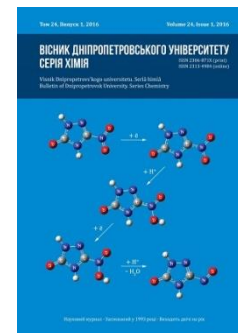




Вісник Дніпропетровського університету. Серія Хімія
Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry

p-ISSN 2306-871X, e-ISSN 2313-4984
journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 547.138.7

EFFECT OF POLYELECTROLYTES ON PbO_2 ELECTRODEPOSITION

Tatiana V. Luk'yanenko,¹ Larysa V. Dmitrikova,² Natalia I. Krivonosova,¹ Alexander B. Velichenko*¹

¹Ukrainian State University of Chemical Technology, 8 Gagarin Ave., Dnipropetrovsk, 49005, Ukraine

²Oles Honchar Dnipropetrovsk National University, 72 Gagarin Ave., Dnipropetrovsk, 49010, Ukraine

Received 26 February 2016; revised 11 March 2016; accepted 6 April 2016; available online 15 August 2016

Abstract

Kinetic regularities of the electrodeposition of lead dioxide from electrolytes containing polyelectrolytes Drimax 1235 and Magnafloc manufactured by Ciba have been investigated. It was determined that the inhibition of the reaction of electrooxidation of Pb^{2+} with the decrease of a transfer coefficient without the changing of the mechanism of the process occurs in the presence of polyelectrolytes as additives in the deposition electrolyte. Observed effects depend upon the nature of the polyelectrolyte and probably caused by blocking of active sites on the surface of the growing oxide by adsorbed polyelectrolyte molecules. The use of polyelectrolytes as additives leads to a change in the catalytic activity of obtained materials in the reactions of oxygen evolution and oxidation of 4-chlorophenol.

Keywords: electrodeposition; polyelectrolyte; anode materials; electrocatalytic activity.

ВПЛИВ ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТІВ НА ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ PbO_2

Тетяна В. Лук'яненко,¹ Лариса В. Дмитрікова,² Наталія І. Кривonosова,¹ Олександр Б. Величенко*¹

¹Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет», просп. Гагаріна, 8, Дніпропетровськ, 49005, Україна

²Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара, просп. Гагаріна, 72, Дніпропетровськ, 49010, Україна

Анотація

Досліджено кінетичні закономірності електроосадження плюмбум(IV) оксиду в присутності поліелектролітів Drimax 1235 і Magnafloc виробництва фірми «Ciba». Установлено, що використання поліелектролітів як домішок в електроліт осадження обумовлює інгібування реакції електроокиснення Pb^{2+} і зниження коефіцієнтів перенесення за незмінного механізму процесу в цілому. Виявлено, що ефекти, які спостерігаються при цьому, залежать від природи поліелектроліту і, найвірогідніше, зумовлені блокуванням активних центрів на поверхні зростаючого осаду адсорбованими молекулами поліелектролітів. Також установлено, що використання поліелектролітів як домішок змінює електрокаталітичну активність отриманих матеріалів стосовно реакцій виділення кисню та окиснення 4-хлорфенолу.

Ключові слова: електроосадження; поліелектроліт; анодні матеріали; електрокаталітична активність.

ВЛИЯНИЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ PbO_2

Татьяна В. Лукьяненко,¹ Лариса В. Дмитрикова,² Наталья И. Кривonosова,¹
Александр Б. Величенко*¹

¹Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный химико-технологический университет», просп. Гагарина, 8, Днепропетровск 49005, Украина

²Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, просп. Гагарина, 72, Днепропетровск 49010, Украина

Аннотация

Исследованы кинетические закономерности электроосаждения диоксида свинца в присутствии полиэлектролитов Drimax 1235 и Magnafloc производства фирмы «Ciba». Установлено что использование

*Corresponding author: tel.: +380562473627; e-mail address: velichenko@ukr.net

© 2016 Oles Honchar Dnipropetrovsk National University

doi: 10.15421/081603

полиэлектролитов в качестве добавок в электролит осаждения приводит к ингибированию реакции электроокисления Pb^{2+} и снижению коэффициента переноса при неизменном механизме процесса в целом. Установлено, что наблюдаемые эффекты зависят от природы полиэлектролита и, вероятно, обусловлены блокированием активных центров на поверхности растущего оксида адсорбированными молекулами полиэлектролитов. Также установлено, что использование полиэлектролитов в качестве добавок ведет к изменению каталитической активности полученных материалов по отношению к реакциям выделения кислорода и окисления 4-хлорфенола.

Ключевые слова: электроосаждение; полиэлектролит; анодные материалы; электрокаталитическая активность.

Введение

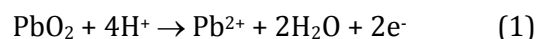
Реакции, протекающие при высоких анодных потенциалах, в частности выделение кислорода, анодный электросинтез оксидных пленок, перхлоратов, персульфатов и озона, окисление органических веществ, представляют значительный теоретический и практический интерес. Характерной особенностью этих процессов является наличие на поверхности электрода хемосорбированных кислородсодержащих слоёв, состав и свойства которых широко варьируются в зависимости от потенциала электрода, природы электролита и условий электролиза [1; 2]. При этом появляется возможность влиять на процесс при помощи введения в электролит добавок, которые, разряжаясь и адсорбируясь на поверхности электрода, могут её модифицировать и селективно изменять направление протекающих реакций [3–5]. Благодаря высокой коррозионной стойкости, низкой стоимости и высокой каталитической активности диоксид свинца является одним из наиболее широко используемых анодных материалов в процессах, протекающих при высоких анодных потенциалах. Известно [6; 7], что введение в электролит осаждения небольших количеств ионных добавок или поверхностно-активных веществ приводит к изменению закономерностей электроосаждения и физико-химических свойств получаемых оксидов. В частности, такие эффекты наблюдались в присутствии в растворе небольших количеств сульфат-, фосфат-, фторид- и хлорид-ионов, а также ионов железа, кобальта, мышьяка и висмута. В связи с этим модифицирование является одним из наиболее перспективных путей увеличения каталитической активности диоксидносвинцовых электродов.

Необходимо отметить, что окисление органических веществ при потенциалах электроосаждения PbO_2 существенно затрудняет их использование в качестве модифицирующих добавок. Одним из путей решения этой проблемы является введение в раствор полиэлектролитов (длинноцепочечных полимеров с заряженными функциона-

льными группами), которые за счет длинной полимерной цепочки и высокой молекулярной массы должны обладать высокой устойчивостью к окислению. Большая молекулярная масса и длинная полимерная цепочка также должны способствовать адсорбции веществ на поверхности растущего оксида. В связи с этим в предлагаемой статье изучены закономерности электроосаждения диоксида свинца в присутствии в растворе полиэлектролитов и их влияние на каталитическую активность полученных оксидов.

Результаты и их обсуждение

На циклических вольтамперограммах (ЦВА) (область сканирования 1.0–1.8 В) можно выделить несколько характерных участков (рис. 1). На анодном участке ЦВА при потенциалах 1.40–1.65 В наблюдается плато или размытый пик анодного тока, обусловленный процессом окисления Pb^{2+} до диоксида свинца. Дальнейшее увеличение потенциала электрода ведет к экспоненциальному росту тока за счет совместного протекания реакций окисления $Pb(II)$ и выделения кислорода. На катодной ветви ЦВА наблюдается максимум тока при потенциалах 1.2–1.3 В, соответствующий реакции восстановления диоксида свинца, протекающей по реакции



Как было установлено ранее [5], площадь и величина катодного пика характеризует количество образовавшегося на поверхности электрода диоксида свинца, что позволяет использовать эти параметры для оценки скорости электроосаждения PbO_2 .

Введение полиэлектролитов в раствор приводит к уменьшению и некоторому смещению катодного пика (рис. 1), что указывает на торможение процесса электроосаждения PbO_2 , обусловленного, по-видимому, частичной блокировкой активных центров на поверхности растущего диоксида свинца адсорбированными молекулами полиэлектролитов.

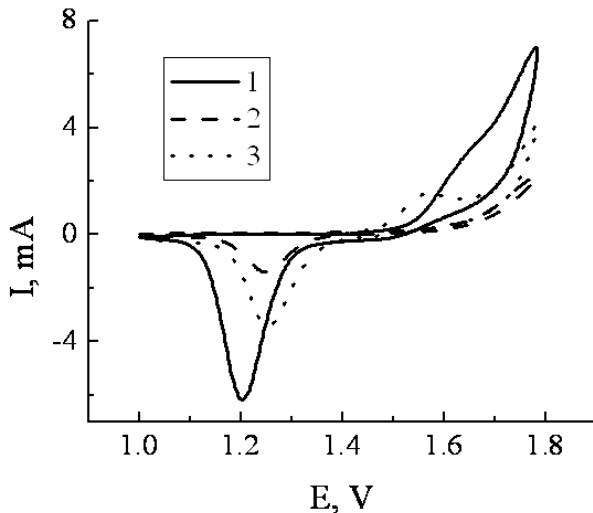


Fig. 1. Cyclic voltammograms ($V=100$ mV/s; scan potentials from 1.0 to 1.8 V) on Pt-RDE in the solution 1 M $\text{HNO}_3 + 0.01$ M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (1) which in addition contains: 0.02 % Magnafloc (2); 0.02 % Drimax (3)

Рис. 1. Циклические вольтамперограммы ($V=100$ мВ/с; область сканирования 1.0–1.8 В) в растворе 1 М $\text{HNO}_3 + 0.01$ М $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (1), который дополнительно содержит: 0.02 % Magnafloc (2); 0.02 % Drimax (3)

Для характеристики процесса электроосаждения PbO_2 были получены парциальные стационарные поляризационные кривые (рис. 2), которые можно условно разбить на две области: область низких (1) и область высоких (2) поляризаций. В области низких поляризаций, при потенциалах до 1.55 В, наблюдается экспоненциальный рост тока. Поляризационная кривая (область 1), построенная в тафелевских координатах, имеет линейный вид, что указывает на кинетический контроль процесса электроосаждения диоксида свинца [5].

При более высоких анодных потенциалах на поляризационных кривых наблюдаются размытые площадки тока, которые с ростом скорости вращения электрода возрастают, приобретая более четко выраженный характер. Это указывает на то, что в данной области потенциалов электроосаждение PbO_2 идет с диффузионными ограничениями по стадии доставки ионов свинца к поверхности электрода [5]. При добавлении полиэлектролитов в раствор величина парциального тока снижается, что, вероятно, указывает на уменьшение количества активных центров, на которых идет электроосаждение диоксида свинца.

Для определения природы лимитирующей стадии, числа участвующих в ней электронов и коэффициентов переноса (αn_α) применяли

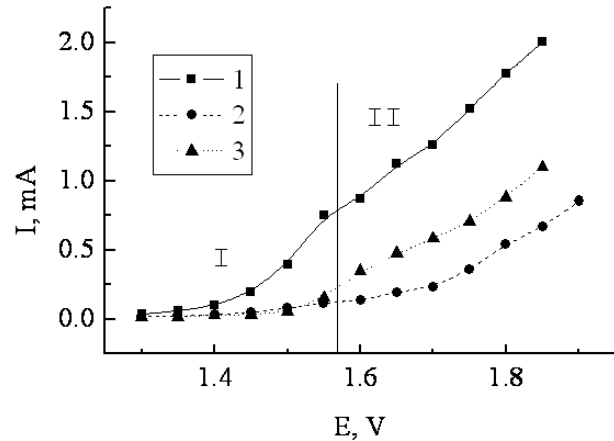


Fig. 2. State polarization curves (partial current) electrodeposition of PbO_2 from of the electrolyte 1 M $\text{HNO}_3 + 0.01$ M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (1) which in addition contains: 0.02 % Magnafloc (2); 0.02 % Drimax (3)
Рис. 2. Стационарные поляризационные кривые (парциальный ток) электроосаждения PbO_2 из электролита 1 М $\text{HNO}_3 + 0.01$ М $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (1), который дополнительно содержит: 0.02 % Magnafloc (2); 0.02 % Drimax (3)

метод вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала. Характеристической величиной в этом методе является пик анодного тока на I, E -кривой, величина которого зависит от скорости развертки потенциала, как для обратимого, так и необратимого процесса [6]. С увеличением скорости развертки потенциала анодный пик смещается в направлении увеличения E , что указывает на необратимый перенос электрона. В этом случае полученная зависимость должна описываться следующим уравнением:

$$E_p = E^0 - \frac{RT}{\alpha n_\alpha F} \left[0,78 - \ln k_s + \ln(D \alpha n_\alpha F V / RT)^{1/2} \right], \quad (2)$$

где E_p – потенциал пика анодного тока на I, E -кривой; αn_α – коэффициент переноса; k_s – гетерогенная константа скорости процесса электроокисления Pb^{2+} , м/с; D – коэффициент диффузии, cm^2/s ; V – скорость развертки потенциала, В/с.

Экспериментальная зависимость $E_p - \ln V$ линейна (фактор корреляции составляет 0.9982), а определенная из этой зависимости величина αn_α составляет 0.38. При введении в электролит осаждения 0.02 % полиэлектролита Drimax коэффициент переноса снизился до 0.27 (фактор корреляции 0.9971), а при введении 0.02 % полиэлектролита Magnafloc – до 0.25 (фактор корреляции 0.9984). Уменьшение коэффициента переноса указывает на частичное блокирование

активных центров на поверхности растущего осадка адсорбированными молекулами полиэлектролитов.

Для необратимого процесса число электронов, участвующих в кинетической стадии электроосаждения диоксида свинца, можно рассчитать из уравнения Деллахея:

$$I = 3,00 \cdot 10^5 \cdot n \cdot (\alpha n_{\alpha})^{1/2} \cdot D^{1/2} \cdot c \cdot S \cdot V^{1/2}, \quad (3)$$

где n – число электронов, участвующих в процессе; c – концентрация ионов свинца, моль/см³; S – истинная площадь электрода, см²; V – скорость развертки потенциала, В/с.

Во всех случаях зависимости тока пика от квадратного корня скорости развертки потенциала были линейными, а рассчитанное число электронов в элементарной стадии равно единице. Это указывает на стадийность процесса переноса заряда, то есть на существование двух одноэлектронных стадий реакции образования PbO₂. Таким образом, основные закономерности электроосаждения диоксида свинца в присутствии полиэлектролитов незначительно отличаются от данных, полученных ранее [5], что даёт основания предположить неизменность механизма электроокисления Pb²⁺.

Поскольку процесс образования диоксида свинца протекает совместно с реакцией выделения кислорода, то для оценки влияния полиэлектролитов на процесс выделения кислорода были исследованы зависимости выхода по току (ВТ) PbO₂ от потенциала электроосаждения (рис. 3). В области низких поляризаций осаждение диоксида свинца идет практически со 100 %-м выходом по току. С ростом потенциала ВТ снижается за счет увеличения скорости реакции выделения кислорода при достижении предельного тока электроосаждения оксида. Значение ВТ зависит от природы ионных добавок, которые в различной степени влияют как на увеличение скорости выделения кислорода, так и на ингибирование окисления Pb²⁺.

Полученные данные позволяют предположить, что полиэлектролиты, влияя на кинетику осаждения PbO₂, могут внедряться в растущий оксид, изменяя его состав и физико-химические свойства. Это, в свою очередь, может привести к изменению электрокаталитической активности диоксида свинца за счет изменения его текстуры, структуры, а также содержания в нем «внутренней» воды и прочности связи

хемосорбированных кислородсодержащих частиц [7]. Электрокаталитическая активность диоксида свинца, осажденного из раствора, содержащего полиэлектролиты, была исследована на примере реакций выделения кислорода и окисления 4-хлорфенола.

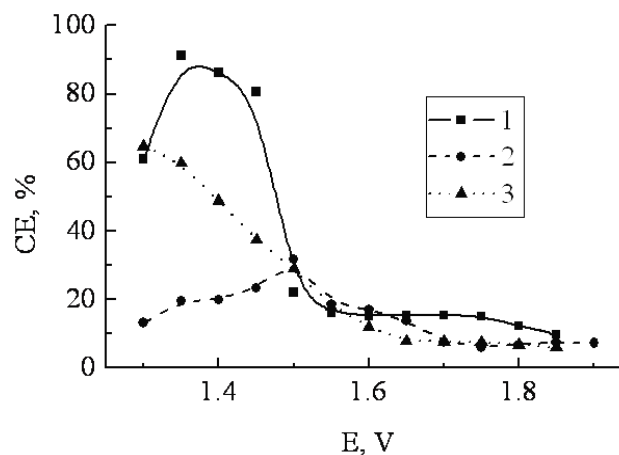


Fig. 3. Current efficiency dependence on deposit potential of the lead dioxide deposited from the electrolyte 1 M HNO₃ + 0.01 M Pb(NO₃)₂ (1) which in addition contains 0.02 %: Magnafloc (2); Drimax (3)

Рис. 3. Зависимость выхода по току от потенциала электроосаждения диоксида свинца из электролита 1 M HNO₃ + 0.01 M Pb(NO₃)₂ (1), который дополнительно содержит 0.02 %: Magnafloc (2); Drimax (3)

Большинство процессов при высоких анодных потенциалах, в частности реакция выделения кислорода, протекают через начальную стадию образования кислородсодержащих частиц радикального типа, адсорбированных на поверхности электрода [8–10]. Было обнаружено, что скорость реакции выделения кислорода значительно изменяется при использовании в качестве анода PbO₂, осажденного в присутствии полиэлектролитов. При этом необходимо отметить, что характер наблюдаемых эффектов зависит от природы полиэлектролита. Так, в частности, анионный полиэлектролит Drimax 1235 снижает перенапряжение выделения кислорода, а катионный – Magnafloc – увеличивает его (рис. 4).

Согласно литературным данным [9; 11; 12] при высоких анодных потенциалах электроокисление большинства органических веществ также протекает с участием хемосорбированных на электроде кислородсодержащих частиц. Для выяснения каталитической активности PbO₂, осажденного в присутствии полиэлектролитов, был выбран 4-хлорфенол, поскольку процесс электроокисления фенольных соединений на

диоксидносвинцовых электродах хорошо изучен и описан [11]. При анодном окислении 4-хлорфенола образуется большое число промежуточных продуктов, в частности бензохинон и малеиновая кислота. В связи с этим удобным способом оценки электрокаталитической активности электрода при исследовании окисления 4-хлорфенола является время исчезновения ароматических промежуточных продуктов, которое можно определить из УФ-спектров растворов при различном времени электролиза.

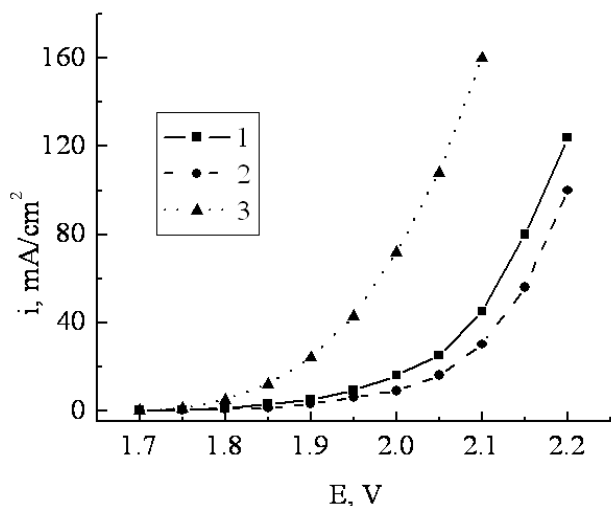


Fig. 4. Steady-state polarization curves in 1 M H₂SO₄ (V=1 mV/s) obtained with electrodes deposited from the electrolyte 1 M HNO₃ + 0.01 M Pb(NO₃)₂ (1) which in addition contains 0.02 %: Magnafloc (2); Drimax (3)
Рис. 4. Квазистационарные кривые в 1M H₂SO₄ (V=1 мВ/с) полученные на электродах, осажденных из электролита 1 M HNO₃ + 0.01 M Pb(NO₃)₂ (1), который дополнительно содержит: 0.02 % Magnafloc (2); 0.02 % Drimax (3)

Электроокисление 4-хлорфенола проводили в фосфатном буфере с концентрацией хлорфенола 0.1 мМ. На рис. 5 видно, что на PbO₂, осажденном в присутствии Drimax, скорость конверсии 4-хлорфенола снижается, в то время как при использовании в качестве добавки Magnafloc –увеличивается.

Как следует из полученных экспериментальных данных использование полиэлектролитов в качестве добавок при электроосаждении PbO₂ приводит к значительным изменениям каталитической активности оксидных материалов по отношению к процессам, протекающим при высоких анодных потенциалах. Однако для выяснения природы наблюдаемых явлений необходимо проведение дополнительных исследований, направленных на изучение влияния полиэлектролитов на состав, текстуру, структуру и физико-химические

свойства модифицированного полиэлектролитами PbO₂.

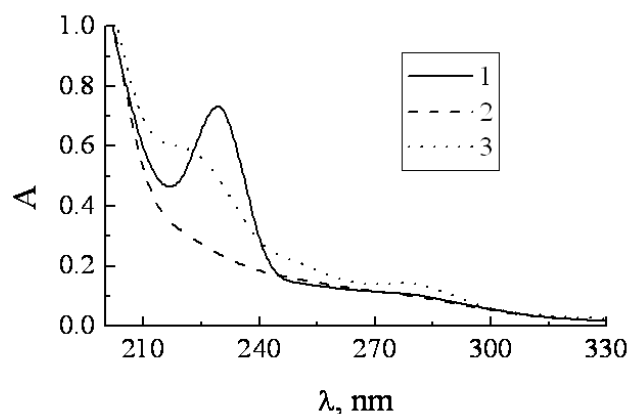


Fig. 5. UV-spectra of the solution 0.5 M Na₂SO₄ + phosphate buffer (pH 6.68) with initial content of 4-chlorophenol 0.01·10⁻⁵ M after 2 hours of beginning electrolysis at 50 mA/cm²: 1 – at PbO₂-anodes; 2 – at Magnafloc-doped PbO₂; 3 – at Drimax-doped PbO₂

Рис. 5. УФ-спектры растворов в 0.5 M Na₂SO₄ + фосфатный буфер (pH 6.68) с начальным содержанием 0.01·10⁻⁵ M 4-хлорфенола через 2 часа после начала электролиза при 50 mA/cm²: 1 – на PbO₂-аноде; 2 – на PbO₂-аноде модифицированном Magnafloc; 3 – на PbO₂-аноде модифицированном Drimax

Экспериментальная часть

Кинетику электроосаждения диоксида свинца исследовали методами стационарной и циклической вольтамперометрии на платиновом вращающемся дисковом электроде. Реакцию выделения кислорода на немодифицированном и модифицированном диоксиде свинца изучали в растворах H₂SO₄, а процесс окисления органических веществ – в фосфатном буфере. Electrodes prepared by the method described in [6]. For the preparation of solutions used reagents of qualification «x.c.» and twice distilled water. As additives in electrolyte used anionic polyelectrolyte Drimax 1235 and cationic Magnafloc (producer – company «Ciba»), which are synthetic high-molecular-weight water-soluble compounds based on acrylamide (molecular weight ≈ 1·10⁵ a. e. m.).

Температура растворов составляла 298 К. Все потенциалы приведены относительно насыщенного хлорсеребряного электрода. Для расчета парциального тока процесса окисления Pb(II) и выхода по току PbO₂ измеряли общее количество электричества и

количество электричества, пошедшее на восстановление образующегося оксида, которое определяли кулонометрически:

$$\text{ВТ} = \frac{Q_{\text{в}}}{Q} 100 \%, \quad (4)$$

$$I_{\text{Pb(II)}} = \frac{Q_{\text{в}}}{t}, \quad (5)$$

где Q и $Q_{\text{в}}$ – соответственно количества электричества, которые были пропущены через электролизер и израсходованы на восстановление диоксида свинца; t – время электролиза при фиксированном потенциале.

Выводы

Таким образом, введение полиэлектролитов в электролит осаждения диоксида свинца приводит к изменению кинетических закономерностей реакции электроокисления Pb^{2+} (ингибирование процесса, снижение коэффициента переноса) при неизменном механизме процесса в целом. Наблюдаемые эффекты зависят от природы добавки и, вероятно, обусловлены блокированием активных центров на поверхности растущего оксидного покрытия адсорбированными молекулами полиэлектролитов. Следует также отметить, что получение осадков из электролитов, содержащих добавки полиэлектролитов, приводит к изменению каталитической активности материалов на основе диоксида свинца по отношению к процессам, протекающим при высоких анодных потенциалах.

Библиографические ссылки

- [1] Feng J. Electrocatalysis of anodic oxygen-transfer reactions: titanium substrates for pure and doped lead dioxide films / J. Feng, D. C. Johnson // *J. Electrochem. Soc.* – 1991. – Vol. 138, N 11. – P. 3328–3337.
- [2] LaCourse W. R. Electrocatalytic oxidation at electrodeposited bismuth(III)-doped beta-lead dioxide film electrodes / W. R. LaCourse, Y.-L. Hsiao, D. C. Johnson // *J. Electrochem. Soc.* – 1989. – Vol. 136, N 12. – P. 3714–3719.
- [3] Preparation of PbO_2/Ti plate electrode / Z. Shao [et al.] // *Dianhuaxue*. – 1997. – Vol. 3, N 3. – P. 319–324.
- [4] Bi-doped PbO_2 anodes: Electrodeposition and physico-chemical properties / O. Shmychkova [et al.] // *Electrochim. Acta*. – 2013. – Vol. 111. – P. 332–338.
- [5] Electrodeposition of Ce-doped PbO_2 / O. Shmychkova [et al.] // *J. Electroanal. Chem.* – 2013. – Vol. 706. – P. 86–92.
- [6] Electrosynthesis and physicochemical properties

- of PbO_2 films / A. B. Velichenko [et al.] // *J. Electrochem. Soc.* – 2002. – Vol. 149, N 9. – P. C445–C449.
- [7] Shmychkova O. Physico-chemical properties of PbO_2 -anodes doped with Sn^{4+} and complex ions / O. Shmychkova, T. Luk'yanenko, R. Amadelli // *J. Electroanal. Chem.* – 2014. – Vol. 717–718. – P. 196–201.
- [8] Trasatti S. Oxygen and chlorine evolution at conductive metallic oxides / S. Trasatti, G. Lodi // *Electrodes of conductive metallic oxides. Part B.* – Amsterdam, 1981. – P. 521–626.
- [9] Electrooxidation of Some Phenolic Compounds by Electrogenerated O_3 and by Direct Electrolysis at PbO_2 Anodes / R. Amadelli [et al.] // *J. Electrochem. Soc.* – 2011. – Vol. 158. – P. P87–P92.
- [10] Amadelli R. Lead Dioxide Electrodes for High Potential Anodic Processes / R. Amadelli, A. B. Velichenko // *J. Serbian Chemical Society.* – 2001. – Vol. 66. – P. 835–845.
- [11] Azzam M. O. Anodic destruction of 4-chlorophenol solution / M. O. Azzam, M. Al-Tarazi, Y. Tahboub // *J. Hazardous Materials.* – 2000. – Vol. B75. – P. 99–113.
- [12] Electrochemical oxidation of 4-chlorophenol for wastewater treatment / L. Gherardini [et al.] // *J. Electrochem. Soc.* – 2001. – Vol. 148, N 6. – P. D78–D82.

References

- [1] Feng, J., & Johnson, D. C. (1991). Electrocatalysis of anodic oxygen-transfer reactions: titanium substrates for pure and doped lead dioxide films. *J. Electrochem. Soc.*, 138(11), 3328–3337.
- [2] LaCourse, W. R., Hsiao, Y.-L., & Johnson, D. C. (1989). Electrocatalytic oxidation at electrodeposited bismuth(III)-doped beta-lead dioxide film electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 136(12), 3714–3719.
- [3] Shao, Z., Yi, B., Zhang, X., & Zhang, E. (1997). Preparation of PbO_2/Ti plate electrode. *Dianhuaxue*, 3(3), 319–324.
- [4] Shmychkova, O., Luk'yanenko, T., Velichenko, A., Meda, L., & Amadelli, R. (2013). Bi-doped PbO_2 anodes: Electrodeposition and physico-chemical properties. *Electrochim. Acta*, 111, 332–338.
- [5] Shmychkova, O., Luk'yanenko, T., Velichenko, A., & Amadelli, R. (2013). Electrodeposition of Ce-doped PbO_2 . *J. Electroanal. Chem.*, 706, 86–92.
- [6] Velichenko, A. B., Amadelli, R., Benedetti, A., Girenko, D. V., Kovalyov, S. V., & Danilov, F. I. (2002). Electrosynthesis and physicochemical properties of PbO_2 films. *J. Electrochem. Soc.*, 149(9), C445–C449.
- [7] Shmychkova, O., Luk'yanenko, T., Amadelli, R., & Velichenko, A. (2014). Physico-chemical properties of PbO_2 -anodes doped with Sn^{4+} and complex ions. *J. Electroanal. Chem.*, 717–718, 196–201.

- [8] Trasatti, S., & Lodi, G. (1981) Oxygen and chlorine evolution at conductive metallic oxides. Electrodes of conductive metallic oxides. Part B. *Amsterdam: Elsevier*, 521–626.
- [9] Amadelli, R., Samiolo, L., De Battisti, A., & Velichenko, A. (2011). Electrooxidation of Some Phenolic Compounds by Electrogenerated O₃ and by Direct Electrolysis at PbO₂ Anodes. *J. Electrochem. Soc.*, 158, P87–P92.
- [10] Amadelli, R., & Velichenko, A. (2001). Lead Dioxide Electrodes for High Potential Anodic Processes. *J. Serbian Chemical Society*, 66, 835–845.
- [11] Azzam, M. O., Al-Tarazi, M., & Tahboub, Y. (2000). Anodic destruction of 4-chlorophenol solution. *J. Hazardous Materials*, B75, 99–113.
- [12] Gherardini, L., Michaud, P. A., Panizza, M., Cominellis, Ch., & Vatistas, N. (2001). Electrochemical oxidation of 4-chlorophenol for wastewater treatment. *J. Electrochem. Soc.*, 148 (6), D78–D82.