

## ПРИГОТОВЛЕНИЕ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОДА ИЗ ДИОКСИДА МАРГАНЦА НА ГРАФИТОВОЙ ПОДЛОЖКЕ ДЛЯ НЕПРЯМОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО УДАЛЕНИЯ ФЕНОЛА

© 2019 г. Р. Х. Салман<sup>а</sup>, М. Х. Хафиз<sup>б</sup>, А. С. Аббас<sup>б, \*</sup>

<sup>а</sup>Багдадский университет, Багдад, Ирак

<sup>б</sup>Университет Аль Иракия, Багдад, 10052 Ирак

\*e-mail: ammarabbas@coeng.uobaghdad.edu.iq

Поступила в редакцию 19.02.2018 г.

После доработки 08.07.2018 г.

Принята к публикации 27.08.2018 г.

Цилиндрический электрод из диоксида марганца приготовлен путем анодного осаждения на графитовую подложку из раствора  $MnSO_4$  с добавкой 0.918 М  $H_2SO_4$ . Систематически исследовано влияние различных рабочих параметров (концентрация  $MnSO_4$ , плотность тока, время электролиза, скорость вращения электрода) на структуру и морфологию осажденной пленки  $MnO_2$ . Структуру и размер кристаллов определяли методами рентгено-дифракционного анализа, морфологию исследовали методом сканирующей электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии. Основной продукт процесса осаждения –  $\gamma$ - $MnO_2$ . Показано, что на структуру, морфологию и шероховатость приготовленного осадка  $MnO_2$  влияют четыре параметра. Размер кристаллов увеличивается с ростом концентрации  $MnSO_4$ . Шероховатость же уменьшается с ростом всех четырех перечисленных параметров. Оптимальные условия для приготовления вращающегося  $MnO_2$ -электрода с наименьшим размером кристаллов, небольшой шероховатостью и пониженным растрескиванием таковы: 0.33 М раствор  $MnSO_4$ , плотность тока 6  $mA/cm^2$ , время 2 ч, скорость вращения электрода 200 об./мин. Было исследовано электрохимическое окисление фенола в реакторе периодического действия в присутствии  $NaCl$  с целью изучить работу приготовленного  $MnO_2$ -электрода по разрушению фенола и любых органических побочных продуктов при различной плотности тока. Полученные результаты показывают, что с ростом плотности тока с 25 до 100  $mA/cm^2$  химическая потребность в кислороде (мера эффективности удаления фенола) увеличилась с 59.26 до 99.90%. Были исследованы кинетика и влияние температуры на изменение химической потребности в кислороде. Показано, что химическая потребность в кислороде уменьшается со временем и с ростом температуры; порядок реакции равняется 1.

*Ключевые слова:* диоксид марганца, электроосаждение, электроокисление, удаление фенола, вращающийся цилиндрический электрод

DOI: 10.1134/S0424857019050128

### ВВЕДЕНИЕ

Исследование альтернативных способов разрушения вредных материалов становится жизненно важным, поскольку отходы промышленности и местных субъектов все прибывают [1]. Более 2500 светлых нефтепродуктов, получаемых из сырой нефти в нефтеперерабатывающей промышленности и загрязняющих сточные воды нефтеперерабатывающих заводов, имеют значительную химической потребности в кислороде приблизительно от 300 до 600 ppm; у фенола это значение лежит между 20 и 200 ppm [2]. С другой стороны, нефтеперерабатывающие и коксовые заводы – это главные источники фенольных сточных вод. фенольные сточные воды образуются также в

производствах красителей, пластмасс, лекарств, в гальванических процессах, на предприятиях переработки угля, в производстве нефтехимических продуктов, резины, спортивной формы, косметики и при перегонке каменноугольных смол [3–6].

Для разрушения и удаления органических веществ разработаны многие процессы окисления. Электрохимическое окисление – новая альтернатива в обработке сточных вод, заменяющая все традиционные процессы [5]. Оно представляет уникальные преимущества электрохимических методов по сравнению с другими технологиями, в том числе: бережное отношение к окружающей среде, гибкость, энергетическая эффективность, избирательность, возможность автоматизации и дешевизна [7].

Электрохимическое окисление можно проводить как прямым, так и непрямым путем. Непрямое окисление предпочтительнее прямого потому, что оно не связано с загрязнением электрода, предотвращает прямой электронный обмен между органическим веществом и поверхностью анода и использует электрокаталитический потенциал других анодных материалов [8, 9]. В этом методе загрязнители окисляются до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  под действием сильного окислителя, генерируемого электрохимически на поверхности анода. Поскольку в сточных водах присутствуют ионы хлора, это делает хлор самым обычным электрохимическим окислителем, образующимся в результате окисления хлорида на аноде [1, 8].

Фенол рассматривают, как одну из наиболее проблемных органических молекул в том, что касается электрохимического окисления. В зависимости от природы используемого анода и значения pH, известны различные пути реакции окисления фенола, ее промежуточные и побочные продукты [10].

Ходом любого электрохимического процесса управляет много факторов, главные из которых — это электродные материалы и потенциал электрода [11]. Таким образом, при выборе электрода для анодного окисления органических и неорганических загрязнителей необходимо принимать во внимание устойчивость электродного материала, его цену, экологическую безопасность и избирательность [7]. Низкая скорость реакции и ее эффективность, загрязнение и отравление активных электродов и их коррозия — вот причины возникающих ограничений [10]. Наиболее часто встречающиеся электродные материалы для очистки сточных вод — это графит, свинец и диоксид свинца, никель и платина,  $\text{SnO}_2\text{—Sb}$  и легированный бором алмаз [1, 4].

Но у этих электродов есть недостатки; поэтому такими важными кажутся исследования более дешевых материалов с аналогичными свойствами. Среди них оксиды марганца ( $\text{MnO}_x$ ) представляют привлекательное семейство материалов для производства электродов. Причина этого — их уникальная структура, хорошие электрохимические и электрокаталитические свойства, относительно низкая цена, низкая токсичность, распространенность в природе, химическая устойчивость и экологическая безопасность, — лучшие в сравнении с оксидами других переходных металлов [6]. Благодаря этим уникальным физическим и химическим свойствам  $\text{MnO}_2$ , этот оксид нашел свою широкую область применения; он менее опасен для здоровья, чем другие материалы, используемые в аккумуляторах — такие, как кадмий, — в суперконденсаторах и в других случаях, где имеет место электрохимическая обработка токсичных материалов.  $\text{MnO}_2$  с различными структурой и

морфологией изготавливают электрохимическими и химическими методами; исследованы его электрохимические свойства [12–15].

Диоксид марганца может существовать в нескольких стабильных валентных состояниях и кристаллических структурах, таких как  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - и  $\delta$ - $\text{MnO}_2$ ; именно эти кристаллографические формы  $\text{MnO}_2$  и создают его уникальные свойства. Как показано в ряде работ [16–19], из всех кристаллических типов диоксида марганца наилучшей каталитической активностью обладает  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ .

На работу электрода существенное влияние оказывает способ его приготовления. Пленки  $\text{MnO}_x$  осаждают на подходящие подложки разными способами, которые разработаны для синтеза различных кристаллографических форм  $\text{MnO}_2$ . Самый эффективный метод приготовления электродов из диоксида марганца — это электроосаждение, потому что оно позволяет непосредственно получать оксидные пленки на электродах [12, 20].

Метод электроосаждения широко используется для синтеза диоксида марганца благодаря дешевизне оборудования и удобному контролю толщины осаждаемых пленок [5]. Помимо этого, электроосаждение — это простой и “чистый” метод [13], экологичный и легко поддающийся масштабированию [21]. Электрическое поле в процессах электроосаждения можно прикладывать четырьмя различными способами: постоянный ток (гальваностатический режим), постоянное напряжение (потенциостатический режим), переменное поле (потенциодинамический режим) [21] и импульсное осаждение [13]. Эти четыре типа приложения электрического поля существенно влияют на морфологию поверхности и кристаллическую структуру [22]. При анодном осаждении пленок диоксида марганца получается  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  (называемый также электролитическим диоксидом марганца) [21].

$\text{MnO}_2$  осаждают на различные подложки. Графитовые материалы, благодаря присущей им пористости, хорошо удерживают осажденные на них пленки. Осажденный материал может проникать в поры на поверхности графита и служить “якорем”, что предотвращает отслаивание, а осадок выдерживает даже растрескивание [17]. Осаждению  $\text{MnO}_2$  на графитовые подложки посвящено лишь несколько работ, а влияние контролируемых параметров на эффективность процесса изучено относительно слабо.

Предшествующая работа [23] была посвящена вращающемуся аноду из диоксида марганца, приготовленному анодным осаждением, который использовался для окисления шавелевой кислоты в присутствии хлорида натрия. Было показано, что на  $\text{MnO}_2$ -аноде можно успешно провести “сжига-

ние” щавелевой кислоты с эффективностью около 97% после четырехчасового электролиза.

Цель настоящей работы – приготовление пленок диоксида марганца из раствора  $MnSO_4$  методом гальваностатического анодного осаждения на графитовую подложку и исследование влияния четырех главных факторов на структуру и морфологию получаемой пленки  $MnO_2$ . Эти факторы – концентрация раствора  $MnSO_4$ , продолжительность электроосаждения, плотность пропускаемого тока и скорость вращения анода. Характеристики пленок  $MnO_2$  исследовали методами рентгено-дифракционного анализа, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АФМ). Эксплуатационные характеристики приготовленного анода изучали на примере удаления фенола и других органических побочных продуктов путем их электрохимического окисления в электрохимическом реакторе периодического действия. Поскольку фенол превращается в другие органические соединения, удобнее определять химическую потребность в кислороде (ХПК), чем измерять концентрацию фенола.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Химические реактивы*

Все реактивы имели квалификацию “ч. д. а.” и не нуждались в дополнительной очистке. Использовались  $MnSO_4 \cdot H_2O$  (Thomas Baker),  $H_2SO_4$  (Riedel–deHaën), фенол (LOBA Chemie); все растворы готовили на дважды перегнанной воде.

### *Электроосаждение*

Электроды из диоксида марганца получали методом электроосаждения. Ячейка содержала два графитовых электрода: один графитовый стержень диаметром 1.8 см и длиной 8 см в качестве анода и другой – полый цилиндр с внешним диаметром 10 см, внутренним диаметром 8 см и длиной 15 в качестве катода; они были укреплены в стеклянной электролитической ячейке. Графитовые подложки вначале кипятили в дистиллированной воде при  $100^\circ C$  в течение 30 мин, затем активировали в электролите (0.918 М раствор  $H_2SO_4$ ) при плотности тока  $14 \text{ mA/cm}^2$  в течение 30 мин. Электролит нагревали с помощью магнитной мешалки – горячей пластинки (LABINCO, модель L-81). По окончании электролиза электрод промывали дистиллированной водой. Анодное осаждение  $MnO_2$  проводили в растворе электролита  $MnSO_4 + 0.918 \text{ M } H_2SO_4$  общим объемом 1.15 л при температуре  $363 \text{ K}$ . Эксперименты повторяли дважды.

Мы исследовали влияние различных переменных на пленку электроосажденного  $MnO_2$ , при этом в некоторых экспериментах графитовый стержень вращали с заданной скоростью с помощью электрической мешалки с коробкой скоростей (Heidolph), используя электронный тахометр. Использовали источник постоянного тока UNI-T: UTP3315TF-L с выходным напряжением 0–30 В и током на выходе 0–5 А. Исследованные переменные – это концентрация  $MnSO_4$  (0.33, 0.5, 0.83 М), плотность пропускаемого через анод тока (6, 9, 12, 15  $\text{mA/cm}^2$ ), скорость вращения электрода (0, 200, 400 об./мин) и время электроосаждения (1, 2, 3 ч). На рис. 1 показана схема электролизера.

### *Структурные характеристики*

Кристаллографические характеристики  $MnO_2$  изучали методом рентгено-дифракционного анализа на порошковом дифрактометре Bruker-D2 PHASER с  $CuK_\alpha$ -излучением в качестве источника рентгеновских лучей ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ). Морфологию и химический состав поверхности пленки  $MnO_2$  исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (FEI company, Нидерланды) с приставкой X-Ray EDS для энергодисперсионного анализа. АФМ-анализ проводили на приборе SPM-AA3000 (Angstrom Advanced Inc., США) в контактной моде. АФМ-изображения записывали в сканируемой области размером  $2 \times 2 \text{ мкм}$ .

### *Кинетика окисления фенола*

Эксплуатационные характеристики приготовленных электродов оценивали по уменьшению химической потребности в кислороде в водном растворе фенола (концентрация 150 ppm, что эквивалентно 315 ppm ХПК) в присутствии 0.017 М NaCl и 0.1М  $H_2SO_4$  в качестве индифферентного электролита. Объем раствора в этом эксперименте – 0.5 л, температуру в опытах по удалению фенола поддерживали при 298 К. При исследовании кинетики опыты по электрохимическому удалению фенола проводили при следующих рабочих условиях: плотность тока  $100 \text{ mA/cm}^2$ , начальная концентрация фенола 150 ppm, время электролиза до 5 ч, скорость вращения  $MnO_2$ -электрода 200 об./мин. Исследовали изменение химической потребности в кислороде, как функцию температуры (293–323 К). Для определения химической потребности в кислороде использовали стандартизованный колориметрический метод (Lovibond water testing), данные собирались в ходе процесса электролиза.

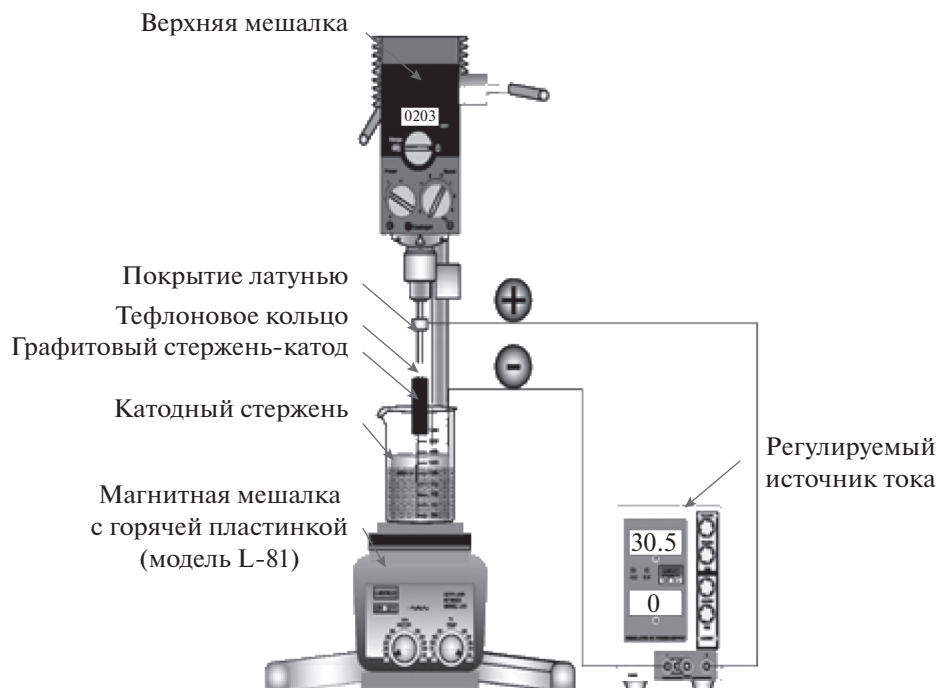


Рис. 1. Схема электрохимической системы.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Результаты рентгено-дифракционного анализа

На рис. 2 показаны рентгеновские дифрактограммы осадка  $MnO_2$ , полученного при различных концентрациях  $MnSO_4$  (с их брегговскими отражениями или кристаллографическими индексами Миллера).  $MnO_2$  существует во многих кристаллических формах, и если диоксид марганца готовили путем электрохимического окисления в присутствии кислых электролитов, то его называют электрохимическим диоксидом марганца (EMD), и он существует либо как  $\gamma$ -структура, либо как аморфное вещество [14]. Согласно предшествующей работе [24],  $\gamma$ - $MnO_2$  – это главный продукт, который получается при использовании электролита на основе  $MnSO_4$ . При концентрации  $MnSO_4$  0.33 М, на рентгеновской дифрактограмме видны пики орторомбического EMD (рис. 2, а). Они расположены при следующих значениях  $2\theta$ :  $37.35^\circ$  (0 2 1),  $56.724^\circ$  (2 2 1),  $59.776^\circ$  (2 0 0),  $67.851^\circ$  (0 6 1) и  $72.276^\circ$  (0 6 2). При возрастании концентрации  $MnSO_4$  до 0.5 М пики располагаются при следующих значениях  $2\theta$ :  $37.679^\circ$  (0 2 1),  $43.021^\circ$  (1 2 1),  $56.724^\circ$  (2 2 1) и  $67.319^\circ$  (0 6 1) (см. рис. 2, б). При концентрации  $MnSO_4$  равной 0.83 М эти пики, как показано на рис. 2, в, находятся при следующих значениях  $2\theta$ :  $38.12^\circ$  (2 3 0),  $44.112^\circ$  (0 0 2),  $57.01^\circ$  и  $68.367^\circ$  (0 0 3).

Все эти пики находятся в хорошем согласии с данными для  $\gamma$ - $MnO_2$  (JCPDS No. 14-0644). Сред-

ний размер кристаллов (или размер зерна) в осадке  $MnO_2$  при всех исследованных параметрах был найден по формуле Шеррера [25],  $D = 0.9\lambda/\beta\cos(\theta)$ , где  $\lambda$  равняется  $1.54056 \text{ \AA}$ , а  $\beta$  – это уширение дифракционной линии, измеренное на половине максимальной интенсивности (в радианах). Оценка значения  $\beta$  и размера кристаллов была выполнена с применением программного обеспечения EVA-1, прилагавшегося к прибору для рентгено-дифракционного анализа. Было установлено, что размер кристаллов при трех концентрациях (0.33, 0.5 и 0.83 М) составил, соответ-

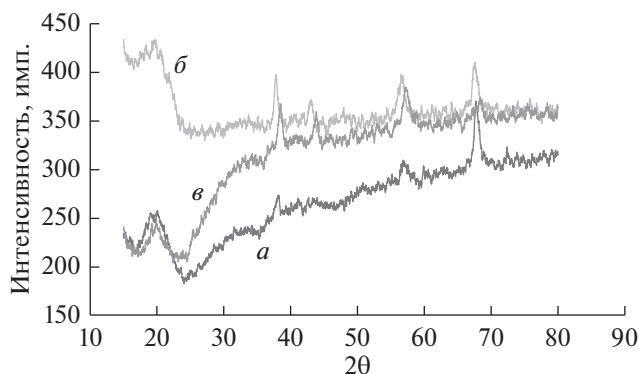
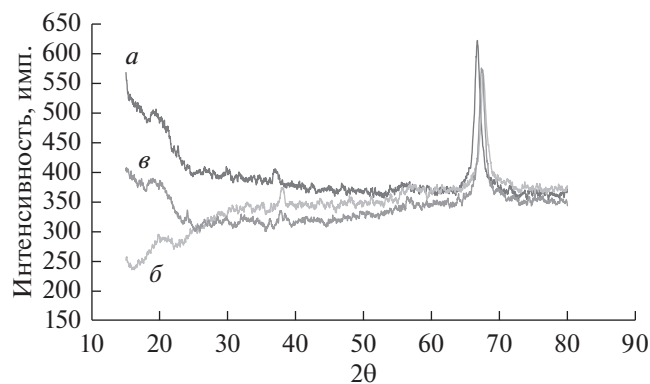


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы пленки  $MnO_2$  на графитовой подложке при  $MnSO_4$ : а – 0.33, б – 0.5, в – 0.83, плотность тока  $6 \text{ mA/cm}^2$ , время 2 ч, без перемешивания.

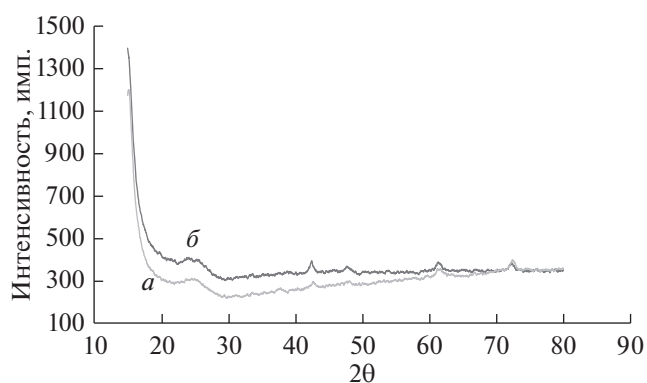


**Рис. 3.** Рентгеновские дифрактограммы пленки  $\text{MnO}_2$  на графитовой подложке при плотности тока,  $\text{mA}/\text{cm}^2$ : *a* – 9, *b* – 12, *c* – 15, раствор 0.33 М  $\text{MnSO}_4$ , время электролиза 2 ч, без перемешивания.

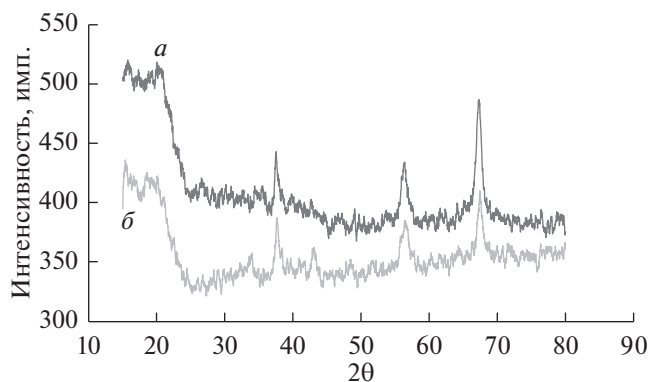
ственно, 16, 25.1 и 28.9 нм, т.е. он увеличивается с ростом концентрации  $\text{MnSO}_4$ . На рис. 3 показано влияние плотности тока на дифрактограмму осадка  $\text{MnO}_2$ . При плотности тока равной  $9 \text{ mA}/\text{cm}^2$  пики EMD (рис. 3, *a*) находятся при следующих значениях  $2\theta$ :  $37.02^\circ$  (0 2 1) и  $66.31^\circ$  (0 6 1). Если плотность пропускаемого тока увеличить до  $12 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , то мы увидим пики при значениях  $2\theta$  равных  $38.031^\circ$  (2 3 0) и  $67.321^\circ$  (0 6 1), как показано на рис. 3, *b*. С ростом плотности тока до  $15 \text{ mA}/\text{cm}^2$  получаются пики с низкой интенсивностью, за исключением пика при  $2\theta$  равном  $67.338^\circ$  (0 6 1) (рис. 3, *c*), т.е. относящегося к агрегациям первичных частиц и кристаллов, который растет с ростом плотности пропускаемого тока. Положение всех этих пиков находится в хорошем согласии с данными для  $\gamma\text{-MnO}_2$  (JCPDS No. 14-0644). Размер кристаллов в осадке  $\text{MnO}_2$  для

четырёх значений плотности пропускаемого тока (6, 9, 12 и  $15 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ), соответственно, таков: 16, 22.6, 32.7 и 38.8 нм, т.е. размер кристаллов увеличивается с ростом плотности пропускаемого тока; этот результат подтверждается работой [26].

Рис. 4 иллюстрирует влияние времени процесса электроосаждения на рентгеновскую дифрактограмму осадка  $\text{MnO}_2$ . Если это время равняется 3 ч, то пики на дифрактограмме  $\text{MnO}_2$  (рис. 4, *a*) находятся при значениях  $2\theta$  равных  $37.553^\circ$  (0 2 1),  $56.127^\circ$  (2 2 1) и  $67.14^\circ$  (0 6 1). Если же время уменьшить до 1 ч, то, как показано на рис. 4, *b*, получаются пики при следующих значениях  $2\theta$ :  $37.252^\circ$  (0 2 1),  $42.687^\circ$  (3 0 0),  $56.321^\circ$  (2 2 1) и  $67.126^\circ$  (0 6 1). И здесь положение пиков находится в хорошем согласии с данными для  $\gamma\text{-MnO}_2$  (JCPDS No. 14-0644). Размер кристаллов для трех значений продолжительности электролиза (1, 2 и 3 ч) равен, соответственно, 28.5, 16 и 16.7 нм. Как видно, размер кристаллов быстро увеличивается при временах меньше, чем 2 ч, и слегка увеличивается при временах больше 2 ч. Рис. 5 показывает, как влияет на рентгеновскую дифрактограмму осадка  $\text{MnO}_2$  скорость вращения анода. При скорости вращения 200 об./мин пики на дифрактограмме (рис. 5а) наблюдаются при значениях  $2\theta$ , равных  $37.422^\circ$  (0 2 1),  $56.10^\circ$  (2 2 1) и  $67.281^\circ$  (0 6 1). Увеличение скорости вращения до 400 об./мин сдвинуло эти пики к значениям  $2\theta$ , равным  $37.561^\circ$  (0 2 1),  $42.51^\circ$  (3 0 0),  $56.085^\circ$  (2 2 1) и  $67.380^\circ$  (0 6 1), как показано на рис. 5б. И эти пики находятся в хорошем согласии с известными данными для  $\gamma\text{-MnO}_2$  (JCPDS No. 14-0644). Размер кристаллов для этих трех скоростей вращения (0, 200 и 400 об./мин) таков: 16, 16.6 и 32.7 нм соответственно. В общем и целом, размер кристаллов растет при увеличении скорости вращения анода, но если сравнить размер кристаллов в неподвижном растворе с та-



**Рис. 4.** Рентгеновские дифрактограммы пленки  $\text{MnO}_2$  на графитовой подложке при времени электролиза: *a* – 3 ч, *b* – 1 ч; раствор 0.33 М  $\text{MnSO}_4$ , плотность тока  $6 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , без перемешивания.



**Рис. 5.** Рентгеновские дифрактограммы пленки  $\text{MnO}_2$  на графитовой подложке при: *a* – 200, *b* – 400 об./мин, раствор 0.33 М  $\text{MnSO}_4$ , плотность тока  $6 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , время электролиза 2 ч.

**Таблица 1.** Результаты атомно-силовой микроскопии при различных параметрах

Параметры	Значение	Среднеквадратичное значение, нм	Условия
Концентрация $MnSO_4$ , М	0.33	2.38	Плотность тока 6 $mA/cm^2$ Время 2 ч Без вращения
	0.50	2.04	
	0.83	1.36	
Плотность тока, $mA/cm^2$	6	2.38	Концентрация $MnSO_4$ 0.33 М Время 2 ч Без вращения
	9	2.02	
	12	1.7	
	15	3.12	
Время, ч	1	4.55	Концентрация $MnSO_4$ 0.33 М Плотность тока = = 6 $mA/cm^2$ Без вращения
	2	2.38	
	3	1.52	
Скорости вращения электрода, об./мин	0	2.38	Концентрация $MnSO_4$ 0.33 М Плотность тока = = 6 $mA/cm^2$ Время 2 ч
	200	1.89	
	400	1.08	

ковым при скорости вращения электрода 200 об./мин, то оказывается, что большой разницы между этими значениями нет. Размер кристаллов увеличивается быстрее, когда скорость вращения достигает 400 об./мин. Причина этого – увеличение скорости роста с увеличением скорости вращения.

*Данные сканирующей электронной микроскопии*

Предшествующие исследования показали, что силы сжатия между осадком и подложкой во время сушки электродов по окончании процесса осаждения приводят к растрескиванию и уменьшению проводимости  $MnO_2$ , поэтому трудно приготовить толстые пленки диоксида марганца [19, 27, 28]. Вышеописанное влияние других параметров на морфологию поверхности осадка  $MnO_2$  было исследовано методом сканирующей электронной микроскопии. СЭМ-изображение (рис. 7) демонстрирует сильнейшее влияние концентрации  $MnSO_4$  на морфологию осажденной пленки: при концентрации выше 0.5 М в осадке наблюдаются агломераты. На всех изображениях видны трещины, но при более высокой концентрации образуются узкие трещины, и это дает гладкую поверхность.

Плотность пропускаемого тока не оказывает видимого влияния на морфологию осадка  $MnO_2$  (рис. 7). При высокой плотности тока во время процесса электроосаждения имеют место небольшие осажденные частицы и быстрое зародышеобразование [29]. Ясно, что по мере роста плотности тока, осажденные пленки  $MnO_2$  становятся более гладкими, наблюдается меньше трещин, потому что образуются более толстые пленки. Однако, ко-

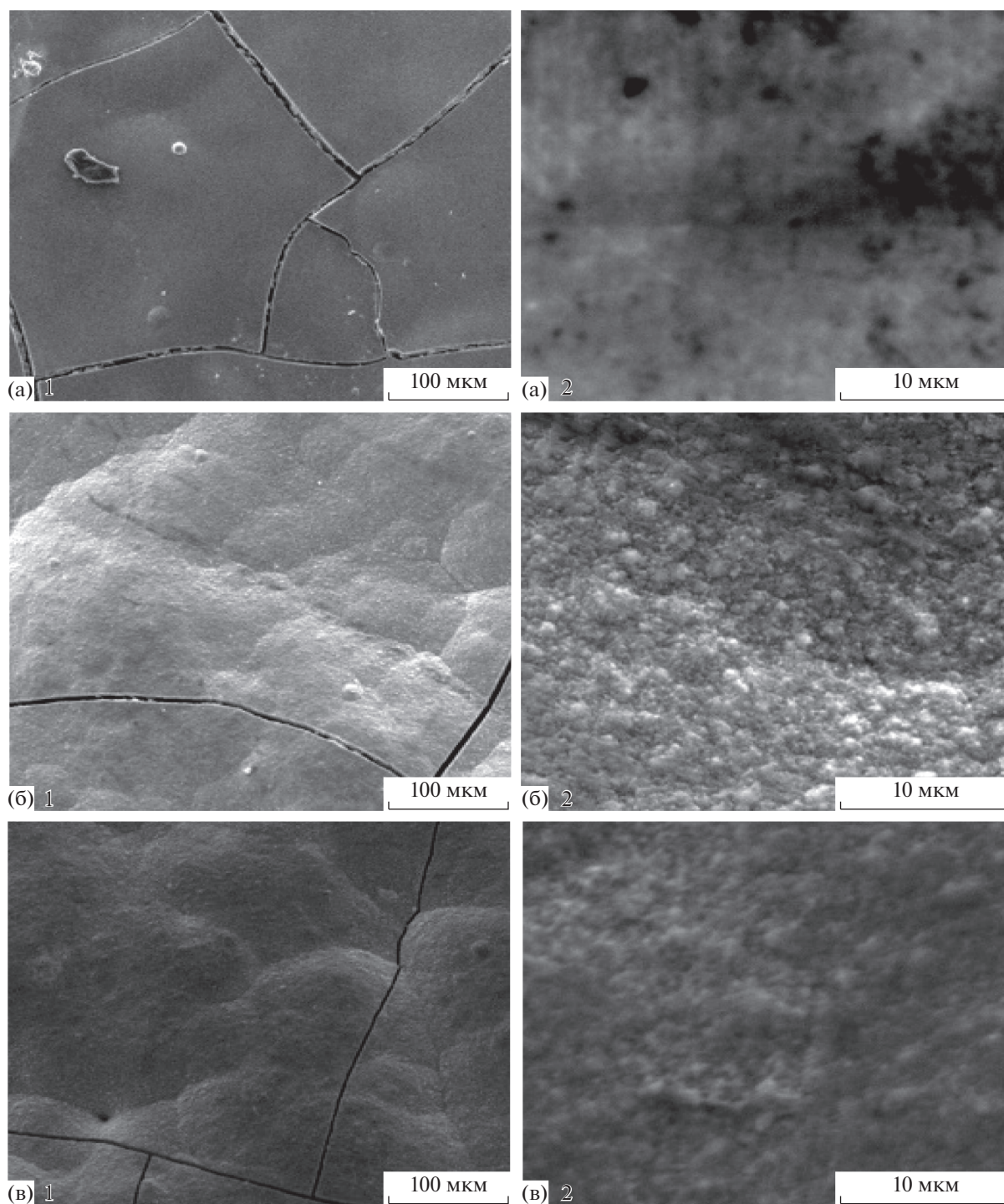
гда плотность тока достигает 15  $mA/cm^2$ , трещины увеличиваются с образованием полосок из-за выделения  $O_2$ , которое считается главной конкурирующей реакцией по отношению к процессу электроокисления. В этом случае плотность тока превышает предельное значение. На рис. 8 показаны СЭМ-микрофотографии осадков  $MnO_2$ , полученных за разное время электроосаждения. На пленках появляется структура типа “растрескавшейся глины”, и становится ясно, что по мере роста продолжительности электроосаждения поверхность растрескивается меньше, и при времени электроосаждения больше 2 ч можно получить однородную структуру (рис. 6а).

На рис. 9 показано влияние скорости вращения анода на морфологию осадка. Видно, что с ростом скорости вращения образуется все меньше трещин. Это можно объяснить ускорением массопереноса к аноду (вследствие уменьшения толщины диффузионного слоя), что приводит к ускорению кристаллизации и зародышеобразования, поэтому при небольших скоростях вращения осадок агломерируется. В неподвижном растворе на электроде образуются большие трещины (см. рис. 6а).

*Данные атомно-силовой микроскопии*

Данные атомно-силовой микроскопии, полученные при варьировании различных параметров, исследованных в настоящей работе, приведены в табл. 1. На шероховатость осадка  $MnO_2$  (среднеквадратичное значение) оказывает влияние рост концентрации  $MnSO_4$ . С ростом концентрации шероховатость уменьшается; это мож-

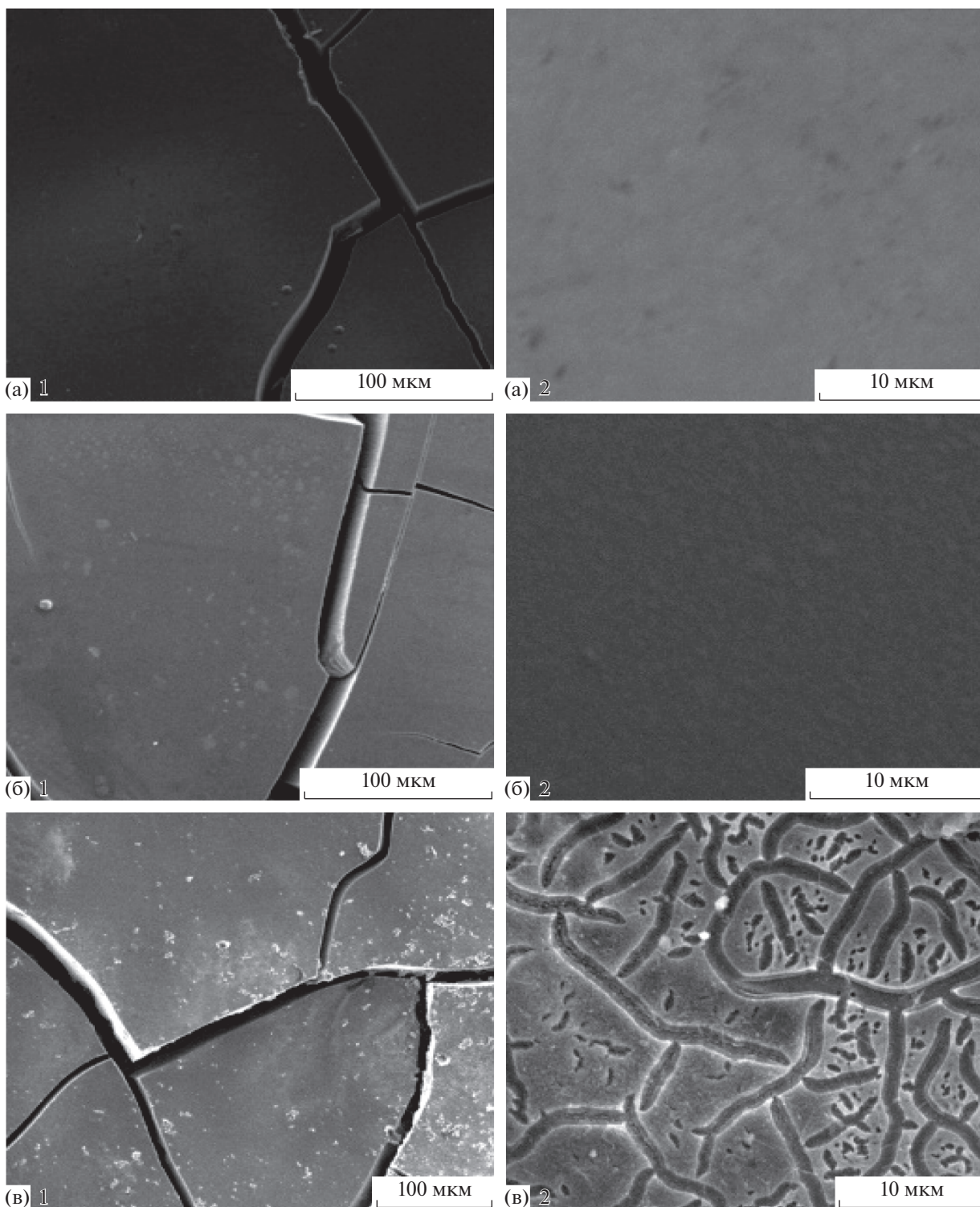




**Рис. 6.** СЭМ-микрофотографии  $\text{MnO}_2$  на графитовой подложке (1 – 100, 2 – 10 мкм) при концентрации, М  $\text{MnSO}_4$ : а – 0.33, б – 0.5, в – 0.83, плотность тока 6  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , время электролиза 2 ч, без перемешивания.

но объяснить тем, что на начальной стадии процесса осаждения преобладает прогрессирующее зародышеобразование. Это наблюдение согласуется с предшествующим исследованием [30] и СЭМ-микрофотографиями.

Рост плотности тока приводит к уменьшению шероховатости осадка  $\text{MnO}_2$  вплоть до плотности тока 12  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . При высоком пропускаемом токе в ходе электроосаждения получают мелкие частицы и происходит быстрое зародышеобразова-

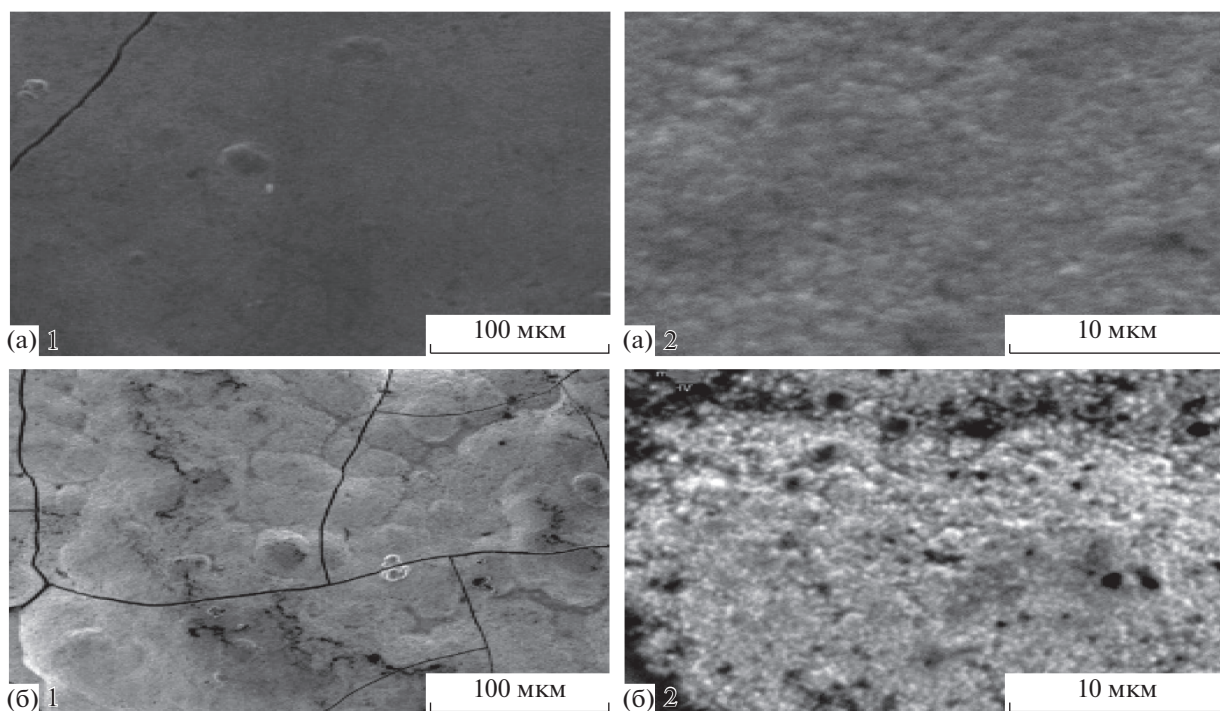


**Рис.7.** СЭМ-микрофотографии пленки  $MnO_2$  на графитовой подложке (1 – 100, 2 – 10 мкм) при  $mA/cm^2$ : а – 9, б – 12, в – 15, раствор 0.33 М  $MnSO_4$ , время электролиза 2 ч, без перемешивания.

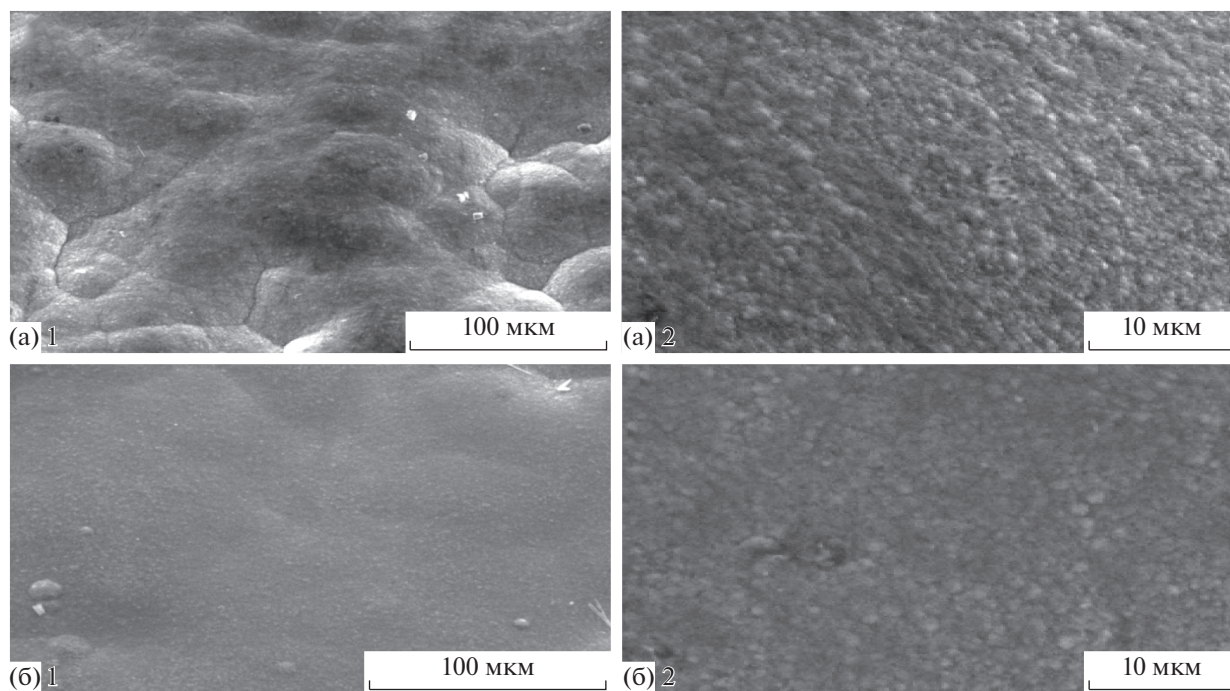
ние, что подтверждается и другими авторами [31]. При плотности тока  $15 mA/cm^2$  шероховатость увеличивается из-за побочной реакции – выделения  $O_2$  [25].

С другой стороны, главное влияние на шероховатость оказывает время электролиза: рост этого времени дает более гладкие осадки, благодаря ускорению зародышеобразования. Это наблюде-

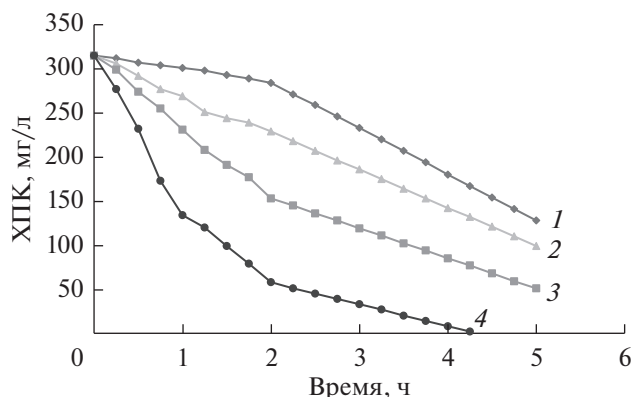




**Рис. 8.** СЭМ-микрофотографии пленки  $\text{MnO}_2$  на графитовой подложке (1 – 100, 2 – 10 мкм) при времени электролиза: а – 3 ч, б – 1 ч, раствор 0.33 М  $\text{MnSO}_4$ , 6 мА/см<sup>2</sup>, без перемешивания.



**Рис. 9.** СЭМ-микрофотографии пленки  $\text{MnO}_2$  на графитовой подложке (1 – 100, 2 – 10 мкм) при скорости вращения электрода: а – 200, б – 400 об./мин, раствор 0.33 М  $\text{MnSO}_4$ , плотность тока 6 мА/см<sup>2</sup>, время 2 ч.

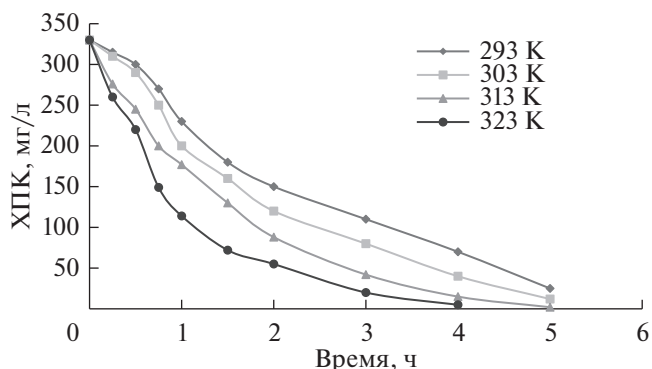


**Рис. 10.** Зависимость химической потребности в кислороде (ХПК) от времени электролиза на вращающемся  $MnO_2$ -электроде (скорость вращения электрода 200 об./мин) при различной плотности тока,  $mA/cm^2$ : 1 – 25, 2 – 50, 3 – 75, 4 – 100  $mA/cm^2$ ,  $COD_0 = 315$  мг/л, скорость вращения электрода 200 об./мин,  $T = 298$  К.

ние подтверждено в работе [31]. Также ясно видно, что значительное влияние на шероховатость осадка  $MnO_2$  оказывает скорость вращения электрода. Установлено, что с ростом скорости вращения шероховатость уменьшается. Причина этого – ускорение зародышеобразования, как результат уменьшения толщины пограничного слоя. Предшествующие исследования показали, что с уменьшением размера кристаллов возрастает активность электрода [32]. На основе размеров кристаллов в осадке  $MnO_2$  можно заключить, что самые маленькие кристаллы (16 нм) получаются при следующих рабочих условиях: 0.33 М раствор  $MnSO_4$ , плотность тока 6  $mA/cm^2$ , время электролиза 2 ч, без вращения. Однако, приблизительно такой же размер кристаллов получается и при вращении электрода со скоростью 200 об./мин, при этом растрескивание и шероховатость меньше. Поэтому можно рекомендовать вышеописанные условия с перемешиванием для приготовления  $MnO_2$ -электродов для разложения фенола.

### Удаление фенола

Эксплуатационные характеристики приготовленного  $MnO_2$ -электрода изучали на примере электроокисления фенола (концентрация 150 ppm) в присутствии  $NaCl$  (0.017 М) и 0.1 М  $H_2SO_4$  в качестве индифферентного электролита.  $MnO_2$ -электрод вращали со скоростью 200 об./мин. На рис. 10 приведена кривая изменения во времени химической потребности в кислороде для четырех значений плотности тока от 25 до 100  $mA/cm^2$ . Видно, что с ростом плотности тока значение химической потребности в кислороде уменьшается.



**Рис. 11.** Изменение химической потребности в кислороде с температурой при плотности тока 100  $mA/cm^2$ , скорости вращения электрода 200 об./мин, концентрации фенола 150 ppm (315 ppm химической потребности в кислороде).

Эффективность удаления фенола и побочных продуктов его разложения при продолжительности электролиза 5 ч составила 59.26, 68.40, 83.79 и 99.9% при плотностях тока, соответственно, 25, 50, 75 и 100  $mA/cm^2$ . Это говорит о том, что скорость реакции контролируется активностью хлора, а не массопереносом фенола к аноду. Этот результат согласуется с предшествующими исследованиями [5, 23]. В сопоставлении с вышеупомянутыми предшествующими работами, результат настоящей работы является многообещающим в том, что касается электрохимического разложения фенола с использованием дешевого  $MnO_2$ -электрода.

### Кинетика уменьшения химической потребности в кислороде и влияние на нее температуры

Знание того влияния, которое температура электрохимического процесса оказывает на скорость уменьшения химической потребности в кислороде, необходимо для получения полного кинетического уравнения скорости. На рис. 11 представлено изменение уменьшения химической потребности в кислороде, как функция температуры. Из рисунка ясно видно, что химическая потребность в кислороде уменьшается со временем, а при увеличении температуры она тоже увеличивается. Таким образом, температура оказывает положительное влияние на окислительное разложение органических веществ. Кинетику изменения химической потребности в кислороде, или удаления фенола, можно описать следующим образом:

$$rate = \frac{-dCOD}{dt} = kCOD^n, \quad (1)$$

**Таблица 2.** Значения  $1/T$  и  $\ln k$  при различных температурах

Температура, К	$1/T, \text{K}^{-1}$	$k, \text{ч}^{-1}$	$\ln k$
293	0.0034	0.36	-1.02
303	0.0033	0.48	-0.73
313	0.0031	0.78	-0.24
323	0.0030	0.84	-0.17

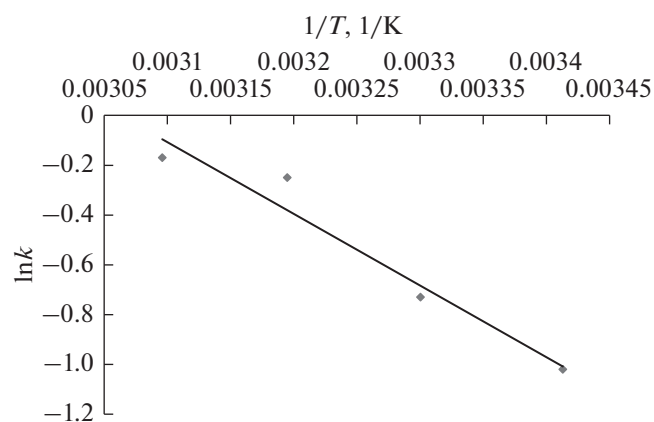
где  $gate$  – скорость, COD – химическая потребность в кислороде.

Уравнение нелинейной регрессии получили с помощью поиска решения нелинейных задач методом приведенного градиента [33]. Оно было использовано для решения кинетического уравнения для химической потребности в кислороде (уравнение (1)) с целью найти значение константы скорости реакции ( $k$ ) для каждой температуры при порядке реакции, равном 1. В результате получилось, что химическая потребность в кислороде меняется по экспоненте. В табл. 2 суммированы результаты, полученные методом регрессии.

Мы исследовали изменение константы скорости реакции с температурой, используя уравнение Аррениусовского типа. С этой целью отложили величину  $\ln k$  против  $1/T$ , согласно закону Аррениуса:

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT}. \quad (2)$$

Здесь  $E$  – энергия активации реакции (Дж/моль), а  $A$  – частотный фактор [34]. График зависимо-



**Рис. 12.** Зависимость уменьшения химической потребности в кислороде в соответствии с законом Аррениуса при плотности тока  $100 \text{ мА/см}^2$ , скорости вращения электрода  $200 \text{ об./мин}$ , времени  $5 \text{ ч}$ .

стиг  $\ln k$  от  $1/T$ , как видно из рис. 12, является прямой линией; линейный фитинг дает хороший результат ( $R^2 = 0.9577$ ), с величиной  $E$ , равной  $20.53 \text{ кДж/моль}$  и  $A$  около  $1584 \text{ ч}^{-1}$ . Довольно низкое значение энергии активации указывает на то, что эта реакция мало чувствительна к температуре, и что процесс – физический и не контролируется реакцией [34]. Этот результат находится в хорошем согласии с предшествующими исследованиями [35–37]. В работе [5] было найдено, что величина  $E$  для реакции удаления фенола на угольном электроде в присутствии NaCl при различных температурах равняется  $10.9 \text{ кДж/моль}$ . Найденное в настоящей работе значение  $E$  выше, что может указывать на более эффективный катализ электрохимической реакции удаления фенола, а в механизме реакции преобладает окисление, а не полимеризация.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Успешно приготовлен и испытан вращающийся цилиндрический  $\text{MnO}_2$ -электрод для разложения фенола. Метод рентгеновской дифракции подтвердил преобладание фазы со структурой  $\gamma\text{-MnO}_2$  во всех осадках, благодаря использованию кислого раствора сульфата в качестве электролита. Размер кристаллов увеличивается с ростом плотности пропускаемого тока, времени электролиза и скорости вращения электрода. Метод сканирующей электронной микроскопии показал наличие трещин во всех приготовленных пленках  $\text{MnO}_2$ . Это обычно является результатом растрескивания в процессе сушки пленок. Рекомендованы рабочие условия приготовления  $\text{MnO}_2$ , которые уменьшают растрескивание и шероховатость при сохранении почти такого же размера кристаллов.  $\text{MnO}_2$ -электрод продемонстрировал высокую эффективность в уменьшении химической потребности в кислороде, благодаря высвобождению активного хлора. Таким образом, разработанный электрод весьма перспективен для удаления различных органических загрязнителей из сточных вод путем электрохимического непрямого окисления. Исследование кинетики уменьшения химической потребности в кислороде показало, что химическая потребность в кислороде уменьшается во времени и увеличивается с ростом температуры. Уравнение нелинейной регрессии, полученное с помощью метода приведенного градиента, показало, что уменьшение химической потребности в кислороде протекает с кинетикой первого порядка. Полученное значение энергии активации указывает на то, что эта реакция мало чувствительна к температуре. При времени электролиза от 2 до 5 ч реакция контролируется плотностью пропускаемого тока.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Britto-Costa, P.H. and Ruotolo, L.A.M., Phenol removal from wastewaters by electrochemical oxidation using boron doped diamond (BDD) and  $Ti/Ti_{0.7}Ru_{0.3}O_2$ , *Brazilian J. Chem. Eng.*, 2012, vol. 29, p. 763.
2. Yavuz, Y., Koparal, A.S., and Bak, Ü., Treatment of petroleum refinery wastewater by electrochemical methods, *Desalination*, 2010, vol. 258, p. 201.
3. Chirkst, D.E., Cheremisina, O.V., Sulimova, M.A., Kuzhaeva, A.A., and Zgonnik, P.V., Kinetics of oxidation of phenol with manganese dioxide, *Russ. J. Gen. Chem.*, 2011, vol. 81, p. 704.
4. Rajkumar, D., Kim, J.G., and Palanivelu, K., Indirect electrochemical oxidation of phenol in the presence of chloride for wastewater treatment, *Chem. Eng. Technol.*, 2005, vol. 28, p. 98.
5. Korbahiti, B.K., Salih, B., and Tanyolaç, A., Electrochemical conversion of phenolic wastewater on carbon electrodes in the presence of NaCl, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2002, p. 70.
6. Nakayama, M., Shamoto, M., and Kamimura, A., Surfactant-induced electrodeposition of layered manganese oxide with large interlayer space for catalytic oxidation of phenol, *Chem. Mater.*, 2010, vol. 22, p. 5887.
7. Rajeshwar, K. and Ibanez, J.G., *Environmental Electrochemistry: Fundamentals and Applications in Pollution Sensors*, Elsevier Science & Technology Books, 1997.
8. Martinez-Huitle, C.A. and Ferro, S., Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes., *Chem. Soc. Rev.*, 2006, vol. 35, p. 1324.
9. Anglada, A., Urriaga, A., and Ortiz, I., Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: Fundamentals and review of applications, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2009, vol. 84, p. 1747.
10. Hagans, P.L., Natishan, P.M., Stoner, B.R., and O'Grady, W.E., Electrochemical oxidation of phenol using boron-doped diamond electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 2001, vol. 148, p. E298.
11. Ibrahim, D.S., Devi, P.S., and Balasubramanian, N., Electrochemical Oxidation Treatment of Petroleum Refinery Effluent, *Int. J. Sci. Eng. Res.*, 2013, vol. 4, p. 1.
12. Sotgiu, G., Foderà, M., Marra, F., Petrucci, E., Ingegneria, D., Tre, R., and Volterra, V.V., Production and characterization of manganese oxide-based electrodes for anodic oxidation of organic compounds, *Chem. Eng. Trans.*, 2014, vol. 41, p. 115.
13. Xiao, F. and Xu, Y., Pulse electrodeposition of manganese oxide for high-rate capability supercapacitors, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2012, vol. 7, p. 7440.
14. Suhasini, Effect of deposition method and the surfactant on high capacitance of electrochemically deposited  $MnO_2$  on stainless steel substrate, *J. Electroanal. Chem.*, 2013, vol. 690, p. 13.
15. Gan, T., Shi, Z., Deng, Y., Sun, J., and Wang, H., Morphology-dependent electrochemical sensing properties of manganese dioxide-graphene oxide hybrid for guaiacol and vanillin, *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 147, p. 157.
16. Chen, Y., Duan, Z., Min, Y., Shao, M., and Zhao, Y., Synthesis, characterization and catalytic property of manganese dioxide with different structures, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 2011, vol. 22, p. 1162.
17. Broughton, J.N. and Brett, M.J., Variations in  $MnO_2$  electrodeposition for electrochemical capacitors, *Electrochim. Acta*, 2005, vol. 50, p. 4814.
18. Wei, C., Xu, C., Li, B., Du, H., and Kang, F., Preparation and characterization of manganese dioxides with nano-sized tunnel structures for zinc ion storage, *J. Phys. Chem. Solids*, 2012, vol. 73, p. 1487.
19. Yu, Z.M., Hu, J.X., Zhao, J., and Niu, Y.S., The Preparation, Texture and electrodeposition mechanism of reticular  $MnO_2$  catalytic materials with high porosity, *Adv. Mater. Res.*, 2011, vol. 311–313, p. 1784.
20. Lee, H., Lee, K., and Kim, C., Electrodeposition of manganese-nickel oxide films on a graphite sheet for electrochemical capacitor applications, *Materials*, 2014, vol. 7, p. 265.
21. Dubal, D.P., Dhawale, D.S., Gujar, T.P., and Lokhande, C.D., Effect of different modes of electrodeposition on supercapacitive properties of  $MnO_2$  thin films, *Appl. Surf. Sci.*, 2011, vol. 257, p. 3378.
22. Song, H.Y., Kondrikov, N.B., Kuryavy, V.G., and Kim, Y.H., Preparation and characterization of manganese dioxide electrodes for highly selective oxygen evolution during diluted chloride solution electrolysis, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2007, vol. 13, p. 545.
23. Abbar, A.H., Salman, R.H., and Abbas, A.S., Electrochemical incineration of oxalic acid at manganese dioxide rotating cylinder anode: role of operative parameters in the presence of NaCl, *J. Electrochem. society*, 2016, vol. 163, p. E333.
24. Adelkhani, H., The effect of acidity of electrolyte on the porosity and the nanostructure morphology of electrolytic manganese dioxide, *Appl. Surf. Sci.*, 2012, vol. 258, p. 6232.
25. Vinila, V.S., Jacob, R., Mony, A., Nair, H.G., and Issac, S., "XRD studies on nano crystalline ceramic superconductor pbsrcacuo at different treating temperatures, *Cryst. Struct. Theory Appl.*, 2014, vol. 3, p. 1.
26. Guo, H., Zhu, B., Li, X., Zhang, X., Wang, Z., Peng, W., and Liu, L., Effects of current density on preparation of grainy electrolytic manganese dioxide, *J. Cent. South Univ. Technol.*, 2005, vol. 12, p. 667.
27. Jacob, G.M. and Zhitomirsky, I., Microstructure and properties of manganese dioxide films prepared by electrodeposition, *Appl. Surf. Sci.*, 2008, vol. 254, p. 6671.
28. Chang, J.K., Chen, Y.L., and Tsai, W.T., Effect of heat treatment on material characteristics and pseudo-capacitive properties of manganese oxide prepared by anodic deposition, *J. Power Sources*, 2004, vol. 135, p. 344.
29. Ryu, W., Yoon, J., and Kwon, H., Morphological control of highly aligned manganese dioxide nanostructure formed by electrodeposition, *Mater. Lett.*, 2012.



30. Sarac, U. and Baykul, M.C., Comparison of microstructural and morphological properties of electrodeposited Fe–Cu thin films with low and high Fe : Cu ratio, *Adv. Mater. Sci. Eng.*, 2013, vol. 2013, p. 1.
31. Kassim, A., Nagalingam, S., Min, H.S., and Karrim, N., XRD and AFM studies of ZnS thin films produced by electrodeposition method, *Arab. J. Chem.*, 2010, vol. 3, p. 243.
32. Esswein, A.J., Mcmurdo, M.J., Ross, P.N., Bell, A.T., and Tilley, T.D., Size-dependent activity of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticle Anodes for Alkaline Water Electrolysis, *J. Phys. Chem. C*, 2009, vol. 113, p. 15068.
33. Lente, G., *Deterministic Kinetics in Chemistry and Systems Biology*, Springer, 2015.
34. Levenspiel, O., *Chemical Reaction Engineering*, Wiley, 1999.
35. Atwater, J.E., Akse, J.R., McKinnis, J.A., and Thompson, J.O., Low temperature aqueous phase catalytic oxidation of phenol, *Chemosphere*, 1997, vol. 34, p. 203.
36. Rivas, F.J., Kolaczowski, R.S.T., Beltras, F.J., and Mclurgh, D.B., Development of a model for the wet air oxidation of phenol based on a free radical mechanism, *Chem. Eng. Sci.*, 1998, vol. 53, p. 2575.
37. Beltran-Heredia, J., Torregrosa, J., Dominguez, J.R., and Peres, J.A., Kinetics of the reaction between ozone and phenolic acids present in agro-industrial wastewaters, *Water Res.*, 2001, vol. 35, p. 1077.