

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ PbO_2 В ВОДООЧИСТКЕ

© 2019 г. Ф. Смайли^а, *, А. Бенчеттара^а

^аЛаборатория электрохимии, коррозии, металлургии и неорганической химии, химический факультет,
Университет науки и техники – Уари Бумедьен, п/я 32, Эль Алия Баб Эззуар, 16111 Алжир

*e-mail: rahmasmaili@yahoo.fr

Поступила в редакцию 19.01.2018 г.

После доработки 12.09.2018 г.

Принята к публикации 30.03.2019 г.

В настоящей работе осуществлено электроосаждение диоксида свинца на свинцовом электроде потенциостатическим методом в растворе 0.5 М серной кислоты при 1.3 В (н. к. э.) в течение 30 мин. Результат рентгеновского дифракционного анализа показал, что кристаллическая структура PbO_2 в кислом растворе представляет собой чистый β - PbO_2 . Электроразложение хлорида трис(4-(диметиламино)фенил)метилия (краситель метиловый фиолетовый 10В) в водном растворе 0.1 М сульфата натрия исследовано потенциостатическим методом с применением β - PbO_2 в качестве анода. Метиловый фиолетовый 10В успешно окислялся гидроксильными радикалами, генерированными при электроокислении воды на поверхности электрода Pb/β - PbO_2 . Анодное окисление метилового фиолетового 10В соответствовало кинетике псевдопервого порядка. Время и приложенный потенциал производили значительное воздействие на электрохимическое разложение метилового фиолетового 10В на электроде Pb/β - PbO_2 со скоростью разложения 10.5 г/(м² сут).

Ключевые слова: электрод Pb/PbO_2 , электрохимическое окисление, метиловый фиолетовый 10В, очистка

DOI: 10.1134/S0424857019100086

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время загрязнение сточной воды токсичными органическими красителями представляет собой огромную проблему. Она вызвала повышенный интерес к разработке мощных методов окисления, таких как метод электрохимического окисления для удаления и разложения токсичных органических красителей до их попадания в водоемы [1]. Этот электрохимический метод может быть осуществлен двумя путями [2–5]: непосредственно, когда органическое загрязняющее вещество окисляется в результате переноса электронов непосредственно на электроде (например, при разложении красителя реактивного черного 5 [6] и удалении красителя маляхитового зеленого в водном растворе [7]), или косвенно, когда этот перенос электронов происходит с участием некоторых электроактивных частиц (например, при ускоренном обесцвечивании диазокрасителя кислотного коричневого 14 в водной среде [8] и обесцвечивании красителя основного желтого CI 28 [9]). На механизм электрохимического окисления значительно влияет электродный материал, который классифицируют как активный или неактивный в зависимости

от его характеристик адсорбции гидроксильных радикалов [10]. Для электрохимической обработки растворов красителей было исследовано множество электродных материалов, таких как оксид олова SnO_2 [11–14], оксид рутения (RuO_2) [15], оксид иридия (IrO_2) [16], графит [17], платина (Pt) [18] и легированный бором алмаз (ЛБА), который представляет собой наиболее подходящий анод для электрохимического окисления, поскольку он производит большее количество гидроксильных радикалов (OH^\bullet), чем другие анодные материалы [19–21], однако стоимость получения, повышенное энергопотребление и низкая механическая устойчивость этих материалов стимулировали применение альтернативных дешевых материалов [22]. PbO_2 заметно проявил себя как превосходный металлооксидный электрод для удаления органических соединений благодаря своей низкой стоимости по сравнению с благородными металлами, простоте получения, химической устойчивости в агрессивных средах [23–26], а также своему высокому перенапряжению кислорода, что ставит его в ряд наиболее часто используемых анодов для разложения органических соединений [27–29]. Цель настоящего исследования заключается в

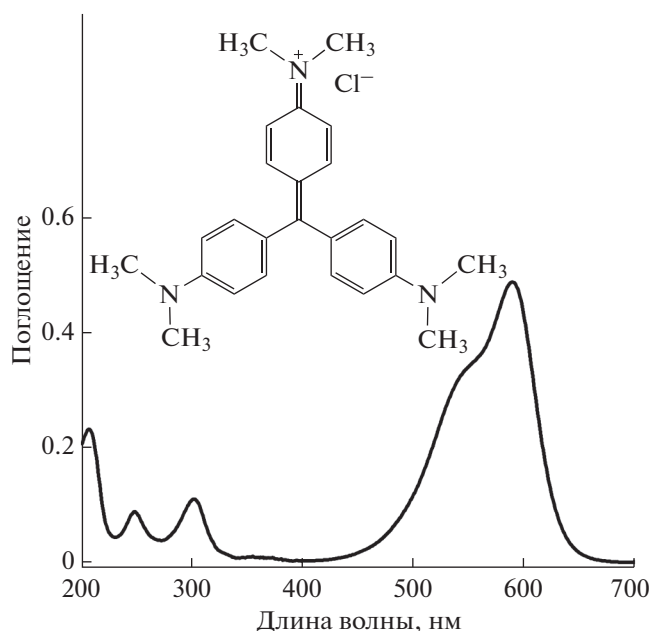


Рис. 1. Спектр в УФ и видимом диапазонах раствора 10^{-5} М метилового фиолетового 10В.

том, чтобы продемонстрировать интерес к процессу непосредственного электрохимического окисления при разложении красителя. В данном контексте настоящее исследование сосредоточено на окислении метилового фиолетового 10В в водном растворе на пленочном электроде PbO_2 . Краситель метиловый фиолетовый 10В или основной фиолетовый 3 также известен как кристаллический фиолетовый и генциановый фиолетовый. Его широко применяют в качестве фиолетового красителя в текстильной промышленности для окрашивания хлопка и шелка [30]. Он также находит применение в производстве художественных и печатных красок [31]. Он способен вызывать умеренное раздражение глаз, производя болезненную сенсibilизацию к свету [32], и является высокотоксичным для клеток млекопитающих; кроме того, при поглощении в опасных количествах через кожу он может вызывать раздражение кожи и пищеварительного тракта [31, 33].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и реагенты

Все химические вещества, использованные в настоящей работе, имели категорию “ч. д. а.”. Эксперименты осуществляли при постоянной температуре 25.0°C . В настоящем исследовании использовали сульфат натрия Na_2SO_4 с чистотой 99% в качестве фонового электролита. Серную кислоту с чистотой 97% использовали при анодировании свинцового электрода для получения

диоксида свинца. Раствор красителя получали, растворяя метиловый фиолетовый 10В в концентрации 10^{-2} М в растворе 0.1 М сульфата натрия (pH 6). Все электрохимические измерения осуществляли, используя потенциостат модели Versastat 3, управляемый с помощью программного обеспечения Versa-Studio. Электрохимические исследования осуществляли в стеклянной ячейке с тремя электродами, включая электрод PbO_2 (42.14 cm^2) в качестве рабочего электрода, насыщенный каломельный электрод (н. к. э.), наполненный KCl, в качестве электрода сравнения (XR 110, Radiometer) и вспомогательный электрод, изготовленный из углеродного войлока (30 cm^2). Чтобы получить воспроизводимое состояние поверхности образца, осуществляли предварительную обработку свинцовой подложки перед анодированием. Свинец полировали в установке Mesapol Presi типа 2В в потоке воды, используя карбид кремния 1200/4000, а затем водную суспензию 0.3 мкм Al_2O_3 . Перед каждым исследованием полированный образец промывали дистиллированной водой.

Анализ

Анодный слой PbO_2 исследовали, используя рентгеновский дифрактометр PANalytical X'pert PROMPD Alpha1 с излучением CuK_α ($\lambda = 0.15418\text{ nm}$). ИК-спектры с преобразованием Фурье регистрировали, используя спектрометр Bruker ALPHA-P. Эти спектры обрабатывали и анализировали с помощью программного обеспечения для сбора данных OPUS 6.5.

Спектры красителя в УФ и видимом диапазонах от 200 до 800 нм регистрировали, используя спектрофотометр Shimadzu 1800. В этом спектре максимум поглощения метилового фиолетового 10В наблюдали при длине волны (λ_{max}) 590 нм. Таким образом, остаточную концентрацию красителя в реакционной смеси при различной продолжительности реакции вычисляли, измеряя интенсивность поглощения при $\lambda_{\text{max}} = 590\text{ nm}$ по калибровочной кривой.

Эффективность обесцвечивания выражали следующим соотношением [34]:

$$\text{Эффективность (\%)} = (1 - c_t/c_0), \quad (1)$$

где c_0 представляет собой начальную концентрацию метилового фиолетового 10В, и c_t представляет собой концентрацию субстрата в момент времени t в процессе реакции. Рисунок 1 представляет спектр в УФ и видимой области раствора 10^{-5} М метилового фиолетового 10В.

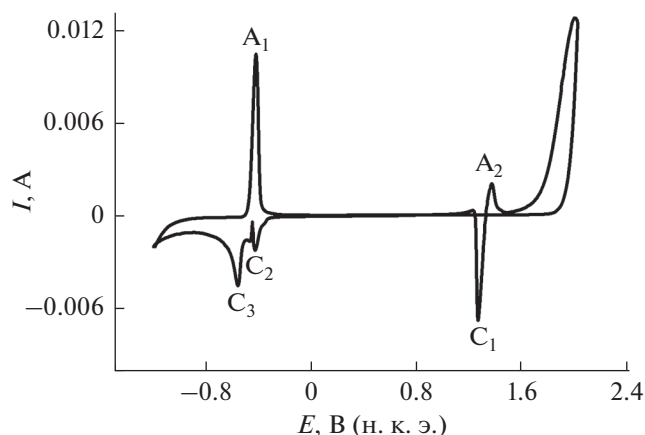


Рис. 2. Циклическая вольтамперограмма Pb в растворе 0.5 М H₂SO₄ при скорости развертки потенциала 5 мВ/с.

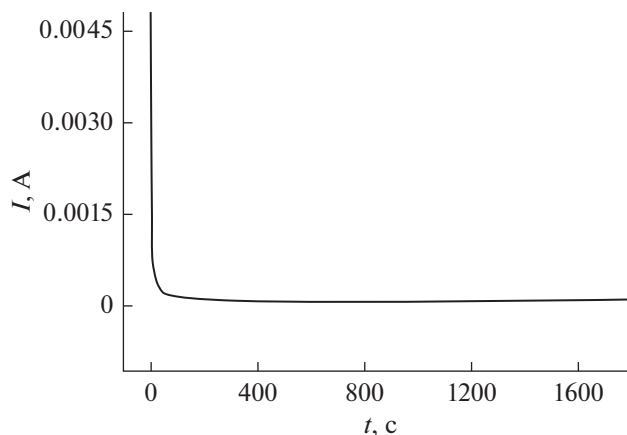


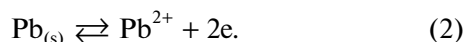
Рис. 3. Хроноамперограмма свинцового электрода при 1.3 В в растворе 0.5 М H₂SO₄ при 25°C.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Превращение свинца в пленку диоксида свинца

Циклическая вольтамперометрия. Рисунок 2 представляет циклическую вольтамперограмму на свинцовом электроде в растворе 0.5 М H₂SO₄ при 5 мВ/с. Развертку потенциала осуществляли в анодном направлении от -1.2 до 2.0 В. При развертке один анодный пик появляется при -0.43 В (A₁), однако в обратном направлении наблюдаются четыре пика: один анодный пик при 1.3 В (A₂) и три катодных пика при 1.25 В (C₁), -0.43 В (C₂) и -0.56 В (C₃), соответственно.

Пик (A₁) соответствует анодному окислению Pb до Pb²⁺ согласно уравнению:



После образования Pb²⁺ происходит химическое осаждение PbSO₄ на поверхности электрода согласно уравнению:



Интегрирование пика (A₁) дает количество электричества Q₁ = 0.111 Кл. Соответственно, молярная концентрация образующихся ионов Pb²⁺ составляет 3.83 × 10⁻⁶ М.

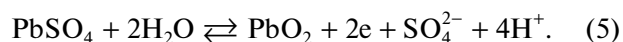
Поскольку ионное произведение PbSO₄: [Pb²⁺][SO₄²⁻] = 3.83 × 10⁻⁶ × 0.5 = 1.92 × 10⁻⁶ больше чем произведение растворимости PbSO₄ (K_S = 1.58 × 10⁻⁸), можно сделать вывод, что пленка PbSO₄ осаждается на свинцовом электроде.

Складывая уравнения (2) и (3), получаем (4):

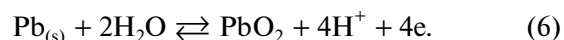


Пик (C₂) представляет собой восстановление Pb²⁺ до Pb, и пик (C₃) представляет собой восста-

новление PbSO₄ до Pb. При обратной развертке потенциала анодный пик (A₂), соответствующий окислению PbSO₄ до PbO₂, появляется согласно уравнению:



Складывая уравнения (4) и (5), получаем (6)



Пик (C₁) соответствует восстановлению PbO₂ до PbSO₄. На основании этих результатов можно сделать вывод, что полная реакция при образовании PbO₂ в растворе H₂SO₄ включает две стадии: на первой стадии Pb окисляется до PbSO₄, а затем на второй стадии PbSO₄ окисляется до PbO₂, и это происходит при более положительных потенциалах, чем 1.2 В.

Хроноамперометрия. Рисунок 3 показывает, что ток быстро уменьшается в течение первой секунды. Это начальное уменьшение обусловлено процессом заряжения двойного слоя. Ток продолжает уменьшаться и затем стабилизируется практически на постоянном уровне (0.078 мА). Уменьшение тока обусловлено постепенным покрытием свинцовой поверхности диоксидом свинца, в то время как постоянство тока является показателем скорости роста оксидной пленки, который контролирует механизм диффузии.

Исследование PbO₂

Рентгеновская дифракция. Рентгеновская дифрактограмма анодной пленки, выращенной в растворе 0.5 М H₂SO₄ при 1.3 В в течение 30 мин, представлена на рис. 4. Обычно PbO₂ существует в двух формах, включая тетрагональный β-PbO₂ и орторомбический α-PbO₂. Сравнивая получен-

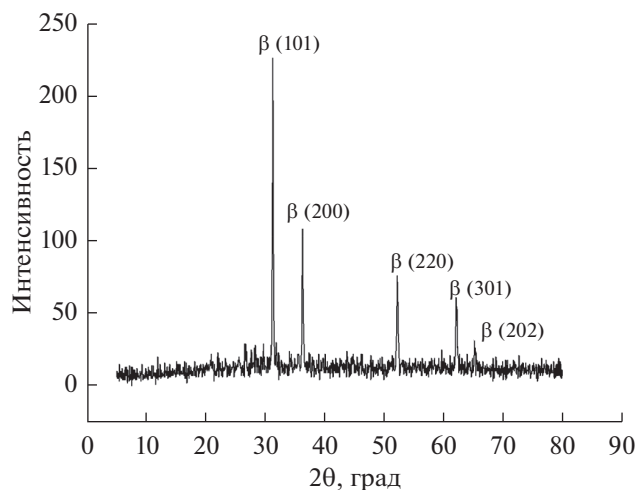


Рис. 4. Рентгеновская дифрактограмма пленки PbO_2 при регулируемом потенциале 1.3 В.

ные фазовые углы, соответствующие различным дифракционным пикам ((101 при $31.9^\circ 2\theta$), (200 при $36.1^\circ 2\theta$), (220 при $52.5^\circ 2\theta$), (310 при $62.4^\circ 2\theta$) и (202 при $66.7^\circ 2\theta$)), которые индцированы согласно карте JCPDS (номер 760564), видно, что кристаллическая структура PbO_2 представляет собой чистый $\beta\text{-PbO}_2$, что согласуется с литературными данными, согласно которым диоксид свинца, электроосажденный из кислого раствора, существует в форме $\beta\text{-PbO}_2$, но в щелочном растворе основной формой является $\alpha\text{-PbO}_2$ [35], и $\beta\text{-PbO}_2$ имеет пористую структуру, которая обеспечивает увеличенную площадь электроактивной поверхности для анодного окисления [36].

Спектроскопия импеданса. Метод спектроскопии электрохимического импеданса (EIS) использовали для исследования свойств анодного слоя, образующегося при 1.3 В. Измерения методом осуществляли при свободном потенциале в растворе 0.1 М Na_2SO_4 в диапазоне частот от 10^5 до 10^{-2} Гц с амплитудой 10 мВ. Диаграмма Найквиста границы раздела $\text{PbO}_2/\text{Na}_2\text{SO}_4$ (рис. 5) содержит полуокружность в высокочастотной области, которой соответствует реакция переноса заряда [37], и прямую линию в низкочастотной области, которой соответствует контролируемый диффузией процесс в электролите. Данные смоделированы для эквивалентной электрической цепи с применением программного обеспечения Zview software. Рисунок 5 (вставка) представляет эквивалентную цепь, в которой R_s (17.44 Ом) и R_{ct} (6419 Ом) представляют собой сопротивление раствора и сопротивление переноса заряда, соответственно, CPE_1 (2.29 мкФ) представляет собой постояннофазовый элемент двойного слоя; W представляет собой импеданс Варбурга (3843 Ом), обусловленный массопереносом

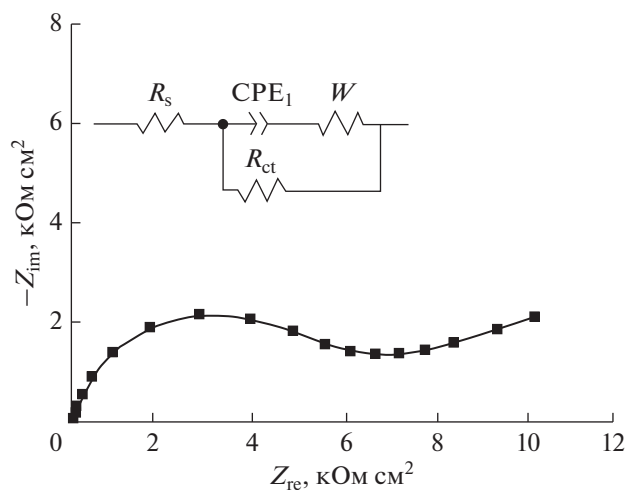
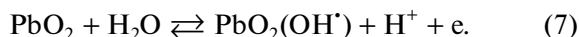


Рис. 5. Диаграмма Найквиста пленки PbO_2 , образующейся при 1.3 В в растворе 0.1 М Na_2SO_4 при 25°C .

ионов в поверхностной пленке, n (0.84) представляет собой коэффициент гомогенности ($0 < n \leq 1$). R_{ct} имеет относительно большое значение, потому что PbO_2 является химически устойчивым, и $n > 0.5$ показывает, что поверхность PbO_2 является гладкой и плоской [38].

Применение электролиза метилового фиолетового 10В

Рисунок 6 представляет вольтамперограмму с линейной разверткой на Pb/PbO_2 в растворе 0.1 М при скорости развертки потенциала 20 мВ/с. Кривая показывает, что потенциал начала выделения кислорода составляет 1.6 В (н. к. э.) (перенапряжение выделения кислорода на PbO_2 составляет 0.61 В (н. в. э.), что соответствует литературным данным (1.5–1.7 В (н. к. э.)) [39]. Такое поведение показывает, что Pb/PbO_2 имеет более широкое электрохимическое окно, обеспечивая возможность получения гидроксильных радикалов, адсорбированных на аноде PbO_2 , при положительной поляризации в области окисления воды (см. уравнение (7)). Эти адсорбированные гидроксильные радикалы (OH^\cdot) способны разлагать почти все органические загрязняющие вещества благодаря своей очень высокой окислительной силе (2.81 В (н. в. э.)) и отсутствию селективности по отношению к органическим микропримесям. Это подтвердили недавние исследования, показывающие почти полную минерализацию множества органических загрязняющих веществ [22]. В данном контексте исследовано анодное окисление красителя метилового фиолетового 10В на диоксиде свинца.



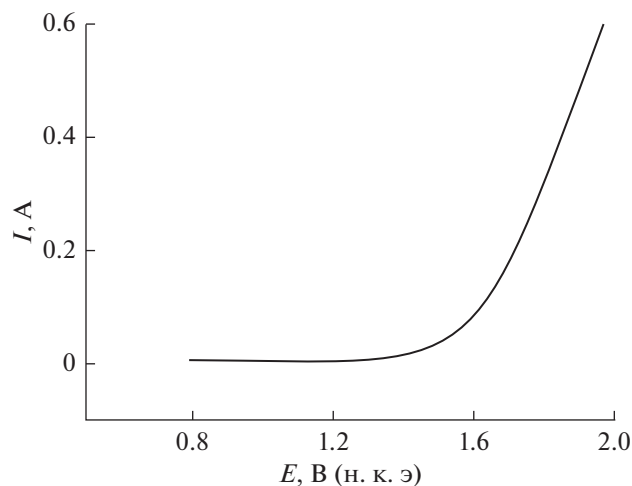


Рис. 6. Вольтамперограмма с линейной разверткой, полученная на электроде PbO₂ в растворе 0.1 М Na₂SO₄ при скорости развертки потенциала 20 мВ/с и 25°С.

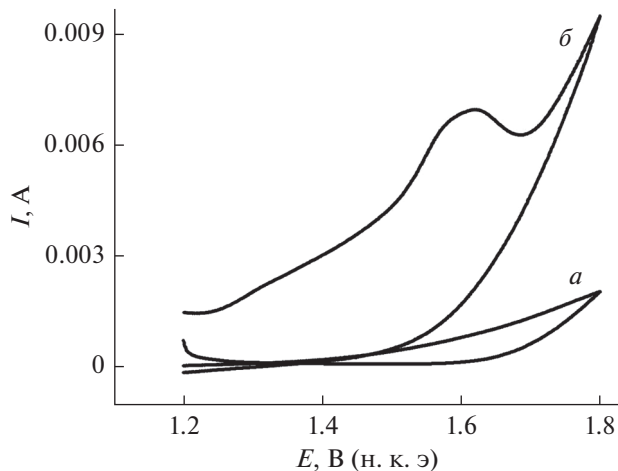


Рис. 7. Циклические вольтамперометрические кривые в растворе 0.1 М Na₂SO₄ (а) при отсутствии и (б) в присутствии 10⁻⁵ М метилового фиолетового 10В при 25°С и скорости развертки потенциала 20 мВ/с.

Чтобы продемонстрировать каталитические свойства PbO₂, электрохимическое поведение метилового фиолетового 10В исследовали на модифицированном PbO₂ свинцовом электроде в растворе 0.1 М Na₂SO₄ в присутствии 10⁻⁵ М метилового фиолетового 10В при скорости развертки потенциала 20 мВ/с и 25°С. Как показано на рис. 7, циклическая вольтамперометрия фонового электролита (0.1 М Na₂SO₄) не проявляет пика окисления на границе раздела Pb/PbO₂ в области потенциалов от 1.2 до 1.8 В (н. к. э.), но после добавления метилового фиолетового 10В в электролит (кривая б), анодный пик, соответствующий

прямому окислению метилового фиолетового 10В на поверхности PbO₂, наблюдали при 1.62 В (н. к. э.) в области потенциала выше выделения кислорода ($E > 1.6$ В (н. к. э.)), и это окисление представляет собой необратимый процесс. Это наблюдение можно интерпретировать присутствием большого количества гидроксильных радикалов (ОН[•]), образующихся на поверхности PbO₂, которые являются доступными только в условиях выделения кислорода и представляют собой очень сильный окислитель, способный реагировать с органическими соединениями [40], в данном случае с метиловым фиолетовым 10В (уравнение (8)):

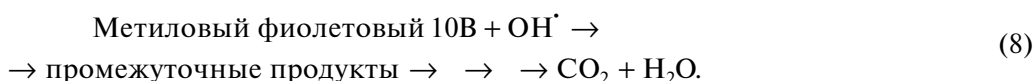


Рисунок 8 представляет изменение спектра поглощения в УФ и видимом диапазоне раствора 10⁻⁵ М метилового фиолетового 10В в течение его разложения в процессе электролиза при 1.7 В (н. к. э.). Исходный пик поглощения метилового фиолетового 10В до обработки наблюдается при 590 нм.

Экспериментальные результаты показали, что электрохимическое разложение метилового фиолетового 10В усиливается при увеличении продолжительности электролиза от 0 до 100 мин. Когда продолжительность электролиза достигала 100 мин, этот пик метилового фиолетового 10В при 590 нм полностью исчезал, позволяя сделать вывод, что произошло полное разложение метилового фиолетового 10В.

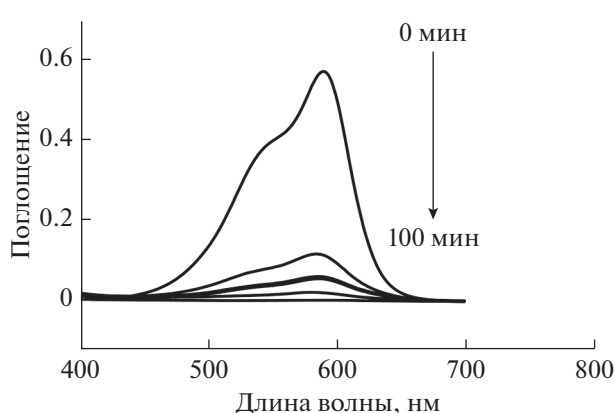


Рис. 8. Спектры поглощения в УФ и видимом диапазонах раствора 10⁻⁵ М метилового фиолетового 10В в 0.1 М Na₂SO₄ при различной продолжительности электролиза (от 0 до 100 мин) и 1.7 В.

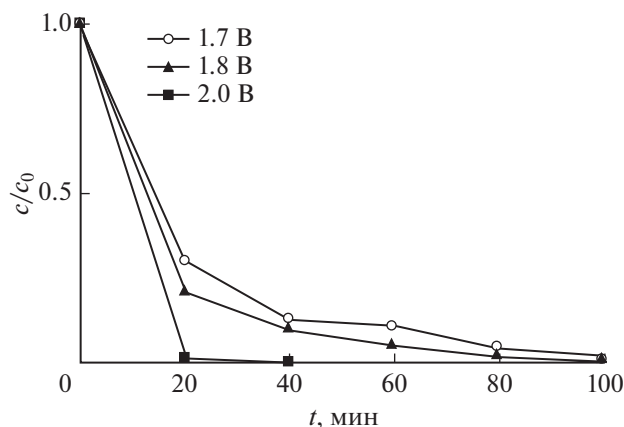


Рис. 9. Влияние потенциала на электрохимическое окисление 10^{-5} М метилового фиолетового 10В в 0.1 М Na_2SO_4 , $T = 25^\circ\text{C}$.

В электрохимической системе потенциал играет очень важную роль в течение процесса анодного окисления. Поведение метилового фиолетового 10В при разложении исследовали при различных потенциалах от области разряда воды от 1.7 до 2 В (рис. 9). Скорость реакции увеличивалась с увеличением потенциала. Возможное объяснение заключается в том, что при увеличении потенциала образуется больше гидроксильных радикалов.

Кинетика окисления может быть выражена следующим образом [41]:

$$\ln c_0/c_t = K_{\text{app}}t, \quad (9)$$

где c_0 представляет собой начальную концентрацию метилового фиолетового 10В, c представляет собой концентрацию в момент времени t , и K_{app} представляет собой кажущуюся константу скорости. Как показано в табл. 1, константы скорости разложения, составляющие 4.16×10^{-2} ($R^2 = 0.980$), 5.15×10^{-2} ($R^2 = 0.996$), $1.72 \times 10^{-1} \text{ c}^{-1}$ ($R^2 = 0.995$), были получены по наклону прямых для электролиза при 1.7, 1.8 и 2 В, соответственно. Следует отметить, что эффективность разложения метилового фиолетового 10В повышалась

Таблица 1. Значения константы скорости реакции псевдопервого порядка (K_{app}) и R^2 разложения красителя

Потенциал, В	Кажущаяся константа скорости, мин^{-1}	R^2
1.7	4.16×10^{-2}	0.980
1.8	5.15×10^{-2}	0.996
2	1.72×10^{-1}	0.995

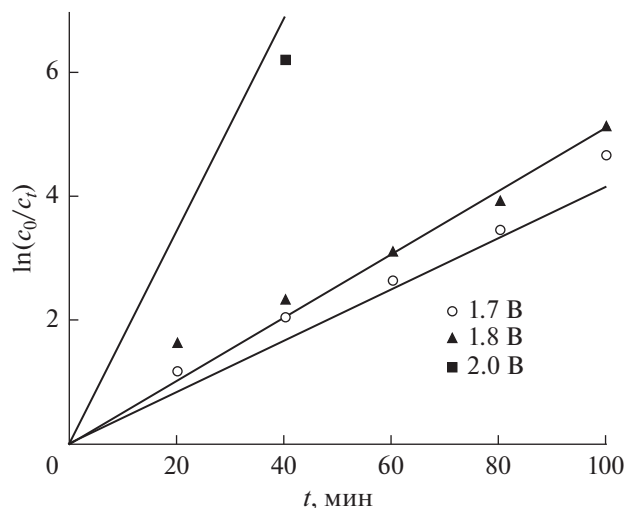


Рис. 10. График реакции псевдопервого порядка для разложения 10^{-5} М метилового фиолетового 10В.

при увеличении потенциала от 1.7 до 2 В вследствие образования большего количества OH^\cdot . Кинетика показывает, что разложение метилового фиолетового 10В (рис. 10) представляет собой процесс псевдопервого порядка.

Реакция псевдопервого порядка может быть обусловлена тем, что в потенциостатических условиях достигается стационарная концентрация радикалов OH^\cdot [42].

Чтобы подтвердить существование явления адсорбции и разложения для 10^{-5} М метилового фиолетового 10В в растворе 0.1 М Na_2SO_4 на $\beta\text{-PbO}_2$, проведен анализ методом ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье поверхности $\beta\text{-PbO}_2$ до и после разложения красителя (рис. 11). Спектр $\beta\text{-PbO}_2$ позволяет определить присутствие полосы колебаний от $\text{Pb}=\text{O}$, которой соответствуют линии в спектре $\beta\text{-PbO}_2$ (600.7215 ; 636.2537 ; 965.7335 ; 1052.9488 ; $1169.2358 \text{ cm}^{-1}$); с другой стороны, полученный спектр осадка, образовавшегося в результате разложения метилового фиолетового 10В на электроде $\beta\text{-PbO}_2$, позволяет продемонстрировать исчезновение специфических пиков метилового фиолетового 10В (исчезают два пика 1354.46 , 1600 , характерные для $\text{C}=\text{C}$; пик при 1164.25 cm^{-1} , соответствующий валентным колебаниям $\text{C}-\text{N}$, и пик при 1059.54 cm^{-1} , соответствующий деформационным колебаниям $\text{C}-\text{H}$) и появление новых пиков (3049.2091 и $3136.4244 \text{ cm}^{-1}$ — OH карбоксильной группы, $1406.4884 \text{ cm}^{-1}$ — CH_2 , 2186.7471 , 2351.4871 и $2338.5663 \text{ cm}^{-1}$ — $\text{C}\equiv\text{N}$) продуктов разложения красителя, помимо видимых на спектре следов $\beta\text{-PbO}_2$.

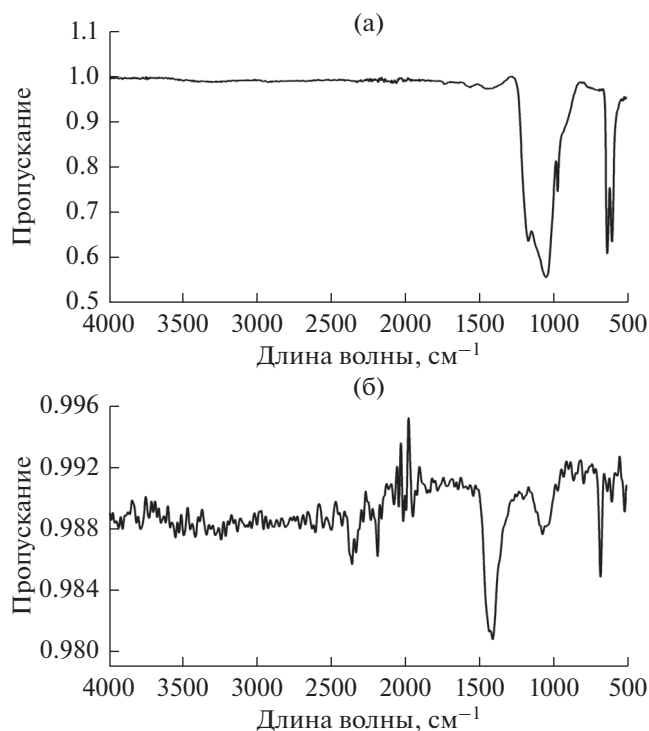


Рис. 11. ИК-спектр с преобразованием Фурье (а) электрода $\beta\text{-PbO}_2$, (б) после разложение 10^{-5} М метилового фиолетового 10В в 0.1 М Na_2SO_4 при 2 В в течение 20 мин.

ВЫВОДЫ

В настоящей работе диоксид свинца успешно получали на свинцовой подложке посредством анодирования в сернокислой среде, используя потенциостатический метод. Результат рентгеновского дифракционного анализа показал, что кристаллическая структура PbO_2 в кислом растворе представляет собой чистый $\beta\text{-PbO}_2$. Благодаря своему максимальному перенапряжению выделения кислорода (0.61 В (н. в. э.)) и максимальной электроактивной площади, электрокаталитическую эффективность электрода $\text{Pb}/\beta\text{-PbO}_2$ исследовали в электрохимическом окислении метилового фиолетового 10В. Электролитические исследования показали, что окисление метилового фиолетового 10В происходило посредством гидроксильных радикалов, образующихся при окислении воды на границе раздела $\beta\text{-PbO}_2$ и раствора 0.1 М Na_2SO_4 в потенциостатических условиях в нейтральной среде. Эти радикалы могут разлагать весь присутствующий краситель вследствие своей высокой окислительной силы и реакционной способности. Электрохимическое окисление метилового фиолетового 10В на электродах $\beta\text{-PbO}_2$ соответствует кинетике псевдопервого порядка. Время и приложенный потен-

циал значительно влияют на электрохимическое разложение метилового фиолетового 10В на электроде $\beta\text{-PbO}_2$ со скоростью разложения $10.5 \text{ г}/(\text{м}^2 \text{ сут})$.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор благодарит д-ра Б. Беллала Лаборатории хранения и валоризации энергии из возобновляемых источников химического факультета Университета науки и техники – Уари Бумедьен за содействие в спектроскопическом анализе в ультрафиолетовом и видимом диапазоне растворов до и после разложения красителя.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Настоящую работу финансировал Национальный комитет по оценке и программированию университетских исследований.

ПРОТИВОРЕЧИЕ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии у них противоречий интересов.

СОБЛЮДЕНИЕ СТАНДАРТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ С УЧАСТИЕМ ПОДОПЫТНЫХ ЖИВОТНЫХ

Настоящая работа не содержит исследования, выполненные кем-либо из авторов с участием подопытных животных.

СОБЛЮДЕНИЕ СТАНДАРТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ С УЧАСТИЕМ ПОДОПЫТНЫХ ЛЮДЕЙ

Настоящая работа не содержит исследования, выполненные кем-либо из авторов с участием подопытных людей.

ОТКРЫТЫЙ ДОСТУП

Настоящая статья распространяется в соответствии с условиями международной лицензии Творческого сообщества 4.0. Эта лицензия предоставляет пользователям права на неограниченное использование, применение и воспроизведение на любых носителях при условии упоминания автора и источника публикации, ссылки на лицензию, выданную Творческим сообществом, и любых изменений, внесенных в оригинал произведения.

УЧАСТИЕ АВТОРОВ

Все авторы приняли существенное участие в создании и разработке идеи, анализе и интерпретации данных, а также редактировали рукопись и утвердили заключительную редакцию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Rajeev, K. and Rais, A., Biosorption of hazardous crystal violet dye from aqueous solution onto treated ginger waste (TGW), *Desalin.*, 2011, vol. 265, p. 112.
- Panizza, M. and Cerisola, G., Direct And Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants, *Chem. Rev.*, 2009, vol. 109, p. 6541.
- Scialdone, O., Randazzo, S., Galia, A., and Silvestri, G., Electrochemical oxidation of organics in water: Role of operative parameters in the absence and in the presence of NaCl, *Water Res.*, 2009, vol. 43, p. 2260.
- Aquino, J.M., Irikura, K., Rocha-Filho, R.C., Bocchi, N., and Biaggio, S.R., A comparison of electrodeposited Ti/ β -PbO₂ and Ti-Pt/ β -PbO₂ anodes in the electrochemical degradation of the direct yellow 86 dye, *Quim. Nova.*, 2010, vol. 33, p. 2124.
- Cavalcanti, E.B., Garcia-Segura, S., Centellas, F., and Brillas, E., Electrochemical incineration of omeprazole in neutral aqueous medium using a platinum or boron-doped diamond anode: degradation kinetics and oxidation products, *Water Res.*, 2013, vol. 47, p. 1803.
- Jager, D., Kupka, D., Vaclavikova, M., Ivanicova, L., and Gallios, G., Degradation of Reactive Black 5 by electrochemical oxidation, *Chemosphere*, 2017, vol. 120, p. 405.
- Singh, S., Lien Lo, S., Srivastava, V.C., and Hiwarkar, A.D., Comparative study of electrochemical oxidation for dye degradation: Parametric optimization and mechanism identification, *J. Environ. Chem. Eng.*, 2016, vol. 4, p. 2911.
- Bassuoni, D.G., Hamad, H.A., El-Ashtouky, E-S.Z., Amin, N.K., and Abd El-Latif, M.M., Comparative performance of anodic oxidation and electrocoagulation as clean processes for electrocatalytic degradation of diazo dye Acid Brown 14 in aqueous medium, *J. Hazard. Mater.*, 2017, vol. 335, p. 178.
- Dušan, Z.M., Milka, L.A.I., Antonije, E.O., and Branimir, N.G., Decolorization of textile dye CI Basic Yellow 28 with electrochemically generated active chlorine, *Chem. Eng. J.*, 2012, vol. 206, p. 151.
- Sasidharan Pillai, I.M. and Gupta, A.K., Potentiostatic electrodeposition of a novel cost effective PbO₂ electrode: Degradation study with emphasis on current efficiency and energy consumption, *J. Electroanal. Chem.*, 2015, vol. 749, p. 16.
- Oliveira, F.H., Osugi, M.E., Paschoal, F.M.M., Profeti, D., Olivi, P. and Zanoni, M.V.B., Electrochemical oxidation of an acid dye by active chlorine generated using Ti/Sn_(1-x)Ir_xO₂ electrodes, *J. Appl. Electrochem.*, 2007, vol. 37, p. 583.
- Chen, Y., Hong, L., Xue, H., Han, W., Wang, L., Sun, X., and Li, J., Preparation and characterization of TiO₂-NTs/SnO₂-Sb electrodes by electrodeposition, *J. Electroanal. Chem.*, 2010, vol. 648, p. 119.
- Ciriaco, L., Santos, D., Pacheco, M.J., and Lopes, A., Anodic oxidation of organic pollutants on a Ti/SnO₂-Sb₂O₄ anode, *J. Appl. Electrochem.*, 2011, vol. 41, p. 577.
- Chen, Y., Ni, Q., Han, W., Wang, L., Kirk, D.W., and Thorpe, S.J., Electroless deposition of SnO_x-Sb nano-coating in ordered titania pores for enhancing electrical conductivity, *Scripta Mater.*, 2011, vol. 65, p. 986.
- Chen, X. and Chen, G., Stable Ti/RuO₂-Sb₂O₅-SnO₂ electrodes for O₂ evolution, *Electrochim. Acta*, 2005, vol. 50, p. 4155.
- Tolba, R., Tian, M., Wen, J., Jiang, Z., and Chen, A., Electrochemical oxidation of lignin at IrO₂-based oxide electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, 2010, vol. 649, p. 9.
- Regisser, F., Lavoie, M., Champagne, G.Y., and Belanger, D., Randomly oriented graphite electrode. Part 1. Effect of electrochemical pretreatment on the electrochemical behavior and chemical composition of the electrode, *J. Electroanal. Chem.*, 1996, vol. 415, p. 47.
- Oturan, N., Hamza, M., Ammar, S., Abdelhedi, R., and Oturan, M.A., Oxidation/mineralization of 2-nitrophenol in aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes using Pt/carbon-felt and BDD/carbon-felt cells, *J. Electroanal. Chem.*, 2011, vol. 661, p. 66.
- Santos, E.V., Sáez, C., Martínez-Huitle, C.A., Cañizares, P., and Rodrigo, M.A., The role of particle size on the conductive diamond electrochemical oxidation of soil-washing effluent polluted with atrazine, *Electrochem. Commun.*, 2015, vol. 55, p. 26.
- Araújo, D.M., Sáez, C., Martínez-Huitle, C.A., Cañizares, P., and Rodrigo, M.A., Influence of mediated processes on the removal of Rhodamine with conductive—diamond electrochemical oxidation. *Appl. Catal., B: Environmental*, 2015, vol. 166, p. 454.
- Garcia-Segura, S., Vieira dos Santos, E., and Martínez-Huitle, C.A., Role of sp^3/sp^2 ratio on the electrocatalytic properties of boron-doped diamond electrodes: A mini review Electrochemistry. *Electrochem. Commun.*, 2015, vol. 59, p. 52.
- Chianca de Mouraa, D., Antonio Quiroz, M., Ribeiro da Silva, D., and Salazar, R. Martínez-Huitle, C.A., Electrochemical degradation of Acid Blue 113 dye using TiO₂-nanotubes decorated with PbO₂ as anode, *Environ. Nanotechnol. Monit. Manage*, 2016, vol. 5, p. 13.
- Awad, H.S. and Galwa, N.A., Electrochemical degradation of Acid Blue and Basic Brown dyes on Pb/PbO₂ electrode in the presence of different conductive electrolyte and effect of various operating factors, *Chemosphere*, 2005, vol. 61, p. 1327.
- Devilliers, D., Dinh-Thi, M.T., Mahe, E., and Xuan, Q.L., Cr(III) oxidation with lead dioxide-based anodes, *Electrochim. Acta*, 2003, vol. 48, p. 4301.
- Sirés, I., Brillas, E., Cerisola, G., and Panizza, M., Comparative depollution of mecopropaqueous solutions by electrochemical incineration using BDD and PbO₂ as high oxidation power anodes, *J. Electroanal. Chem.*, 2008, vol. 38, p. 923.
- Li, Xi., Li, X., Yang, W., Chen, X., Li, W., Luo, B., and Wang, K., Preparation of 3D PbO₂ nanospheres @SnO₂ nanowires/Ti Electrode and Its Application in Methyl Orange Degradation, *Electrochim. Acta.*, 2014, vol. 146, p. 15.
- Panizza, M. and Cerisola, G., Influence of anode material on the electrochemical oxidation of 2-naphthol: Part 2. Bulk electrolysis experiments, *Electrochim. Acta*, 2004, vol. 49, p. 3221.
- Polcaro, A.M., Palmas, S., Renoldi, F., and Mascia, M., On the performance of Ti/SnO₂ and Ti/PbO₂ anodes in

- electrochemical degradation of 2-chlorophenol for wastewater treatment, *J. Appl. Electrochem.*, 1999, vol. 29, p. 147.
29. Quiroz, M.A., Reyna, S., Martinez-Huitle, C.A., Ferro, S., and De Battisti, A., Electrocatalytic oxidation of p-nitrophenol from aqueous solutions at Pb/PbO₂ anodes, *Appl. Catal. B*, 2005, vol. 59, p. 259.
30. Chakraborty, S., Chowdhury, S., and Das Saha, P., Adsorption of Crystal Violet from aqueous solution onto NaOH-modified rice husk, *Carbohydr. Polym.*, 2011, vol. 86, p. 1533.
31. Mittal, A., Malviya, J., Kaur, A., D., and Gupta, V.K., Adsorption of hazardous dye crystal violet from wastewater by waste materials, *J. Colloid Interface Sci.*, 2010, vol. 343, p. 463.
32. Rais, A., Studies on adsorption of crystal violet dye from aqueous solution onto coniferous pinus bark powder, *J. Hazard Mater.*, 2009, vol. 171, p. 767.
33. Silva Ferreira, B.C., Teodoro, F.S., Mageste, A.B., Gil, L.F., Pereira de Freitas, R., and Gurgel, L.V.A., Application of a new carboxylate-functionalized sugarcane bagasse for adsorptive removal of crystal violet from aqueous solution: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *Ind. Crops Prod.*, 2015, vol. 65, p. 521.
34. Zhou, D. and Gao, L., Effect of electrochemical preparation methods on structure and properties of PbO₂ anodic layer, *Electrochim. Acta.*, 2007, vol. 53, p. 2060.
35. Velichenko, A.B., and Devilliers, D., Electrodeposition of Fluorine-Doped Lead Dioxide, *J. Fluorine Chem.*, 2007, vol. 128, p. 269.
36. Hongyi, L., Yong, C., Yaohui, Z., Weiqing, H., Xiuyun, S., Jiansheng, L., and Lianjun, W., Preparation of Ti/PbO₂-Sn anodes for electrochemical degradation of phenol, *J. Electroanal. Chem.*, 2013, vol. 689, p. 193.
37. Yu, N. and Gao, L., Electrodeposited PbO₂ thin film as positive electrode in PbO₂/AC hybrid capacitor, *Electrochim. Commun.*, 2009, vol. 11, p. 220.
38. Bingqian, D., Zhen, C., Qiang, Y., Wei, Z., Wen, Y., and Zhongcheng, G., Effect of temperature on the residual stress of a β-PbO₂ coating, *Surf. Eng.*, 2017, vol. 34, p. 689.
39. Hao, X., Dan, S., Qian, Z., Honghui, Y., and Yan, W., Preparation and characterization of PbO₂ electrodes from electro-deposition solutions with different copper concentration, *RSC Adv.*, 2014, vol. 4, p. 25011.
40. Brillas, E., Sirés, I., and Oturan, M.A., Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry, *Chem. Rev.*, 2009, vol. 109, p. 6570.
41. Johra, F.T. and Jung, W.G., RGO-TiO₂-ZnO composites: synthesis, characterization, and application to photocatalysis, *Appl Catal A.*, 2015, vol. 491, p. 52.
42. Rodriguez, J., Rodrigo, M.A., Panizza, M., and Cerisola, G., Electrochemical oxidation of Acid Yellow 1 using diamond anode, *J. Appl. Electrochem.*, 2009, vol. 39, p. 2285.