

4840975

*Handwritten signature*

*Гутьеррес Портилла Джонни Вилард Фернандо*

*(Колумбия)*

«Электрокаталитическое окисление 2,4-  
дихлорфеноксиуксусной кислоты и ее натриевой соли  
с использованием платиносодержащих электродов и  
анодов содержащих  $\text{SnO}_2$ »

(02.00.04 – Физическая химия)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

17 МАР 2011

Москва - 2011 г.

Работа выполнена на кафедре физической и коллоидной химии факультета физико-математических и естественных наук Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Российский университет дружбы народов».

**Научный руководитель:** кандидат химических наук, доцент  
Колосов Евгений Николаевич

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук, профессор  
Зайцев Борис Ефимович

доктор химических наук  
Гринберг Виталий Аркадьевич

**Ведущая организация:** Институт общей и неорганической химии  
им. Н.С. Курнакова РАН

Защита диссертации состоится « 29 » \_\_марта\_\_ 2011 г в \_\_15\_\_ часов \_\_30\_\_ минут на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.203.14 при Российском университете дружбы народов по адресу: 117923, г. Москва, ул. Орджоникидзе, д. 3, зал № 2\_.

С диссертацией можно ознакомиться в Учебно-научном информационном библиографическом центре Российского университета дружбы народов по адресу: 117198, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6.

Автореферат разослан «\_\_» февраля 2011 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
кандидат химических наук



Е. Н. Колосов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

Загрязнение окружающей среды стойкими органическими загрязнителями (СОЗ) — одна из основных экологических проблем современности. Стокгольмская конвенция 2009г. требует полного уничтожения двенадцати СОЗ, в число которых входят и хлорсодержащие ароматические соединения. В настоящее время их всё еще широко используют в качестве связующих при производстве полимеров и компонентов некоторых трансформаторных, гидравлических и конденсаторных масел.

Загрязнения окружающей среды возникают не только вследствие работы различных предприятий, сбрасывающие ядовитые отходы производства в сточные воды, часть из которых попадает в природные источники воды (реки, озера или моря). Значительный вклад в загрязнение биосферы вносит сельское хозяйство, особенно учитывая непрерывную интенсификацию этой отрасли для обеспечения пищей растущего населения планеты. Для повышения урожайности используются различные виды хлорорганических соединений - пестицидов, в том числе гербициды и фунгициды, устойчивость и ядовитость которых обеспечили им безусловный успех в борьбе с насекомыми (в том числе с малярийными комарами), различными сорняками и прочими вредителями сельскохозяйственных культур, уничтожающих посевы. Например, при использовании гербицидов урожайность пшеницы может возрасти в несколько раз. Наиболее широко хлорорганические соединения использовались в сельском хозяйстве во многих сельхозпроизводящих странах в 1970-х и в начале 1980-х годов.

Хлорорганические вещества являются самыми токсичными из синтезированных когда-либо человеком, а высокая устойчивость пестицидов к физическим, химическим или биологическим воздействиям способствует опасному их влиянию на живые организмы, включая человека. Уникальные химические структуры пестицидов, часто являющихся ароматическими хлорорганическими соединениями, не поддаются обычным процессам химического и биологического разложения.

Сегодня используются смеси разных типов пестицидов, что может приводить к еще более тяжелым последствиям.

Известно, что ядовитое действие таких веществ вызвано присутствием в их молекулах хлора. Направленное удаление атомов хлора позволяет уменьшить токсичность хлорсодержащих органических соединений. Соединения, не содержащие хлор, легче подвергаются дальнейшей биологической деструкции. В связи с этим представляется необходимой разработка эффективных методов удаления хлора из хлорорганических загрязнителей. Гербицид 2,4-дихлорофеноксиуксусная кислота (известный как 2,4-Д) – до сих пор используется достаточно широко. Только в Канаде ежегодно применяется более четырех миллионов кг этого гербицида для контроля роста сорняков при выращивании пшеницы.

Предложено множество различных методов для удаления и деструкции

хлорорганических соединений и их метаболитов из водных сред: методы с использованием адсорбции на различных материалах, в том числе состоящих из активированного угля и специфичных полимеров, процесс сухого окисления, суперкритическое окисление органических веществ, биологическая деградация, озонизация, обработка ультрафиолетовым излучением, и другие методы.

В последние годы большое внимание уделяется методам разрушения ядов и биоустойчивых органических соединений в воде путем электрохимических обработок. Перспективной является возможность полного удаления хлора из хлорсодержащих органических соединений, включая полихлордифенилы, синтетические пестициды и хлорсодержащие диоксины, с использованием электрокаталитического метода анодного окисления. Набор анодных материалов, использовавшихся при электроокислении органических загрязнителей достаточно широк, однако проблема поиска состава новых катализаторов, обладающих высокой каталитической активностью, стабильной работой и дешевой продолжает оставаться очень актуальной, особенно учитывая продолжающееся накопление хлорсодержащих органических веществ ароматического ряда в воде и почве, их особую устойчивость к биодegradации.

Поэтому, для изучения характеристик приготовленных электрокатализаторов и нахождения кинетических параметров реакций электроокисления были выбраны типичные представители широко используемых хлорорганических соединений (гербицид 2,4-дихлорофеноксисукусная кислота и ее натриевая соль).

### **Цели и задачи работы**

**Целью данной работы** является определение кинетических параметров процесса окисления 2,4-дихлорофеноксисукусной кислоты и ее соли и оценка стадийной схемы их полного окисления для выбора оптимальных условий разрушения гербицида.

### **Задачи исследования:**

1. Приготовить катализаторы, активные в реакциях электроокисления гербицидов 2,4-Д и натриевой соли 2,4-Д и изучить их характеристики.
2. Изучить кинетику реакций окисления 2,4-Д и натриевой соли 2,4-Д методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) и УФ- спектроскопии.
3. Получить характеристики адсорбции 2,4-Д и натриевой соли 2,4-Д на образцах  $Pu/Pt$ ,  $Pt/Ti$ ,  $Pt(Pb)/Ti$ ,  $Pt(Pb)/Pt$  электрокатализаторов в кислых водных растворах.
4. Определить возможный состав промежуточных веществ первых стадий полного электроокисления гербицидов.
5. Провести сравнение поведения платиносодержащих катализаторов и катализаторов, не содержащих платины.

**Научная новизна.** В настоящей работе впервые проведено изучение окисления гербицидов 2,4-Д и натриевой соли 2,4-Д на электрокатализаторах Pt/Ti, Pt(Pb)/Ti, Pt(Pb)/Pt, SnO<sub>2</sub>/Ti и показана активность модифицированных Pb катализаторов в реакции электродеградации. Методом циклической вольтамперометрии определены физические характеристики всех приготовленных платинированных электродов и измерены их стационарные электродные потенциалы в кислых водных растворах гербицидов, найдены кинетические параметры реакций окисления гербицидов.

Получены изотермы адсорбции 2,4-Д и 2,4-ДNa на электродах Pt/Pt, Pt/Ti, Pt(Pb)/Ti, Pt(Pb)/Pt в кислых водных растворах. Получены характеристики стадийной схемы электроокисления 2,4-дихлофеноксисукусной кислоты и ее натриевой соли, ход реакций электроокисления изучен с помощью УФ и ИК спектроскопии, ЦВА и метода газовой хроматографии.

**Практическая значимость работы и полученных результатов** вытекает из означенных в разделе «Актуальность работы» проблем, связанных с подбором электрокатализаторов для электроокисления хлорорганических соединений в водной среде. Например, в работе экспериментально установлено, что Pt/Pt электрокатализаторы показывают высокую активность и стабильность работы в реакциях электродеградации молекул гербицидов, а электрокатализаторы из платинированного титана проявляют существенную активность в реакциях окисления гербицидов, при этом скорость реакции электроокисления 2,4-Д превышает скорость окисления натриевой соли 2,4-Д.

Заметные скорости окисления изученных гербицидов зарегистрированы для SnO<sub>2</sub>/Ti, SnO<sub>2</sub>(Bi)/Ti и SnO<sub>2</sub>(Sb)/Ti электрокатализаторов.

Используемые системы могут быть рекомендованы для практического использования при разрушении 2,4-Д.

**Личный вклад автора.** Непосредственно автором были приготовлены все изученные электрокатализаторы и проведены исследования поведения этих катализаторов в реакциях окисления 2,4-дихлофеноксисукусной кислоты и ее соли. Проведен анализ полученных результатов, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, выводы из работы.

**Апробация работы.** Основные положения диссертации докладывались на 3 всероссийских конференциях:

1. Всероссийская конференция. «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН-2008)». Воронеж.
2. XLV Всероссийская конференция по проблемам математики информатики, физики и химии. РУДН, Москва, 2009.
3. XLVI Всероссийской конференции по проблемам математики, физики и химии. РУДН, Москва, 2010.

**Публикации.** По результатам опубликовано 9 печатных работ, в том числе, 6 статей в изданиях рекомендованных перечнем ВАК.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, 3-х глав, выводов и списка цитируемой литературы (143 наименования), изложена на 123 страницах машинописного текста, содержит 3 таблицы и 55 рисунков, приложение.

### **Основное содержание работы**

**Во введении** обоснована актуальность темы исследования, изложены цели и задачи диссертационной работы.

**В первой главе**, представляющей собой литературный обзор, изложен материал, посвященный основным проблемам загрязнения водной среды хлорорганическими веществами и методам очистки воды от токсичных хлорорганических веществ, обсуждаются существующие теории электрохимического окисления и механизмы деградации гербицидов. Рассматриваются экспериментальные методы изучения процессов электроокисления на гетерогенных катализаторах.

**Во второй главе** приведено описание приготовления и подготовки электродов - катализаторов окисления, процедуры подготовки и очистки посуды для проведения электрохимических измерений, приготовления рабочих растворов. Описаны использованные реактивы. Подробно описано аппаратное обеспечение эксперимента, описаны использованные методики электрохимических измерений и электролиза. Приведены методики приготовления образцов для проведения анализов с использованием ИК и УФ-спектроскопии, спектроскопии ПМР, газовой хроматографии, химического анализа.

Приведены методики, использованные для приготовления платинированных платиновых и титановых электродов, титановых электродов, покрытых диоксидом олова, электродов модифицированных Pb, Sb и Bi.

**В третьей главе** описаны полученные результаты и проведено их обсуждение.

В работе приготовлено более 90 электродов восьми разных составов для реакций электроокисления, имеющих различающиеся стационарные электродные потенциалы и разные коэффициенты шероховатости.

Изложены оригинальные результаты изучения адсорбции и окисления 2,4-Д в кислых водных растворах на электродах разного состава (гладкая платина, платинированная платина, платинированный титан, электроды модифицированные свинцом, оксидный электрод  $\text{SnO}_2/\text{Ti}$ ), включая исследования методом ЦВА, УФ и ИК спектроскопии, газовой хроматографии и химического анализа. Представлены результаты изучения окисления натриевой соли 2,4-Д на приготовленных электрокатализаторах.

## Стационарные электродные потенциалы и факторы шероховатости.

Определения стационарных электродных потенциалов электродов определенного состава в кислых водных растворах гербицидов выполнено для всех приготовленных электродов. Для примера на рис.1 приведены результаты измерения стационарного электродного потенциала Pt/Pt электрода в растворе 2,4-дихлофеноксисукусной кислоты (2,4-Д) в 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

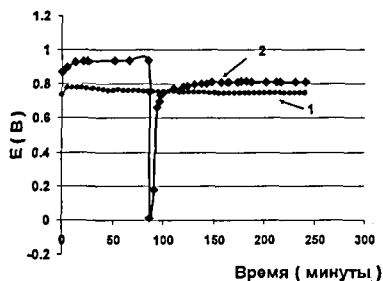


Рис 1. Стационарные электродные потенциалы (НВЭ): (1) гладкая платина (••••) и (2)Pt/Pt (♦♦♦♦) электродов в растворе 2,4-Д в 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Добавление 2,4-Д в фоновый раствор 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> уменьшает величину стационарного электродного потенциала (равновесие который устанавливается при t > 120мин), что свидетельствует о незначительной диссоциативной адсорбции 2,4-Д на Pt/Pt электроде.

В табл. 1 даны величины электродных потенциалов в кислом растворе 2,4-ДNa.

Табл. 1. Стационарные электродные потенциалы электродов в фоновом растворе 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и в растворе 2,4-ДNa в 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Тип электрода	0,5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	24ДNa + 0,5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	E, В	E, В
Pt	0.84	0.73
Pt/Pt	0.94	0.60
Pt/Pd-Ru	0.93	0.91
Pt/Pd	0.87	0.84
Ti	0.53	0.42
Pt/Ti	0.71	0.70
SnO <sub>2</sub> /Pt	0.70	0.68
Pt(Pb)/Ti	0.89	0.88
Pt(Pb)/Pt	0.90	0.87
SnO <sub>2</sub> /Ti	0.55	0.49
SnO <sub>2</sub> (Sb)/Ti	0.56	0.52
SnO <sub>2</sub> (Bi)/Ti	0.64	0.63

Из экспериментальных потенциодинамических зависимостей рассчитаны истинные площади поверхности электродов и факторы шероховатости F (Табл.2).

Табл. 2. Характеристики поверхностей полученных электрокатализаторов.

Тип электрокатализатора	Способ расчета	Sист (см <sup>2</sup> )	Sвнд (см <sup>2</sup> )	F=Sист/Sвнд
Pt	По пику десорбции водорода	15.1	2.0	7.5
Pt/Pt	-/-	108.1	2.0	54.0
Pt/Pt	-/-	35.4	2.0	17.7
Pt/Ti	-/-	118.6	2.0	59.3
Pt/Pd	-/-	231.9	2.0	116
Pt/Pd-Ru	адсорбции водорода	452.4	2.0	226.19
Pt(Pb)/Ti	По пику десорбции водорода	121	1.6	75.7
Pt(Pb)/Pt	-/-	86.9	1.6	54.3

### Адсорбция и окисление 2,4-Д.

Основным методом изучения реакции электроокисления 2,4-Д и 2,4-ДNa стал метод регистрации потенциодинамических I-E (ток - потенциал) кривых в кислых водных растворах в интервале потенциалов от 0 до 1,5В для платинированных электродов и от -0,1В до 2,5В для оксидных электродов на основе титана при разных скоростях развертки потенциала: 20, 50, 100 мВ/с.

#### а) Pt/Pt электрод.

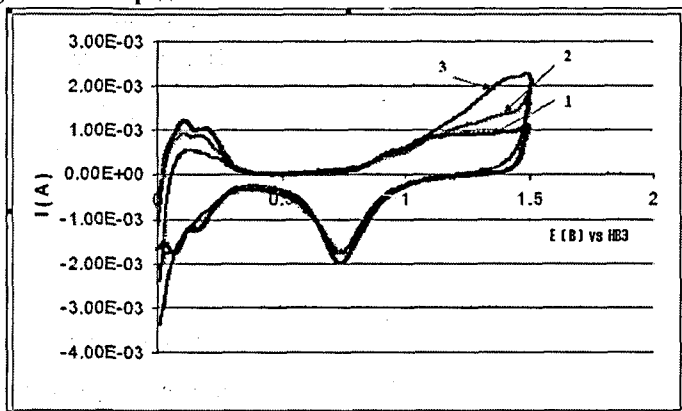


Рис. 2. I-E кривые на Pt/Pt электродах при разных концентрациях 2,4-Д: (1) - кривая в фоновом растворе 0,5 М  $H_2SO_4$ , (2) - кривая в растворе (0,5 М  $H_2SO_4$  +  $1.2 \times 10^{-4}$  М 2,4-Д) и (3) - кривая в растворе (0,5 М  $H_2SO_4$  +  $2.05 \times 10^{-3}$  М 2,4-Д) при скорости развертки потенциала 100 мВ/с.

Как видно из рис. 2. потенциодинамические кривые, полученные для фонового раствора 0,5 М  $H_2SO_4$  и для раствора содержащего 2,4-Д ( $10^{-4}$  М) в 0,5 М  $H_2SO_4$  различаются по площади анодных пиков окисления при электродных потенциалах E от 1,2 до 1,5В. Это свидетельствует об окислении 2,4-Д, на что также указывает уменьшение пика десорбции кислорода для раствора 2,4-Д на катодной ветви (при E ~ 0,7В относительно НВЭ). В области десорбции водорода пик, отвечающий 2,4-Д, меньше чем фоновый, что можно объяснить адсорбцией 2,4-Д. Отчетливо видно, что площади анодных пиков окисления 2,4-Д увеличиваются с ростом концентрации гербицида.

Уменьшения количества платины, используемой при изготовлении электрокатализаторов можно достигнуть, применяя платинированные титановые электроды.

Характер потенциодинамических зависимостей окисления 2,4-Д в кислом растворе на Pt/Ti электроде отличается от I-E зависимостей реакция окисления для Pt/Pt электроде.



б) Pt/Ti электрод.

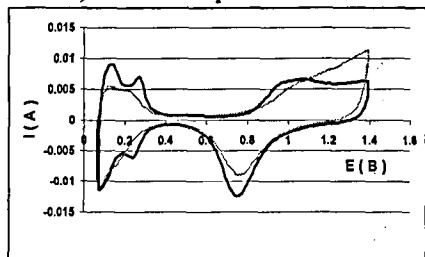


Рис. 3 . Потенциодинамические I-E зависимости для электрода Pt/Ti в растворах 2,4-Д: 1- (—) фоновый раствор (0,5М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>); 2- (---) раствор 2,4-Д концентрации  $1.10^{-4}$ М в 0,5М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (скорость развертки 100мВ/с).

в) Pt(Pb)/Ti электрод.

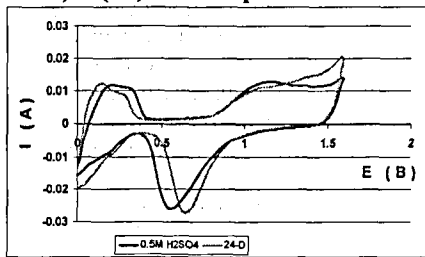


Рис.4. Потенциодинамические I-E зависимости для электрода Pt(Pb)/Ti: (1) (—) в 0,5М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2) (---) 2,4-Д в 0,5М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (скорость развертки 100мВ/с).

Хорошо видно, что для электрода Pt/Ti в кислом растворе 2,4-Д максимальная интенсивность пика окисления регистрируется при  $E \approx 1,35$ В и наблюдается уменьшения десорбционных пиков водорода за счет сильной адсорбции 2,4-Д (Рис. 3).

Стационарный потенциал Pt(Pb)/Ti электрода в кислом растворе 2,4-Д превышает стационарный потенциал Pt/Ti электрода на 0,2В. Это приводит к тому, что пик десорбции водорода на потенциодинамической кривой для электрода Pt(Pb)/Ti в растворе 2,4-Д смещается в катодную область, а максимум пика окисления 2,4-Д, также как и пик десорбции кислорода (Рис. 4), смещается в анодную область.

г) Pt(Pb)/Pt электрод.

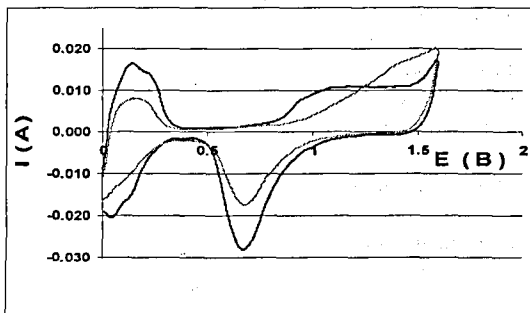


Рис.5. Потенциодинамические I-E зависимости для электрода Pt(Pb)/Pt при скорости развертки 100 мВ/с (1) (—) 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2) (---) 2,4-Д в 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

#### д) $\text{SnO}_2/\text{Ti}$ электрод.

Сравнение потенциодинамических зависимостей электрода  $\text{SnO}_2/\text{Ti}$  в фоновом растворе и в кислом растворе 2,4-Д показывает что интенсивность анодных токов реакции электроокисления 2,4-Д значительно превосходят анодные пики окисления в фоновом растворе в интервале потенциалов 1,7-2,5В. (Рис. 6). Это говорит о том, что несодержащий платину электрод  $\text{SnO}_2/\text{Ti}$  активен в реакции окисления 2,4-Д, хотя и при существенно более высоких анодных потенциалах.

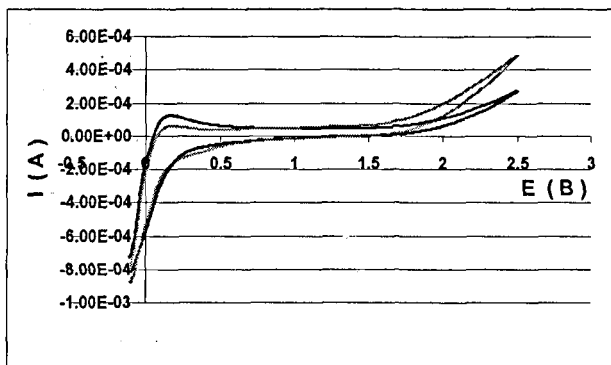


Рис.6. Потенциодинамические I-E кривые: 1 - (—) для фоновой раствора 0,05 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 2- (---) 2,4-Д ( $10^{-3}$  М) в 0,05 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Регистрация потенциодинамических зависимостей для разных электродов в кислых водных растворах 2,4-Д разных концентраций показала, что интенсивности пиков окисления возрастают с ростом концентрации 2,4-Д (рис.7) и дезактивации электродов в изученном интервале концентраций не наблюдается.

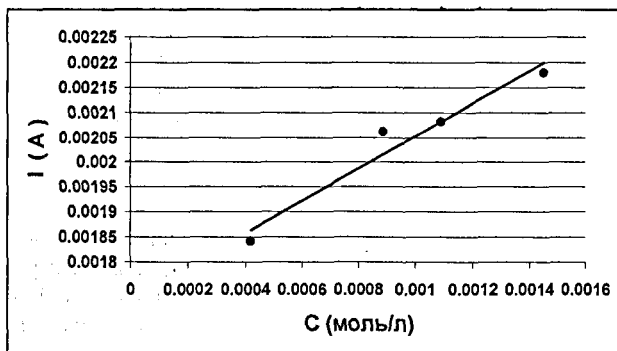


Рис.7. Зависимость тока окисления 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты в 0,5 М растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на Pt/Pt электроде от концентрации 2,4-Д.

Анализ потенциодинамических зависимостей для платинированных электродов позволил получить изотермы адсорбции 2,4-Д (Рис 8.)

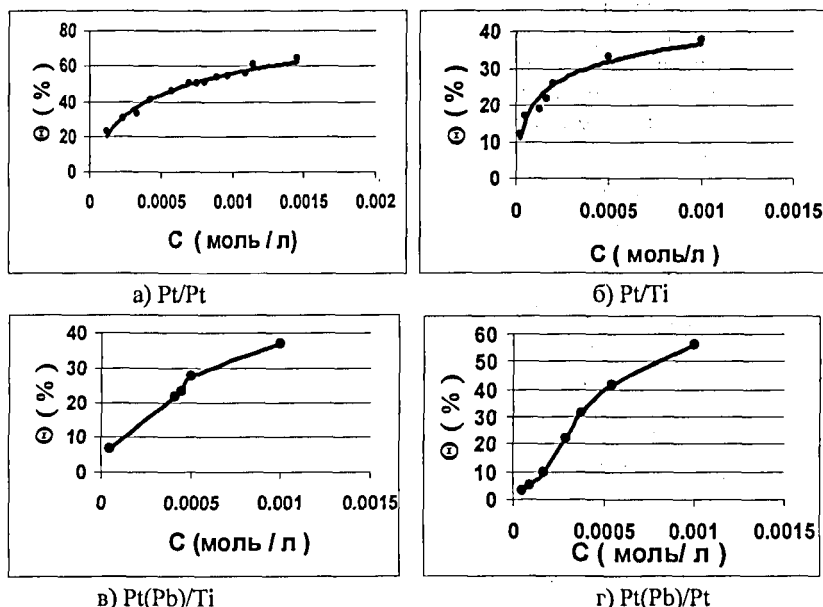
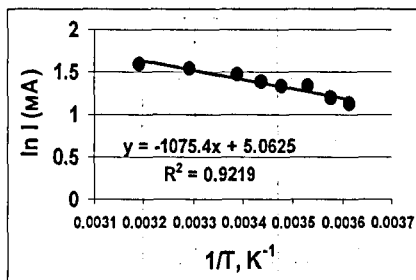


Рис.8.Концентрационные зависимости степеней заполнения ( $\Theta$ , %) 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты в 0,5 М  $H_2SO_4$  для Pt/Pt (а), Pt/Ti (б), Pt(Pb)/Ti (в), Pt(Pb)/Pt (г) электродов при комнатной температуре.

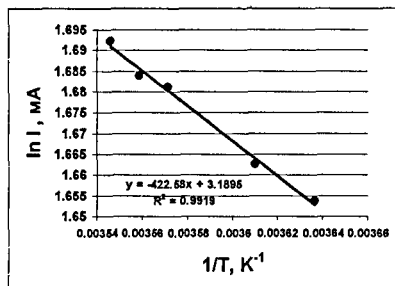
Хорошо видно что при одной и той же концентрации 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты степени заполнения  $\Theta$  электродов Pt/Pt и Pt(Pb)/Pt значительно превышают степени заполнения Pt/Ti и Pt(Pb)/Ti электродов, что указывает на влияние подложки электрода на процесс адсорбции. В тоже время, влияние добавок Pb практически не изменяет степени заполнения электродов.

#### Определение кажущейся энергии активации.

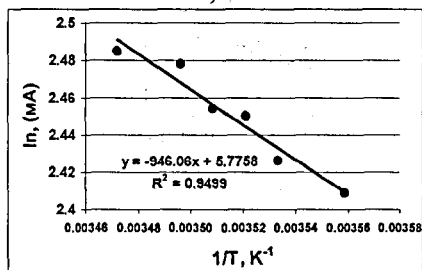
Величину кажущейся энергии активации реакции электроокисления 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты в 0,5М  $H_2SO_4$  для электродов разного состава определяли из потенциодинамических зависимостей при разных температурах, регистрируя токи окисления ( $I_{ок}$ ) при одном и том же электродном потенциале  $\sim 1,5$  В(н.в.э.). Рис 9 (а, б, в).



а)



в)



б)

Табл.3

№	Электрод	$E_a$ , Кдж/моль
1	Pt/Pt	8,9
2	Pt(Pb)/Pt	7,9
3	Pt(Pb)/Ti	3,5

Рис.9. Аррениусовские зависимости: ток окисления  $I_{(ок)}$  2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты на: Pt/Pt (а), Pt(Pb)/Pt (б), Pt(Pb)/Ti (в) электродах от обратной температуры.

Близкие значения величин кажущихся энергий активации электроокисления 2,4-Д на Pt/Pt и Pt(Pb)/Pt электродах может свидетельствовать о схожих схемах протекания процесса окисления на этих электродах. (Табл.3).

#### Регистрация УФ-спектров.

За процессом электродеградации 2,4-Д на платинированных электродах следили по изменениям УФ-спектров образцов для разных времен электролиза гербицида.

#### а) Pt электрод.

На Рис.10 приведены УФ-спектры поглощения исходного 2,4-Д и образцов после проведения электролиза. Хорошо видно, что интенсивный пик поглощения при  $\lambda \sim 200$ нм, отвечающий присутствию в пробе исходного 2,4-Д падает по мере протекания электролиза. Одновременно для образцов, подвергавшихся электролизу более 2 часов, начинает возрастать пик поглощения при  $\lambda \sim 260$ нм, что свидетельствует о появлении в образцах промежуточных соединений. Интенсивность этого пика достигает максимального значения для образцов, подвергавшихся электролизу 6 часов и затем начинает уменьшаться. После 11 часов электролиза практически исчезает пик поглощения при  $\lambda \sim 280$ нм.

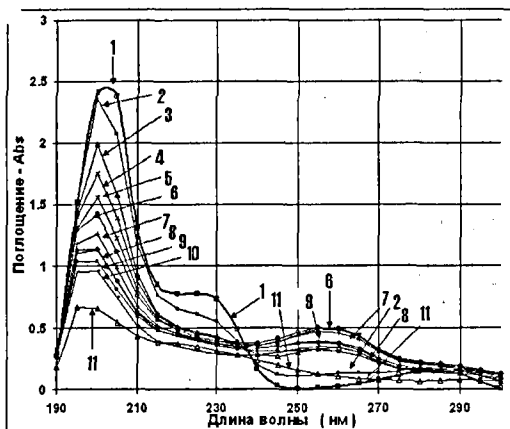


Рис.10. УФ спектры- исходный раствор 2,4-Д (1) и после электролиза на Pt электродкатализаторе: (2) - 1ч. электролиза; (3) - 2ч; (4) - 3ч; (5) - 4ч; (6) - 6ч; (7) - 7ч; (8) - 8ч; (9) - 9ч; (10) - 10ч; (11) - 11ч электролиза 2,4-Д.

### Химический анализ.

#### Окисление 2,4-Д на гладкой платине.

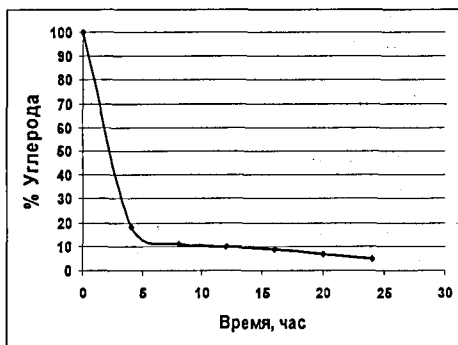


Рис.11. Уменьшение количества органического углерода в продуктах электроокисления 2,4-Д на Pt электроде во время электролиза.

Химический анализ лиофильного остатка показал, что общее содержание органического углерода в пробах, взятых в разные времена электролиза, непрерывно уменьшается и становится меньше 10% через 20 часов электролиза (Рис 11), что подтверждает процесс разрушения хлорорганического вещества. Подобные опыты были проведены для процесса окисления на разных электродах.

## Натриевая соль 2,4-Д.

### а) Окисление на Pt/Ti электроде.

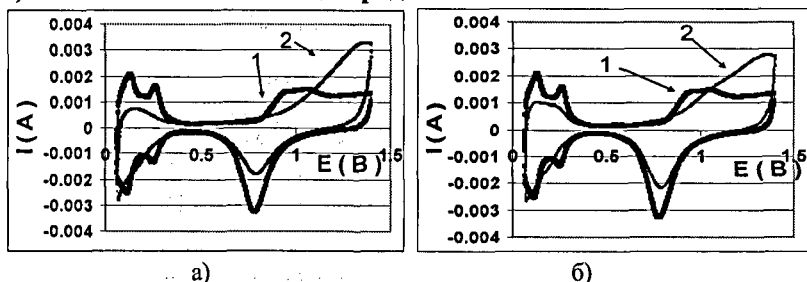


Рис.12. Потенциодинамические I-E зависимости для электрода Pt/Ti в 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1) и в растворе натриевой соли 2,4-Д в 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2) при скорости развертки 20 мВ/с: а) концентрация соли 1.10<sup>-3</sup>М; б) концентрация соли 1.10<sup>-4</sup>М.

Как видно из рис. 12, рост концентрации натриевой соли 2,4-ДNa в 0,5 M серной кислоте приводит к возрастанию площадей под пиками окисления, что свидетельствует о возрастании скорости окисления 2,4-ДNa с увеличением концентрации гербицида, одновременно уменьшается площадь пика десорбции водорода.

### б) Окисление на Pt(Pb)/Ti электроде и Pt(Pb)/Pt электроде

На рис.13 и 14 представлены потенциодинамические I-E зависимости электроокисления растворов одинаковой концентрации натриевой соли 2,4-Д на Pt(Pb)/Ti и Pt(Pb)/Pt электродах. Сравнение этих зависимостей показывает большую площадь области окисления 2,4-Д на Pt(Pb)/Pt электроде по сравнению с Pt(Pb)/Ti.

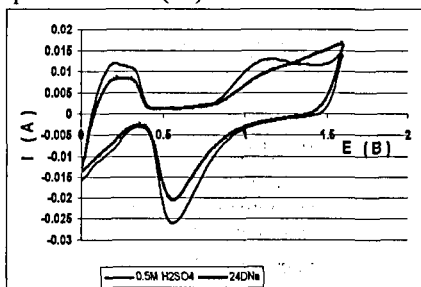


Рис.13. Потенциодинамические I-E зависимости для электрода Pt(Pb)/Ti (при скорости развертки 100 мВ/с): (1) (—) 0,5M раствор серной кислоты (2) (---) натриевая соль 2,4-Д (1.10<sup>-3</sup>М) в 0,5 M серной кислоте.

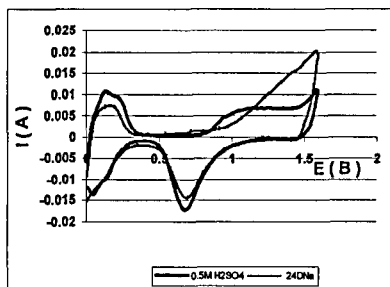
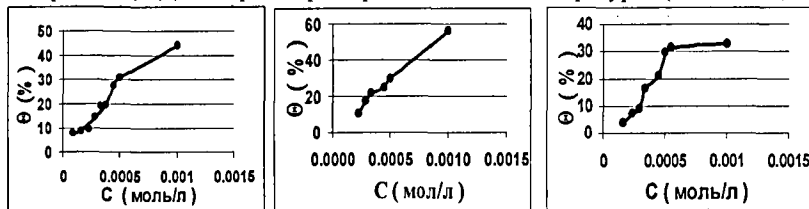


Рис.14. Потенциодинамические I-E зависимости для электрода Pt(Pb)/Pt при скорости развертки - 100 мВ/с: ((1) (—) 0,5 M серной кислоте (2) (---) натриевой соли 2,4-Д (1.10<sup>-3</sup>М) в 0,5 M серной кислоте.

Для электродов Pt/Ti, Pt(Pb)/Ti и Pt(Pb)/Pt были рассчитаны изотермы адсорбции 2,4-ДNa из растворов при комнатной температуре. (Рис.14. а, б, в)

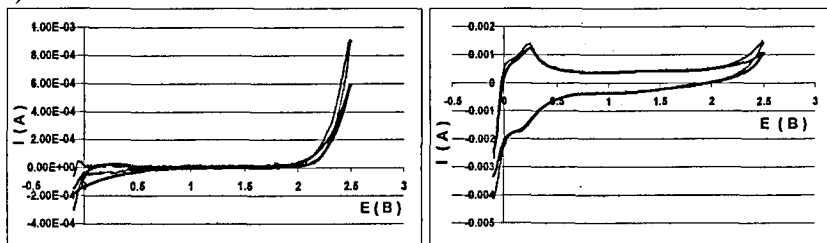


а) б) в)

Рис.15. Степени заполнения ( $\Theta$ , %) при адсорбции натриевой соли 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты из 0,5M  $H_2SO_4$  на Pt/Ti (а), Pt(Pb)/Ti (б), Pt(Pb)/Pt (в) электрокатализаторах.

### Окисление на оксидных электродах.

Опыты с электродами  $SnO_2/Ti$ ,  $SnO_2(Bi)/Ti$  и  $SnO_2(Sb)/Ti$  показали неодинаковую их активность в реакции электроокисления 2,4-ДNa (Рис.16 а, б, в).



а) б)

Рис.16 а. Потенциодинамические I-E зависимости для электрода (а)  $SnO_2/Ti$  и (б)  $SnO_2(Bi)/Ti$  в фоновом растворе (0,5M  $H_2SO_4$ ) (—) и в растворе 2,4-ДNa (0,5M  $H_2SO_4$ ) (---).

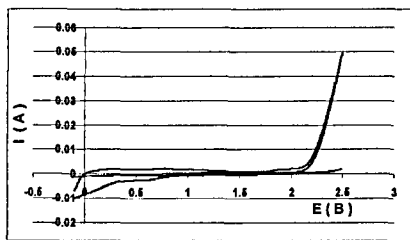


Рис.17.

Потенциодинамические I-E зависимости для электрода  $SnO_2(Sb)/Ti$  в фоновом растворе (0,5M  $H_2SO_4$ ) (—) и в растворе 2,4-ДNa (0,5M  $H_2SO_4$ ) (---).

### Сравнительный анализ УФ –спектров 2,4-Д и натриевой соли 2,4-Д.

О глубине протекания реакции электрохимического окисления кислоты 2,4-Д и натриевой соли 2,4-Д на разных электродах судили по изменению

интенсивностей в УФ-спектрах поглощения по мере протекания электролиза.  
(Рис.18.)

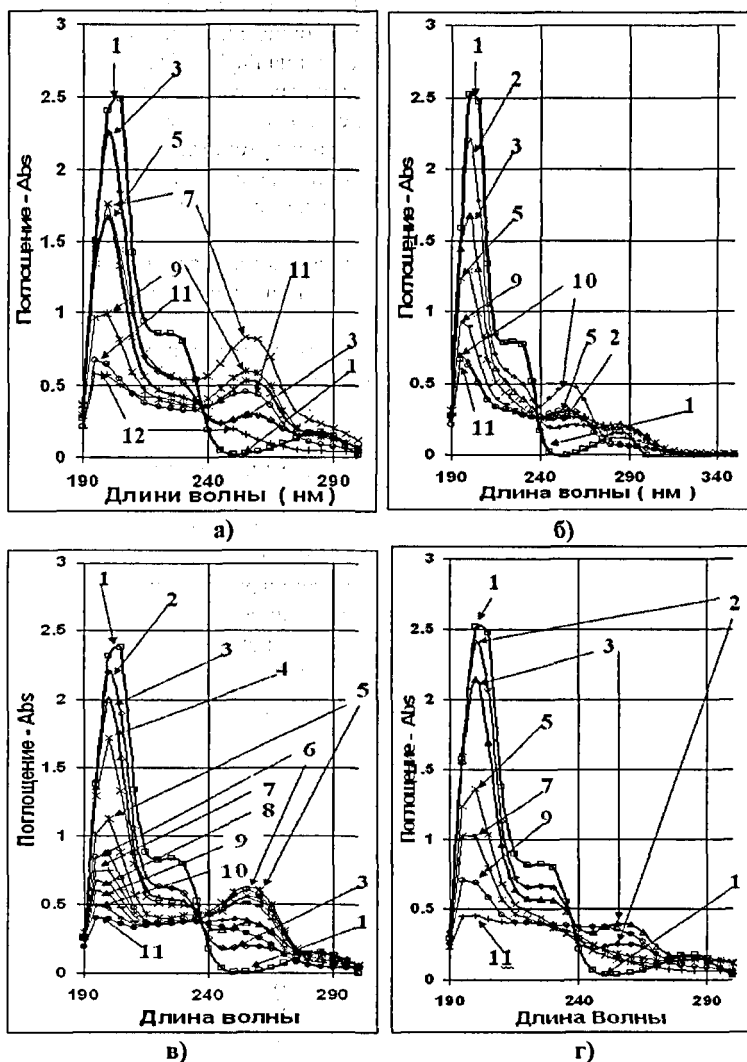


Рис.18. Уф спектры 2,4-Д и натриевой соли 2,4-Д образцов, подвергавшихся электролизу на разных платинированных электродах: а) 2,4-Д на Pt/Ti, б) натриевая соль 2,4-Д на Pt/Ti, в) 2,4-Д на Pt(Pb)/Ti, г) натриевая соль 2,4-Д на Pt(Pb)/Ti → 1) исходные вещества; (2) – после 1 ч. электролиза; (3) - после 2ч. электролиза; (4) - после 3ч. электролиза; (5) - после 4ч. электролиза; (6)-



после 5ч.электролиза; (7) после - 6ч. (8) после - 7ч. (9) после - 8ч. (10) - после 10ч. (11) - после 12ч. (12) - после 16ч электролиза.

Сравнение зависимостей на рис.18 (а) и 18 (в) показывает, что наибольшая концентрация интермедиатов при окислении 2,4-Д на Pt/ Ti электроде превышает концентрацию этих же частиц на Pt(Pb)/Ti электроде. При этом максимальная концентрация промежуточных соединений на Pt/Ti электроде достигается после 6 часов электролиза, а затем начинает уменьшаться. Наибольшая концентрация промежуточных веществ при окислении натриевой соли 2,4-Д на Pt(Pb)/Ti электроде достигается через 5 часов электролиза, а затем существенно уменьшается в ходе дальнейшего электроокисления.

Образование нестабильных промежуточных веществ, поглощающих в УФ-спектрах при  $\lambda \sim 260$  нм, обнаружено при проведении электродеградации для всех изученных электродов (Pt, Pt/Ti, Pt(Pb)/Ti).

Наибольшая концентрация промежуточных соединений поглощающих в области  $\lambda \sim 260$  нм обнаружена в случае окисления 2,4-Д на Pt/ Ti электроде - рис 18 (а), натриевой соли 2,4-Д на Pt/ Ti -рис. 18(б)).

Почти полное исчезновение пика поглощения  $\lambda \sim 280$  нм), отвечающего присутствию исходного вещества наблюдается после 4 часов электролиза.

Учитывая, что молекулы дихлорфенола и бензохинона имеют близкие полосы поглощения в УФ спектрах, можно предположить, что обнаруженное поглощение в области частот  $\lambda \sim 260$  нм свидетельствует о вероятном образовании этих неустойчивых промежуточных соединений при электроокислении молекул гербицидов. Исследования окисленных образцов гербицидов методом газовой хроматографии (с помощью хроматографа "хроматэк - кристалл 2000" ) позволили обнаружить некоторые соединения, такие как 2,4-дихлорфенол и его производные, которые затем исчезали при дальнейшем электролизе. (Рис.19 (а, б, в)).

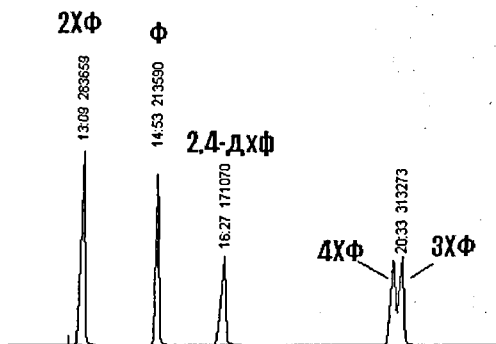


Рис.19.(а). Хроматограмма смеси чистых модельных веществ: (2ХФ-2-хлорфенол, Ф-фенол, 2,4-дхф-2,4-дихлорфенол, 4ХФ-4-хлорфенол, 3ХФ-3-хлорфенол.

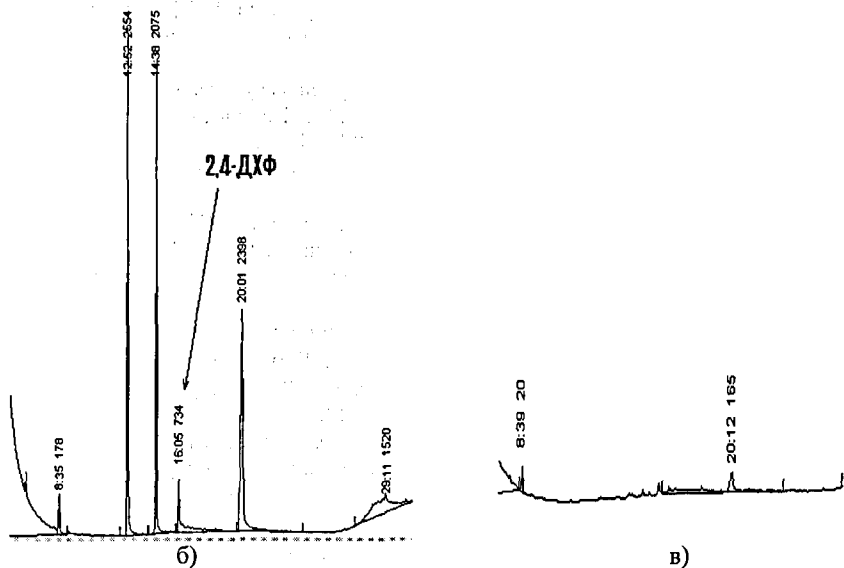


Рис.19.(б, в). Хроматограммы вытяжки, экстрагированной хлороформом из кислого раствора 2,4-Д, б) после 2 часов; в) после 6 часов его электролиза на Pt-электроде.

## ВЫВОДЫ

1. Впервые проведено изучения электрокаталитического окисления 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты и ее натриевой соли в кислых водных растворах при комнатной температуре на Pt/Ti, Pt(Pb)/Ti, Pt(Pb)/Pt и зарегистрированы значительные скорости окисления этих веществ.
2. Проведено сравнение степеней покрытия молекулами 2,4-Д и 2,4-ДNa поверхностей Pt/Pt и Pt/Ti, Pt(Pb)/Ti и Pt(Pb)/Pt электрокаталитизаторов и найдено что Ti подложка уменьшает адсорбцию молекул гербицидов, а модифицирование платинированных титановых электродов свинцом практически не влияет на адсорбцию хлорорганических молекул.
3. Определены кажущиеся энергии активации электроокисления 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты на Pt/Pt, Pt(Pb)/Pt и Pt(Pb)/Ti электродах и 2,4-ДNa на Pt/Ti электроде и предположено, что окисление 2,4-Д на Pt/Pt и Pt(Pb)/Pt электродах происходит по схожим схемам.
4. Анализ УФ-спектров исходных образцов гербицидов и образцов подвергшихся электроокислению показал существование последовательного механизма окисления молекул 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты и ее натриевой соли с образованием промежуточных нестойких продуктов, предположительно дихлорфенолов и их производных. Образование дихлорорфенола подтверждено результатами, полученными методом газовой хроматографии.
5. Найдено, что присутствие модифицирующих добавок Pb в составе электрокаталитизаторов уменьшает концентрацию промежуточных соединений в процессе окисления 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты на Pt(Pb)/Ti электроде по

сравнению с окислением на Pt/Ti электроде. Менее выраженный эффект уменьшения концентрации промежуточных соединений наблюдался для натриевой соли дихлорфеноксиуксусной кислоты.

6. Впервые изучена электродеградация 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты и ее натриевой соли на несодержащих Pt электродах SnO<sub>2</sub>/Ti и электродеградация 2,4-ДNa на модифицированных SnO<sub>2</sub>(Bi)/Ti и SnO<sub>2</sub>(Sb)/Ti электродах и обнаружены значительные скорости электроокисления при более высоких анодных потенциалах, чем на платине и платинированных электродах.

7. На основании проведенных экспериментов электроды Pt/Ti предлагаются в качестве оптимальных электрокатализаторов окисления 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты и ее натриевой соли в кислых водных средах.

#### **Основные результаты были опубликованы в следующих изданиях:**

1. М. Д. Веденяпина, Е. Д. Стрельцова, Д. В.Ф. Гутьеррес, А. А. Веденяпин. Электрохимическая деградация типичного гербицида.//Конденсированные среды и межфазные границы. -2009.- Том 11, № 2, С. 111—113.
2. Д.В.Ф. Гутьеррес, Е.Н. Колосов, В.Д. Щепилов. Электрокаталитическое окисление 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты и ее натриевой соли на платинированном титане в кислой водной среде.// Естественные и технические науки. -2010-. № 2, С.120-126.
3. Д.В.Ф. Гутьеррес, Е.Н. Колосов. Анодное окисление токсичных хлорорганических веществ на платинированных электрокатализаторах. // «Известия Курского государственного технического университета». -2010.- № 2 (31), С.35-42.
4. Е.Н.Колосов, Д.В.Ф. Гутьеррес. Электроокисление гербицидов 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4-Д) и натриевой соли 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты на платинированных электродах разного состава.//Естественные и технические науки. -2010.- № 4, С.46-53.
5. Д.В.Ф. Гутьеррес, Е.Н. Колосов. Электрокаталитическая деградация гербицида 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4-Д) в кислой водной среде на платинированном платиновом аноде. //Вестник РУДН. Серия: Экология и безопасность жизнедеятельности.-2010.- № 2. С. 69-74.
6. Д.В.Ф. Гутьеррес, Е.Н. Колосов. Интермедиаты электроокисления 2,4-Д и 2,4-д Na на платинированных анодах состава Pt/Ti, Pt(Pb)/Ti, Pt (Pb) /Pt. // «Известия Юго-Западного государственного университета». -2011-. № 1 (32), С.40.
7. М. Д. Веденяпина, Е. Д. Стрельцова, Д. В.Ф. Гутьеррес, А. А. Веденяпин, Д.В.Ф. Гутьеррес, Е.Н. Колосов. Электрокаталитическое окисление 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты. Тезисы докладов Всероссийской конференции. «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН-2008)», Воронеж .-2008.- С.107-108
8. Д.В.Ф. Гутьеррес, Е.Н. Колосов. Электрокаталитическое превращения дихлорофенолов на Pt/Pt в кислых водных растворах. // Тезисы докладов «XLV Всероссийской конференции по проблемам математики, физики и химии», М., РУДН. -2009.- С.171-172.
9. Д.В.Ф. Гутьеррес, Е.Н. Колосов. Активность платинированных титановых электрокатализаторов в реакции электроокисления 2,4-Д и натриевой соли 2,4-Д в кислых водных растворах». // Тезисы докладов «XLVI Всероссийской конференции по проблемам математики, физики и химии», М., РУДН.-2010.- С.158-160.

**Гутьеррес Портилла Джонни Вилард Фернандо (Колумбия)**

«Электрокаталитическое окисление 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты и ее натриевой соли с использованием платиносодержащих концентраций х электродов и анодов содержащих SnO<sub>2</sub>»

Работа посвящена выяснению особенностей реакций окисления гербицидов 2,4-Д и натриевой соли 2,4-Д на электрокатализаторах Pt/Ti, Pt(Pb)/Ti, Pt(Pb)/Pt, SnO<sub>2</sub>/Ti. Показана активность модифицированных Pb катализаторов в реакции электродеградации гербицидов. Методом циклической вольтамперометрии определены физические характеристики всех приготовленных платинированных электродов и измерены их стационарные электродные потенциалы в кислых водных растворах гербицидов, найдены кинетические параметры реакций окисления гербицидов. Проведено сравнение степеней покрытия молекулами 2,4-Д и 2,4-ДNa поверхности Pt/Pt и Pt/Ti, Pt(Pb)/Ti и Pt(Pb)/Pt электрокатализаторов и найдено что Ti подложка уменьшает адсорбцию молекул гербицидов, а модифицирование платинированных титановых электродов свинцом практически не влияет на адсорбцию хлорорганических молекул. Анализ УФ-спектров образцов гербицидов, подвергшихся электроокислению, позволил предположить существование последовательного механизма окисления молекул 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты и ее натриевой соли с образованием промежуточных нестойких продуктов, предположительно дихлорфенолов и их производных. Образование дихлорфенола подтверждено результатами, полученными методом газовой хроматографии.

Впервые изучена электродеградация 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты и ее натриевой соли на несодержащих Pt электродах SnO<sub>2</sub>/Ti и электродеградация 2,4-ДNa на модифицированных SnO<sub>2</sub>(Bi)/Ti и SnO<sub>2</sub>(Sb)/Ti электродах и обнаружены значительные скорости электроокисления при более высоких анодных потенциалах, чем на платине и платинированных электродах.

**Gutierrez Portilla Johnny Vilard Fernando (Colombia)**

«Electrocatalytic oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and its sodium salt using platinum electrodes and anodes containing SnO<sub>2</sub>»

The work is devoted to study of the peculiarities of electrocatalytic oxidation of herbicides 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and its sodium salt with the use of the platinum electrodes Pt/Ti, Pt(Pb)/Ti, Pt(Pb)/Pt, and anodes containing SnO<sub>2</sub>. The activity of modified by Pb catalysts in the reaction of herbicides electrodegradation was shown. The physical characteristics of all prepared platinized electrodes are determined by the method of cyclic voltammetry and their stationary electrode potentials in the acid aqueous solutions of herbicides were measured. Some kinetic parameters of the reactions of oxidation of herbicides are found. The coverage degrees with molecules 2,4- D and 2,4-[D]Na of the surfaces of Pt/Pt and Pt/Ti, Pt (Pb) /Ti and Pt (Pb)/Pt of electrocatalysts were compared and found that Ti base layer decreases the adsorption of the molecules of herbicides, but the modification of the platinized titanium electrodes by lead practically does not affect the adsorption of chlororganic molecules. Analysis of the UV spectra of the models of the herbicides subjected electrooxidation it allowed to assume existence of the sequential mechanism of the oxidation of the molecules of 2,4- dichlorophenoxyacetic acid and its sodium salt with the formation of intermediate unstable products, supposedly dichlorophenols and their derivatives. The formation of dichlorophenol is confirmed by the results, obtained by the method of gas chromatography. For the first time studied electrodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and its sodium salt on electrodes SnO<sub>2</sub>/Ti and electrodegradation of 2,4-[D]Na on modified SnO<sub>2</sub> (Bi) /Ti and SnO<sub>2</sub>(Sb)/Ti electrodes and the significant speeds of electrooxidation with the higher anodic potentials than on platinum and platinized electrodes are discovered.

Подписано в печать: 24.02.2011

Заказ № 5027 Тираж - 100 экз.

Печать трафаретная.

Типография «11-й ФОРМАТ»

ИНН 7726330900

115230, Москва, Варшавское ш., 36

(499) 788-78-56

[www.autoreferat.ru](http://www.autoreferat.ru)