

УДК 541.138

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

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ДИОКСИДНОСВИНЦОВЫХ АНОДОВ

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»,  
г. Днепропетровск

Днепропетровский национальный университет им. Олеса Гончара  
Институт органического синтеза и фотокатализа – Национальный совет по исследованиям  
(ИСОФ-НСИ), Университет Феррары

В работе исследованы физико-химические свойства диоксидносвинцовых анодов, модифицированных  $F^-$ ,  $Ni^{2+}$  и комплексным ионом  $[NiF_6]^{2-}$ . Была изучена морфология поверхности покрытий и их электрокаталитическая активность в процессах выделения кислорода и окисления п-нитроанилина. Показано, что модифицирование диоксида свинца катионными и анионными добавками приводит к значительным изменениям каталитической активности оксидных материалов в процессах, протекающим при высоких анодных потенциалах с участием кислородсодержащих частиц.

### **Введение**

Очистка промышленных сточных вод, загрязненных токсичными органическими соедине-

ниями, может быть осуществлена с помощью различных методов, включающих химическую, физико-химическую и биологическую обработку.

Однако, выбор метода зависит от энергетических затрат, простоты управления протекающими процессами и его эффективности [1–4]. В связи с этим применение электрохимических методов очистки воды получает все большее распространение на практике благодаря их высокой эффективности и функциональности. Необходимо отметить, что использование таких методов позволяет минерализовать даже сложные высокотоксичные органические молекулы, которые не могут быть подвергнуты биологической обработке [5–7].

Анилин и его производные являются побочными продуктами бумажной, угольной, химической, пищевой промышленности [5,7,9]. Причем ароматические амины обладают очень высокой токсичностью и низкой скоростью биодеструкции. В связи с этим изучение деструкции анилин-анодным окислением вызывает большой интерес [7,10–11].

Диоксид свинца является перспективным анодным материалом благодаря высокой коррозионной стойкости, низкой стоимости и высокой каталитической активности. Он широко применяется в процессах выделения кислорода, озона, синтеза органических и неорганических соединений. Как известно [6,8,12–15], введение в электролит осаждения небольших количеств ионных добавок или поверхностно-активных веществ приводит к изменению закономерностей электроосаждения. При этом добавки в небольших количествах включаются в растущий оксид, образуя модифицированные или композиционные материалы на основе диоксида свинца, отличающиеся по составу и физико-химическим свойствам. В частности, такие эффекты наблюдались в присутствии в растворе небольших количеств сульфат-, фосфат-, фторид- и хлорид-ионов, а также ионов железа, кобальта мышьяка и индия [6,8,12,15–19]. Поэтому модифицирование  $PbO_2$  является одним из наиболее перспективных путей изменения свойств диоксидносвинцовых электродов.

Значительный интерес представляет диоксид свинца, осажденный из метансульфонатных электролитов, поскольку получаемые материалы характеризуются высокой электрохимической стабильностью, и по сравнению с покрытиями, осажденными из других электролитов, обладают лучшими механическими свойствами [6,8,14,15].

В данной работе исследовали физико-химические свойства диоксидносвинцовых анодов, модифицированных  $F^-$ ,  $Ni^{2+}$ , а также комплексным ионом  $[NiF_6]^{2-}$ . Была изучена морфология поверхности данных покрытий и их электрокаталитическая активность по отношению к процессам выделения кислорода и окисления п-нитроанилина.

#### *Методика эксперимента*

Морфология поверхности покрытий была изучена с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью микроскопа

РЭМ-106И. Дифракционные измерения выполняли на дифрактометре Брукер Д8.

Реакцию выделения кислорода на немодифицированном и модифицированном диоксиде свинца изучали в 1 М  $H_2SO_4$ . Процесс окисления п-нитроанилина проводили в фосфатном буфере ( $pH=6,55$ ) в ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами при  $i_a=50$   $mA/cm^2$ , п-нитроанилин добавляли в анолит. Электроды готовили по методике, описанной в [20] при анодной плотности тока 5  $mA/cm^2$  и температуре  $(20\pm 2)^\circ C$ . Для получения микромодифицированных электродов в качестве добавок в метансульфонатный электролит вводили 0,01 М  $NaF$ ,  $Ni(CH_3SO_3)_2$  и  $K_2[NiF_6]$ .

Для приготовления растворов использовали реактивы марок «х.ч.» и бидистиллированную воду. Температура растворов составляла  $(20\pm 2)^\circ C$ .

#### *Результаты и их обсуждение*

На формирование композиционных материалов влияют условия осаждения (состав, температура,  $pH$  электролита, а также плотность тока). Как показано в работах [17,18], при введении в электролит осаждения ряда ионных добавок некоторое их количество способно включаться в растущий осадок, изменяя при этом физико-химические свойства диоксида свинца. Согласно литературным данным [21], поверхность диоксида свинца заряжена положительно, следовательно, отрицательный заряд иона легирующей добавки будет способствовать адсорбции последнего на поверхности растущего оксида.

При электрохимическом способе получения диоксида свинца в большинстве случаев наблюдаются отклонения от идеальной стехиометрии [22]. Основной причиной нестехиометричности является наличие в кристаллографической структуре вакансий по свинцу. Как показано в работе Рючи [23], эти вакансии формируют слои («внутренняя поверхность») между кристаллографически ориентированными плоскостями. Дефицит каждого потеряннного  $Pb^{4+}$  иона компенсируется за счет ионов  $Pb^{2+}$  и  $OH^-$ .

Как видно из дифрактограмм, представленных на рис. 1, осадки модифицированного  $PbO_2$  представляют собой смесь  $\alpha$ - и  $\beta$ -форм  $PbO_2$ , причем с преобладанием сигналов  $\beta$  формы типа рутила во всех случаях. В то же время можно отметить значительные изменения в текстуре осадков при осаждении покрытий из растворов, дополнительно содержащих вышеперечисленные добавки. В случае немодифицированного  $PbO_2$  наблюдаются пики меньшей интенсивности, доминирующий сигнал имеют пики  $\beta$  (101) и  $\beta$  (211). Для  $PbO_2-Ni$  это  $\beta$  (200) и  $\beta$  (222);  $PbO_2-[NiF_6]^{2-}$  интенсивность указанных пиков значительно уменьшается, доминируют  $\alpha$  (130) и  $\beta$  (301); для  $PbO_2-F$  сигнал  $\beta$  (222) имеет наибольшую интенсивность, также выражены сигналы  $\alpha$  (022) и

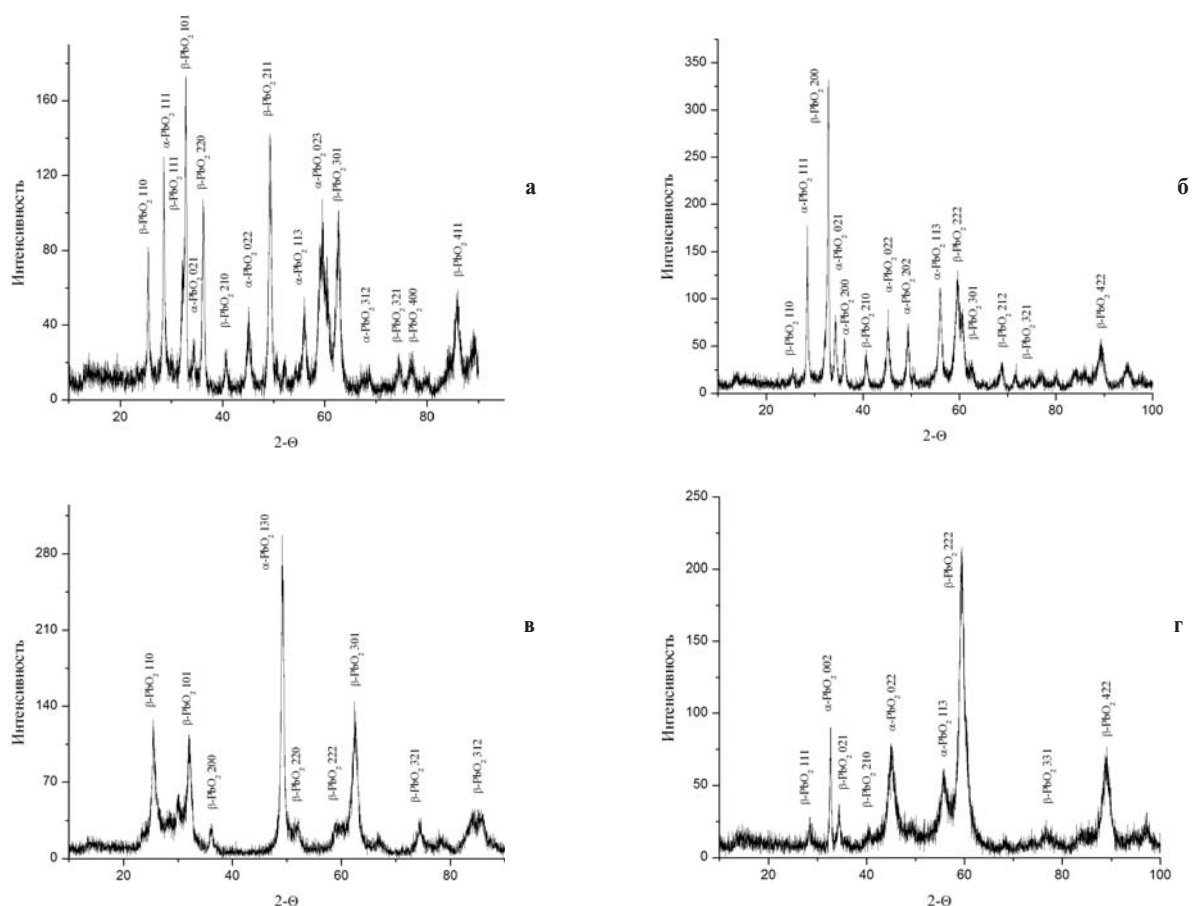


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы поверхности PbO<sub>2</sub>-покрытий, полученных осаждением при  $i_a=10$  mA/cm<sup>2</sup> из растворов состава – 0,1 М Pb(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+0,11 М CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H (а)+0,01 М X, где X – F<sup>-</sup> (б); Ni<sup>2+</sup> (в); [NiF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> (г)

β (422). К тому же в случае модифицирования диоксида свинца наблюдается значительное сужение пиков, что свидетельствует об увеличении кристаллитов.

Известно [24], когда кристаллы уменьшаются в размерах, наблюдается значительное уширение пиков на дифрактограмме, по величине которого можно оценивать средний размер кристаллитов в кристаллографической плоскости определенного индекса направления. Для расчета размера частиц было использовано уравнение Шерера:

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\cos \theta \cdot \beta},$$

где  $k$  – константа (0,9),  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения,  $\theta$  – угол дифракции и  $\beta$  – ширина пика на полувысоте.

Согласно расчетам размеры кристаллитов составляют 8,4 нм для β-PbO<sub>2</sub> (222) PbO<sub>2</sub>-F; 16,5 нм для β-PbO<sub>2</sub> (200) PbO<sub>2</sub>-Ni и 28,9 нм для α-PbO<sub>2</sub> (130) PbO<sub>2</sub>-[NiF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>.

Микрофотографии модифицированного PbO<sub>2</sub>, представленные на рис. 2, находятся в удовлетворительном согласии с данными рентгеновской дифракции. Типичная морфология диоксида свинца,

осажденного из метансульфонатного электролита представлена на рис. 2, а. Поверхность PbO<sub>2</sub> представляет собой смесь хаотично ориентированных кристаллов различных размеров. Большая шероховатость и маленькая кристалличность покрытия способствует увеличению площади удельной поверхности, которая возрастает в несколько раз по сравнению с видимой. Похожий эффект наблюдался при включении частиц ПАВ и полиэлектролитов в растущий осадок PbO<sub>2</sub> при осаждении из азотнокислых электролитов [17].

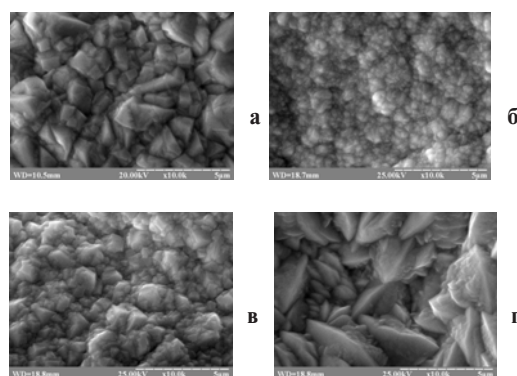


Рис. 2 Микрофотографии поверхности PbO<sub>2</sub>-покрытий, полученных осаждением при  $i_a=5$  mA/cm<sup>2</sup> из электролита состава: 0,1 М Pb(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+0,11 М CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H (а)+0,01 М X, где X – NaF (б), Ni(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (в), K<sub>2</sub>[NiF<sub>6</sub>] (г)

Подобная структура наблюдается и при включении галогенид-иона ( $F^-$ ) в диоксид свинца. Согласно микрофотографиям (рис. 2, в и 2, г), введение иона  $Ni^{2+}$  и комплексного иона  $[NiF_6]^{2-}$  в электролит осаждения приводит к увеличению размеров кристаллов с преимущественной ориентацией отдельных граней.

При высоких анодных потенциалах большинство анодных процессов, таких как выделение кислорода, окисление органических веществ, протекают через начальную стадию образования кислородсодержащих частиц радикального типа, адсорбированных на поверхности электрода. Поскольку такие процессы описываются механизмами, включающим как минимум одну одинаковую стадию, в частности, образования адсорбированных гидроксил-радикалов, их условно объединяют в группу, называемую реакциями с переносом кислорода [13]. По мнению исследователей [25], одним из факторов, оказывающих наиболее сильное влияние на электрокаталитическую активность анода, является природа хемосорбированных кислородсодержащих частиц. По прочности связи с поверхностью электрода эти частицы могут быть инертными и лабильными. Поверхностное заполнение тем или иным видом кислородсодержащих радикалов определяется составом и физико-химическими свойствами электродного материала (химический и фазовый состав, морфология поверхности, кристаллографические ориентации и т.д.) и условиями проведения анодного процесса (состав электролита, плотность тока, температура).

В работах Павлова и Монахова [25–26] было показано, что основное влияние на процесс выделения  $O_2$  оказывают химические факторы, в частности, количество и природа внутренней воды в оксиде. При окислении органических веществ реакция выделения кислорода протекает параллельно другим реакциями переноса кислорода. В этом случае ключевую роль играет образование короткоживущих кислородсодержащих частиц радикального типа, формирующихся при анодной ионизации воды. Аккумуляция достаточного количества радикалов на поверхности электрода и в приэлектродной зоне может способствовать реакциям этих частиц с органическими веществами, вызывая частичное или полное окисление последних.

В настоящей работе была исследована электрокаталитическая активность композиционных материалов по отношению к реакции выделения кислорода на  $PbO_2$  в кислых электролитах. Согласно данным, представленным на рис. 3, скорость реакции выделения кислорода значительно изменяется при использовании в качестве анода диоксида свинца, осажденного в присутствии фторид-иона, иона никеля и комплексного  $[NiF_6]^{2-}$  иона. Необходимо отметить, что характер наблю-

даемого эффекта зависит от природы модифицирующей добавки. Так, перенапряжение выделения кислорода снижается в ряду  $F-PbO_2 > [NiF_6]-PbO_2 > Ni-PbO_2 > PbO_2$ .

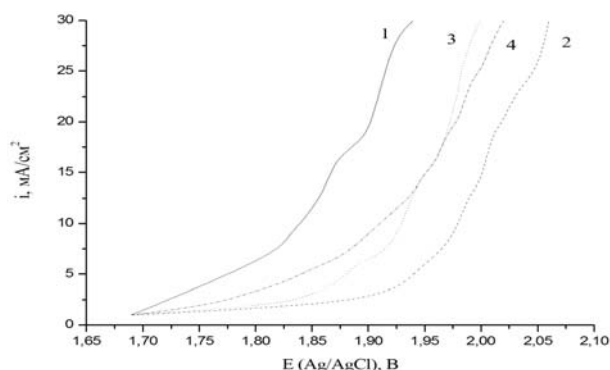


Рис. 3. Стационарные поляризационные кривые выделения кислорода в 1 М  $H_2SO_4$  на материалах, осажденных при  $5 \text{ mA/cm}^2$  из электролитов состава:  $0,1 \text{ M Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 0,11 \text{ M CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  (1) +  $0,01 \text{ M X}$ , где X — NaF (2),  $Ni(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$  (3),  $K_2[NiF_6]$  (4)

Согласно механизму, предложенному авторами [14,15,19], выделение кислорода протекает на активных центрах, локализованных в гидратированном слое  $PbO_2$ . Поверхность диоксида свинца представляет собой кристаллические ( $PbO_2$ ) и гидратированные  $[PbO(\text{OH})_2]$  зоны, которые находятся в равновесии и в последнем случае способны к обмену катионами и анионами.

Исходя из развитых ранее представлений [27], если реакция выделения кислорода будет лимитироваться стадией переноса второго электрона (электрохимическая десорбция) увеличение прочности связи хемосорбированного кислорода приведет к росту перенапряжения выделения кислорода. В условиях, когда лимитирующей стадией будет перенос первого электрона (электрохимическая адсорбция), перенапряжение реакции выделения кислорода будет уменьшаться. Как известно, процесс выделения кислорода на немодифицированном диоксиде свинца контролируется стадией переноса второго электрона.

Наблюдаемое изменение электрохимических свойств модифицированного  $PbO_2$  по сравнению с немодифицированным диоксидом свинца обусловлено преимущественно изменением химических свойств поверхности оксида, приводящему к увеличению прочности связи хемосорбированных на электроде кислородсодержащих частиц. Необходимо отметить, что при определенных условиях существенным фактором, оказывающим влияние на скорость выделения кислорода, может оказаться также блокировка части поверхности адсорбированными частицами. При этом уменьшается доля  $\text{OH}$ -групп, расположенных по соседству друг с другом на поверхности, что может затруднить рекомбинацию частиц  $O^{\square}$  в молекулу

кислорода.

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

Как отмечено в работе [7], общий механизм окисления органических соединений бензольного типа будет включать в себя окисление соединения до промежуточных продуктов хиноидной структуры, реакции раскрытия кольца и образования алифатических продуктов (в основном кислот), и полную минерализацию до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . К основным промежуточным продуктам можно отнести бензохинон и малеиновую кислоту. Время исчезновения промежуточных ароматических продуктов и изменение концентрации исходного вещества определяли из электронных спектров поглощения растворов при различном времени электролиза (рис. 4).

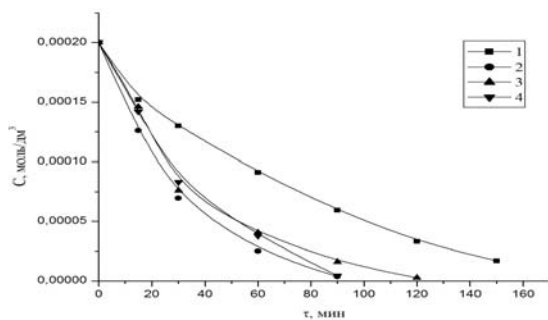


Рис. 4. Изменение концентрации *p*-нитроанилина в течение электролиза при анодной плотности тока  $i=50$   $\text{мА/см}^2$  на диоксидносвинцовых анодах, осажденных из электролитов состава:  $0,1 \text{ M Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 0,11 \text{ M CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  (1) +  $0,01 \text{ M X}$ , где X – NaF (2),  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$  (3),  $\text{K}_2[\text{NiF}_6]$  (4)

Диоксид свинца характеризуется довольно высокой электрокаталитической активностью по отношению к реакции окисления *p*-нитроанилина. Как было показано ранее [6,8,12,15–19], модифицирование диоксида свинца может привести к существенному увеличению электрокаталитической активности по отношению к реакциям, протекающим при высоких анодных потенциалах с участием кислородсодержащих частиц. В связи с этим исследовали электроокисление *p*-нитроанилина на диоксиде свинца, модифицированном  $\text{F}^-$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , а также комплексным ионом  $[\text{NiF}_6]^{2-}$ . Следует отметить, что процессы электроокисления *p*-нитроанилина на немодифицированном и модифицированных диоксидносвинцовых электродах протекают качественно одинаково и отличаются

только скоростью. Это предполагает неизменность механизма окисления *p*-нитроанилина на различных материалах, что дает возможность проводить корректное сопоставление их электрокаталитической активности. Как следует из рис. 4, модифицирование диоксида свинца приводит к значительному изменению скорости конверсии исследуемого органического вещества. Каталитическая активность исследуемых материалов по отношению к реакции электрохимического окисления *p*-нитроанилина растет в следующем ряду:



Вероятно, изменение скорости конверсии красителя связано с изменением соотношения различных форм адсорбированных кислородсодержащих частиц при адсорбции модифицирующих добавок на поверхности  $\text{PbO}_2$ . Максимальная скорость окисления *p*-нитроанилина на  $\text{PbO}_2 - \text{F}$  электроде, возможно, связана с участием поверхностных галогенид-ионов в реакции окисления красителя, что также должно приводить к увеличению электрокаталитической активности материала.

#### Выводы

Модифицированный диоксид свинца представляют собой смесь  $\alpha$ - и  $\beta$ -форм  $\text{PbO}_2$  с преобладанием последней. Модифицирование оксида ионными добавками ведет к существенному изменению кристаллографических ориентаций на рентгеновской дифрактограмме, увеличению размеров кристаллитов и морфологии полученных покрытий. При этом наблюдаются значительные изменения каталитической активности оксидных материалов по отношению к процессам, протекающим при высоких анодных потенциалах с участием кислородсодержащих частиц, в частности, реакции выделения кислорода и электрохимическому окислению *p*-нитроанилина. Так, перенапряжение выделения кислорода снижается в ряду  $\text{F-PbO}_2 > [\text{NiF}_6] - \text{PbO}_2 > \text{Ni-PbO}_2 > \text{PbO}_2$ , в этом же ряду уменьшается скорость конверсии *p*-нитроанилина.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Electrochemical incineration of chloranilic acid using Ti/IrO<sub>2</sub>, Pb/PbO<sub>2</sub> and Si/BDD electrodes* / Martinez-Huitle C.A., Quiroz M.A., Comninellis C. et al. // *Electrochimica Acta.* – 2004. – Vol.50. – P.949-956.
2. *Comninellis Ch., Pulgarin C.* Anodic oxidation of phenol for waste water treatment // *J. of Applied Electrochemistry.* – 1991. – Vol.21. – P.703-708.
3. *Comninellis Ch., Nerini A.* Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for waste water treatment // *J. of Applied Electrochemistry.* – 1995. – Vol.25. – P.23-28.
4. *Electrocatalysis of anodic oxygen-transfer reactions: the electrochemical incineration of benzoquinone* / J. Feng, L. Houk, D. Johnson et al. // *J. Electrochemical Society.* – 1995. –

Vol.142. – № 11. – P.3626-3632.

5. *Mitadera M., Spataru N., Fujishima A.* Electrochemical oxidation of aniline at boron-doped diamond electrodes // *J. Electrochemical Society.* – 2004. – Vol.34. – P.249-254.

6. *Treimer S. E., Feng J., Johnson D.C.* Photoassisted electrochemical incineration of selected organic compounds // *J. of the Electrochemical Society.* – 2001. – Vol.148. – № 7. – P.E321.

7. *Study of the oxidation of solutions of p-chlorophenol and p-nitrophenol on Bi-doped PbO<sub>2</sub> electrodes by UV-Vis and FTIR in situ spectroscopy / Borrás C., Laredo T., Mostany J. et al. // Electrochimica Acta.* – 2004. – Vol.49. – P.641-648.

8. *Brillas E., Bastida R., Llosa E.* Electrochemical destruction of aniline and 4-chloroaniline waste water treatment using a carbon-PTFE O<sub>2</sub>-fed cathode // *J. Electrochemical Society.* – 1995. – Vol.142. – № 6. – P.1733-1741.

9. *Jimenez Jado N.E. Fernandez Sanchez C., Ochoa Gomez J.R.* Electrochemical degradation of nitroaromatic wastes in sulfuric acid solutions: Part I // *J. Electrochemical Society.* – 2004. – Vol.34. – P.551-556.

10. *Martinez-Huile C.A., Brillas E.* Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: a general review // *Applied Catalysis B: Environmental.* – 2009. – Vol.87. – P.105-145.

11. *Anotai J., Lu M.-C., Chewpreecha P.* Kinetics of aniline degradation by Fenton and electro-Fenton processes // *J. Anotai, // Water Research.* – 2006. – Vol.40. – P.1841-1847.

12. *Electrodeposition of lead dioxide from methanesulfonate solutions / Velichenko A.B., Amadelli R., Gruzdeva E.V. et al. // J. Power Sources.* – 2009. – Vol.191. – P.103-110.

13. *PbO<sub>2</sub> based composite materials deposited from suspension electrolytes: electrosynthesis, physico-chemical and electrochemical properties / Velichenko A., Knysh V., Luk'yanenko T. et al. // Chem. and Chem. Technology.* – 2012. – Vol.6. – № 2. – P.123-133.

14. *Velichenko A.B., Devilliers D.* Electrodeposition of fluorine-doped PbO<sub>2</sub> // *J. Fluorine Chem.* – 2007. – Vol.128. – P.269-276.

15. *Electro-oxidation of some phenolic compounds by electrogenerated O<sub>3</sub> and by direct electrolysis at PbO<sub>2</sub> anodes / Amadelli R., Samiolo L., De Battisti A. et al. // J. Electrochem. Soc.* – 2011. – Vol.158. – № 7. – P.87-92.

16. *Liu Y., Liu H., Ma J.* Comparison of degradation mechanism of electrochemical oxidation of di- and tri-nitrophenols

on Bi-doped lead oxide electrode: effect of the molecular structure // *Applied Catalysis B: Environmental.* – 2009. – Vol.91. – P.284-299.

17. *Electrodeposition PbO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> and PbO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> and its physicochemical properties / Velichenko A.B., Knysh V.A., Luk'yanenko T.V. et al. // Materials Chem. and Physics.* – 2012. – Vol.131. – I. 3. – P.686-693.

18. *Composite PbO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> materials deposited from colloidal electrolyte: electrosynthesis, and physicochemical properties / Amadelli R., Samiolo L., Velichenko A. B. et al. // Electrochimica Acta.* – 2009. – Vol.54. – № 22. – P.5239-5245.

19. *Yeo I.H., Lee Y.S., Johnson D.C.* Growth of lead dioxide on a gold electrode in the presence of foreign ions // *Electrochimica Acta.* – 1992. – Vol.37. – № 10. – P.1811-1815.

20. *Mechanism of lead dioxide electrodeposition from nitrate solutions / Velichenko A.B., Baranova E.A., Girenko D.V. et al. // Russ. J. Electrochem.* – 2003. – Vol.39. – I. 6. – P.615-621.

21. *Влияние галогенид-ионов и ПАВ на каталитическую активность PbO<sub>2</sub>-электродов / Величенко А.Б., Лукьяненко Т.В., Амаделли Р. и др. // Вопр. химии и хим. технологии.* – 2004. – № 3. – С.153-157.

22. *Влияние полимерной добавки Nafion® на электроосаждение диоксида свинца и каталитическую активность полученных материалов / А.Б. Величенко, Т.В. Лукьяненко, Р. Амаделли и др. // Вопр. химии и хим. технологии.* – 2003. – № 4. – С.106-111.

23. *Ruetschi P., Giovanoli R.* On the presence of OH<sup>-</sup> ions, Pb<sup>2+</sup> ions and cation vacancies in PbO<sub>2</sub> // *J. Power Sources.* – 1991. – Vol.13. – № 1. – P.81-97.

24. *Niemantsverdriet J.W.* Spectroscopy in catalysis: an introduction. – VCH, Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo, 1995. – 288 p.

25. *Pavlov D., Monahov B.* Mechanism of the elementary electrochemical processes taking place during oxygen evolution on the lead dioxide electrode // *J. Electrochem. Soc.* – 1996. – Vol.143. – P.3616-3629.

26. *Pavlov D., Monahov B.* Temperature dependence of the oxygen evolution reaction on the Pb/PbO<sub>2</sub> electrode // *J. Electrochem. Soc.* – 1998. – Vol.145. – P.70-77.

27. *Trasatti S.* Electrocatalysis in the anodic evolution of oxygen and chlorine // *Electrochim. Acta.* – 1984. – Vol.29. – № 11. – P.1503-1510.

Поступила в редакцию 5.03.2013