of Applied Electrochemistry. — 1991. — Vol.21. — P.703-708.
2. Comninellis Ch., Nerini A. Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for waste water treatment // J. of Applied Electrochemistry. — 1995. — Vol 25. — P 23-28.
3. Electrocatalysis of anodic oxygen-transfer reactions: the electrochemical incineration of benzoquinone / Feng J.,

- Houk L., Johnson D. et al. // J. Electrochemical Society. — 1995. — Vol.142, № 11. — P.3626-3632.
4. Brillas E., Bastida R., Llosa E. Electrochemical destruction of aniline and 4-chloroaniline waste water treatment using a carbon-PTFE O₂-fed cathode // J. Electrochemical Society. — 1995. — Vol. 142, № 6. — P.1733-1741.
5. Electrochemical oxidation of p-nitrophenol from aqueous solutions at Pb/PbO₂ anodes / Quiroz M.A., Reina S., Martinez-Huitle C.A. et al. // Applied Catalysis B: Environmental. — 2005. — Vol.59. — P.259-266.
6. Liu Y., Liu H., Ma J. Comparison of degradation mechanism of electrochemical oxidation of di- and tri-nitrophenols on Bi-doped lead oxide electrode: effect of the molecular structure // Applied Catalysis B: Environmental. — 2009. — Vol.91. — P.284-299.
7. Electrooxidation of aqueous p-methoxyphenol on lead oxide electrodes / Borrás C., Rodríguez P., Laredo T. et al. // J. Electrochemical Society. — 2004. — Vol.34. — P.583-589.
8. Influence of chloride ion on electrochemical degradation of phenol in alkaline medium using Bismuth doped and pure PbO₂ anodes / Iniesta J., Gonzalez-Garcia J., Exposito E. et al. // Water Research. — 2001. — Vol.35. — № 14. — P.3291-3300.
9. Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes. Part II: Anode performance and applications / Stucky S., Kotz R., Carcer B. et al. // J. of Applied Electrochemistry. — 1991. — Vol.21. — P.99-104.
10. Martinez-Huitle C.A., Brillas E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: a general review // Applied Catalysis B: Environmental. — 2009. — Vol.87. — P.105-145.
11. Mitadera M., Spataru N., Fujishima A. Electrochemical oxidation of aniline at boron-doped diamond electrodes // J. Electrochemical Society. — 2004. — Vol.34. — P.249-254.
12. Jimenez Jado N.E. Fernandez Sanchez C., Ochoa Gomez J.R. Electrochemical degradation of nitroaromatic wastes in sulfuric acid solutions: Part I // J. Electrochemical Society. — 2004. — Vol.34. — P.551-556.
13. Anotai J., Lu M.-C., Chewprecha P. Kinetics of aniline degradation by Fenton and electro-Fenton processes // Water Research. — 2006. — Vol.40. — P.1841-1847.
14. Величенко А.Б. Микромодифицированные диоксидно-свинцовые электроды: Дисс...докт. хим. наук: 02.00.05. — Днепропетровск, 2002. — 337 с.

Поступила в редакцию 17.04.2012