

УДК 541.138

*Т.В. Лукьяненко, В.А. Кныш, О.Б. Шмычкова, Л.В. Дмитрикова, К.Ю. Калинина,
А.Б. Величенко*

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИОНАМИ Vi^{3+} И Ce^{3+} ДИОКСИДНОСВИНЦОВЫХ АНОДАХ

**ДВНЗ “Украинский государственный химико-технологический университет”
Днепропетровский национальный университет им. Олеса Гончара**

В работе исследована электрохимическая конверсия салициловой кислоты и ее производных на модифицированных ионами Vi^{3+} и Ce^{3+} диоксидносвинцовых анодах. Электрокаталитическая активность предложенных модифицированных анодов в процессах электрохимической конверсии токсичных органических веществ превосходит или не уступает PbO_2 , в то время как срок службы электродов, содержащих добавки Vi^{3+} и Ce^{3+} , возрастает в несколько раз.

Введение

Отходы фармацевтической промышленности, так же как и основная продукция, плохо поддаются биодеструкции [1] и создают угрозу загрязнения окружающей среды. Большинство известных методов утилизации фармацевтических препаратов, таких как сжигание, жидкофазное окисление, обработка плазмой [2–4], приводят к образованию еще более токсичных производных и нуждаются в использовании дополнительных стадий разрушения токсичных соединений, которые образовались после первого этапа. В последнее время значительно вырос интерес к реагентным методам окисления салициловой кислоты и ее производных, которые используются во многих фармацевтических и косметических препаратах. Именно эти продукты промышленного синтеза рассматриваются как наибольшая угроза для окружающей среды.

Существуют разные способы окисления

салициловой кислоты, среди которых наиболее перспективным считается электрохимическое окисление [5]. Установлено, что эффективность процесса окисления зависит от материала анода. Использование оксидных систем в качестве электродных материалов в большинстве случаев оказывается предпочтительным в сравнении с металлическими электродами, что дает возможность как снизить стоимость электродов, так и обеспечить возможность управления электрохимическими процессами. Однако возможность применения тех или иных оксидных электрокатализаторов будет определяться их соответствием основным требованиям, предъявляемым к электродам в промышленности [6]. Чрезвычайно удачным объектом в этом плане является диоксид свинца. При этом необходимо отметить, что электрохимический способ получения данного материала создает дополнительные возможности для управления его физико-химичес-

кими свойствами за счет изменения режимов процесса и состава электролита [6]. Необходимо отметить, что осаждение диоксида свинца возможно из различных электролитов, например, перхлоратных, нитратных, борфторидных, плюмбатных и метансульфонатных (MSA). При этом последние представляют наибольший интерес, поскольку в этом случае образуются покрытия состоящие из кристаллов субмикронных и нано- размеров, которые характеризуются высокой электрохимической стабильностью, высокой механической стойкостью [7]. Дополнительной возможностью изменения свойств PbO_2 является их модифицирование ионными добавками, например, Vi^{3+} и Ce^{3+} [8–9]. В литературе недостаточно информации о методах получения таких электродов, их электрокаталитической активности и стабильности при электролизе растворов, содержащих органические вещества.

В связи с этим целью работы было получение из метансульфонатных электролитов модифицированных ионами Vi^{3+} и Ce^{3+} анодов на основе PbO_2 с увеличенным сроком службы и высокой скоростью электрохимической конверсии салициловой кислоты и ее производных.

Методика эксперимента

Рабочие растворы готовили из концентрированного раствора $Pb(CH_3SO_3)_2$ и раствора CH_3SO_3H известных концентраций путем отбора мерной пипеткой аликвоты необходимого количества каждого из растворов с дальнейшим разведением водой до необходимого объема. В качестве базового электролита осаждения использовали раствор следующего состава, моль/л: $HCH_3SO_3 - 0,1$; $Pb(CH_3SO_3)_2 - 0,1$. В качестве добавок в электролит осаждения использовали ионы Vi^{3+} и Ce^{3+} , которые вводили в раствор в виде соответствующих нитратов. В зависимости от результатов эксперимента концентрации ионов висмута и церия варьировали в пределах $2 \cdot 10^{-4} - 0,1$ моль/л.

В качестве подложек при получении анодов на основе PbO_2 использовали платинированный титан. Подготовку электродов выполняли по методике, описанной в [10]. Осаждение, в большинстве случаев, проводили при температуре 285 ± 2 К и анодной плотности тока 10 мА/см²; время осаждения покрытий составляло 30 мин. Площадь поверхности анода: $S = 2,5$ см².

Для приготовления электролитов использовали реактивы марок “х.ч.”, “ч.д.а.” и бидистиллированную воду, полученную путем двойной перегонки водопроводной воды с помощью стеклянного бидистиллятора типа БС.

Электроокисление органических веществ проводили в ячейке с разделенными пространствами при $i_a = 50$ мА/см². В качестве анолита

служили водные растворы органических кислот (салициловой кислоты и 5-аминосалициловой кислоты) следующего состава: фосфатный буфер ($0,25$ М $Na_2HPO_4 + 0,1$ М KH_2PO_4) + $2 \cdot 10^{-4}$ М органического вещества (рН=6,55), а католитом – фосфатный буфер. Объем анолита составлял 160 см³. В качестве катода использовали стальную пластинку, анода – диоксидносвинцовые электроды, модифицированные ионами Vi^{3+} и Ce^{3+} . Площадь электродов составляла $2,5$ см². Они были расположены вертикально на расстоянии 10 см друг от друга.

Время полной конверсии органических веществ определяли путем отбора проб (объемом 5 см³) с определенной периодичностью и измерением оптической плотности раствора в УФ-области (область длин волн $200 - 350$ нм). Спектры поглощения растворов, содержащих органические вещества, были получены при помощи спектрофотометра СФ-46. Определение промежуточных соединений проводили при помощи качественного анализа с хлоридом железа (III) [11].

Результаты и их обсуждение

При введении в электролит осаждения ионов Vi^{3+} и Ce^{3+} , последние включаются в растущее покрытие [8–9]. При этом включение модифицирующего иона происходит преимущественно за счет ионообменной адсорбции по местам катионных вакансий, находящихся в аморфной (гелевой) зоне оксида. В случае модифицирования электродов ионами Vi^{3+} компенсация избыточного заряда происходит за счет замещения двухзарядного иона кислорода O^{2-} на гидроксильную группу OH^- . При модифицировании диоксида свинца катионами Ce^{3+} по механизму ионного обмена существует две потенциальные возможности для компенсации избыточного заряда: замещение Pb^{2+} в гелевой (гидратированной) зоне PbO_2 по местам катионных вакансий и Pb^{4+} в узлах кристаллической решетки. Первый способ выглядит наиболее энергетически выгодным, поскольку он осуществляется в местах существования локальных отрицательных зарядов на поверхности в целом положительно заряженного диоксида свинца и не требует значительных энергетических затрат для перестройки кристаллической решетки оксида. Поскольку заряд Pb^{2+} скомпенсирован гидроксильными группами (кристаллизационная или внутренняя вода), его замещение на катионы с большим зарядом вызовет депротонирование гидроксильных групп для компенсации избыточного положительного заряда, что наблюдалось в случае модифицирования диоксида свинца ионами Fe^{3+} [10].

Другой возможностью модифицирования диоксида свинца по механизму ионного обмена является замена Pb^{4+} в узлах кристаллической

решетки. Такой способ требует более высоких затрат энергии, которая необходима для реорганизации кристаллической решетки. В этом случае должны наблюдаться некоторые изменения параметров кристаллической решетки из-за протонирования кислорода в узлах для компенсации избыточного отрицательного заряда при замещении Pb^{4+} на ионы с меньшим положительным зарядом (Ce^{3+}) за исключением случая, когда ионы церия находятся в окисленном состоянии в виде Ce^{4+} . В метансульфонатных растворах такие переходы наблюдаются при потенциалах образования диоксида свинца.

Нами были получены электроды из электролитов, которые содержали $3,2 \cdot 10^{-3} M Bi^{3+}$ и $3,2 \cdot 10^{-3} M Ce^{4+}$ при температуре 282–285 К и плотности тока 10 mA/cm^2 . Экспериментально установлено, что такие условия осаждения являются оптимальными для получения электрокатализаторов на основе диоксида свинца, которые содержат ионы висмута и церия. Полученные электроды (PbO_2-Bi и PbO_2-Ce) темно-серого цвета с гладкой поверхностью без неровностей, имели структуру с низкой пористостью, которая значительно повышает механическую стойкость и минимизирует поверхностное загрязнение в случае электроокисления органических соединений.

Одним из главных требований, предъявляемых к электродам, является длительный ресурс работы. В связи с этим, нами были проведены ускоренные ресурсные испытания модифицированных анодов на основе диоксида свинца. Испытания проводили в $1 M H_2SO_4$ при анодной плотности тока 200 mA/cm^2 . Срок службы электродов представляет собой время непрерывной поляризации, в течение которого потенциал практически не изменяется. Резкий рост потенциала свидетельствует о выходе электрода из

строения, даже если при этом не видно значительных механических повреждений активного покрытия. Эксплуатация такого электрода считается невозможной из-за существенного возрастания напряжения на электролизере.

Согласно полученным результатам (рис. 1), аноды, которые были получены из электролита, где концентрация ионов висмута или церия составляла $2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$, проработали 110 и 120 ч (начался резкий рост потенциала, очевидно вызванный процессом окисления подложки) соответственно при одинаковой плотности тока. При увеличении концентрации добавок в электролите осаждения до 4 раз, продолжительность работы электрода PbO_2-Bi составила 270 ч, в то время как электрода PbO_2-Ce – 130 ч. Наилучшие результаты были достигнуты в случае покрытия PbO_2-Bi . Дальнейшее увеличение концентрации добавок в электролите осаждения до $3,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ привело к увеличению ресурса

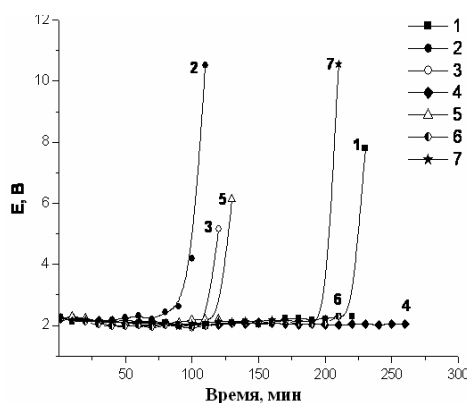


Рис. 1. Зависимость потенциала от времени поляризации электродов, которые получены из электролита $0,1 M Pb(CH_3SO_3)_2 + 0,1 M CH_3SO_3H$ (1), который дополнительно содержал: $2 \cdot 10^{-4} M Bi^{3+}$ (2), $2 \cdot 10^{-4} M Ce^{3+}$ (3), $8 \cdot 10^{-4} M Bi^{3+}$ (4), $8 \cdot 10^{-4} M Ce^{3+}$ (5), $3,2 \cdot 10^{-3} M Bi^{3+}$ (6), $3,2 \cdot 10^{-3} M Ce^{3+}$ (7), при 200 mA/cm^2

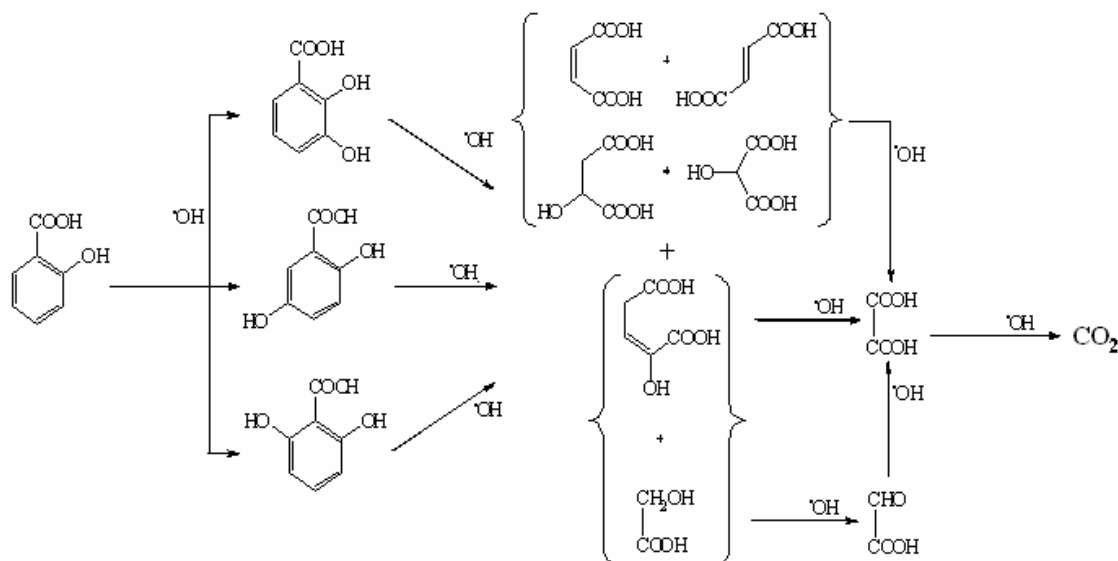


Рис. 3. Схема минерализации салициловой кислоты в водном растворе

работы композиционного PbO_2-Ce , который проработал 218 ч.

Как правило, интенсивность механического разрушения оксидного слоя малоизнашиваемого анода пропорциональна интенсивности выделения кислорода. Необходимо также отметить, что при высоких плотностях тока из-за высокого сопротивления на межфазной границе металл-оксид может наблюдаться локальный разогрев электрода, что, из-за значительных различий в коэффициентах линейного расширения металла и оксида приводит к механическому разрушению активного слоя (рис. 2).

Таким образом, были выбраны составы электролитов для получения анодов на основе диоксида свинца, модифицированных ионы висмута и церия, с максимальным ресурсом работы. Следует отметить, что обычно PbO_2 -аноды эксплуатируют при плотностях тока 20–50 mA/cm^2 . При таких условиях срок службы электродов по сравнению с данными, полученными в ускоренных испытаниях, возрастет от 10 до 100 раз, из-за значительного уменьшения скорости механического разрушения.

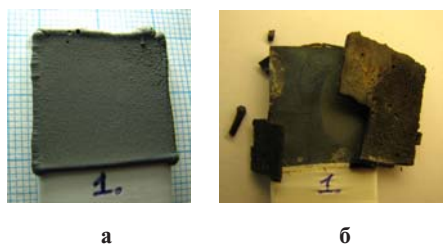


Рис. 2. Фотографии композиционного материала, полученного из электролита осаждения: 0,1 М $Pb(CH_3SO_3)_2$ +0,1 М CH_3SO_3H + $3,2 \cdot 10^{-3}$ М Bi^{3+} ; а – до поляризации; б – после длительной поляризации до полного разрушения

Согласно литературным данным [11] при анодном окислении салициловой кислоты может образовываться довольно большое количество промежуточных продуктов (рис. 3).

К основным промежуточным ароматическим продуктам можно отнести дигидрооксibenзойные кислоты. Довольно простым и удобным методом оценки электрокаталитической активности электродного материала при исследовании окисления органических соединений является время исчезновения промежуточных ароматических продуктов, которое можно определить при помощи УФ-спектров растворов. На рис. 4 приведены УФ-спектры поглощения раствора, полученные при разном времени электролиза салициловой кислоты в фосфатном буфере на PbO_2 -электроде при плотности тока 50 mA/cm^2 (начальная концентрация салициловой кислоты $2 \cdot 10^{-4}$ М). Исходный раствор салициловой кислоты характеризуется пиком в области 290–300 нм. Через 30 мин электролиза на-

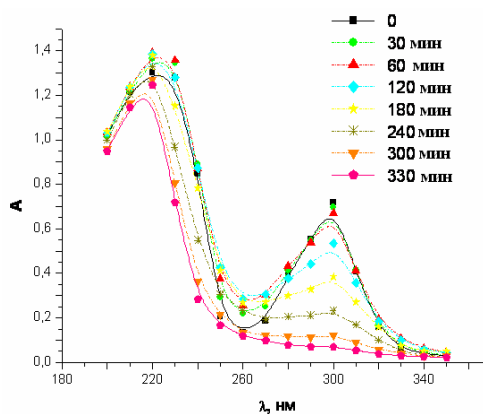


Рис. 4. Спектр поглощения раствора салициловой кислоты (фосфатный буфер, pH=6,55) с начальным содержанием салициловой кислоты $2 \cdot 10^{-4}$ М при различном времени электролиза (мин). Анод – PbO_2 , $i_a=50$ mA/cm^2 , $V_a=160$ cm^3

блюдается уменьшение интенсивности пика и появление площадки при 250–270 нм, что обусловлено деструкцией салициловой кислоты и образованием промежуточных ароматических продуктов. Дальнейшее увеличение времени электролиза приводит к исчезновению пиков при 290–300 нм, а также снижению площадки при 250–270 нм в связи с полным разрушением салициловой кислоты и промежуточных продуктов. Через 5,5 ч электролиза происходит полная конверсия ароматических соединений только в алифатические продукты.

Известно, что фенольные соединения образуют интенсивно окрашенные комплексные соединения с водными растворами $FeCl_3$. При накоплении гидроксильных групп в ядре, а также при декарбоксилировании, окраска комплекса изменяется от фиолетового до синего цвета, дальше к голубому или зеленому [11]. Мы использовали эту особенность производных фенола для того, чтобы определить основные продукты, которые образовались при окислении. Салициловая кислота с $FeCl_3$ образует фиолетово окрашенные комплексы. Через 30 мин электролиза цвет реакционной смеси изменился до сине-фиолетовой окраски, что свидетельствует о частичном разрушении салициловой кислоты накоплении 2,3-, 2,5-дигидроксибензойных и тригидроксибензойных кислот. Именно они с хлоридом железа дают темно-синюю окраску. Через 2 ч фиолетовая окраска полностью исчезла, и раствор стал интенсивно синего цвета, который свидетельствует о полном разрушении салициловой кислоты и накоплении гидрохинона, который быстро окисляется до бензохинона. Со временем цвет раствора становится голубым, светло-голубым и бесцветным, что свидетельствует о дальнейшем постепенном разрушении ароматических продуктов. Полученные данные о разрушении салициловой кислоты не про-

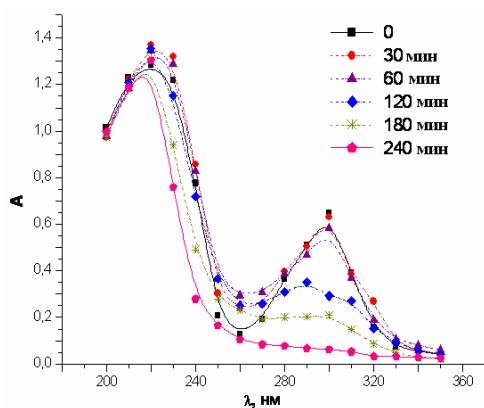


Рис. 5. Спектр поглощения раствора салициловой кислоты (фосфатный буфер, pH=6,55) с начальным содержанием салициловой кислоты $2 \cdot 10^{-4}$ М при различном времени электролиза (мин). Анод – $\text{PbO}_2\text{-Vi}$, $i_a=50$ mA/cm^2 , $V_a=160$ cm^3

тиворечат приведенной выше схеме (рис. 3).

Процесс конверсии салициловой кислоты на диоксидносвинцовых анодах, модифицированных ионами Vi^{3+} протекает за 4 ч (рис. 5), что на 1,5 ч быстрее по сравнению с немодифицированным PbO_2 -анодом, о чем свидетельствуют УФ-спектры поглощения.

При использовании качественной реакции, мы не наблюдали появления фиолетово-синей окраски. Через 30 мин – раствор окрасился в синий цвет, затем через 30 мин стал насыщенного голубого цвета, а через 180 мин окраска раствора практически исчезла.

С меньшей скоростью процесс окисления протекает при использовании диоксидносвинцовых анодов, модифицированных ионами Ce^{3+} . Как свидетельствуют УФ-спектры (рис. 6), полное разрушение ароматических соединений происходит через 5 ч. Качественная реакция на промежуточные продукты показала такой же переход окраски, что и в случае анодов, модифицированных ионами Vi^{3+} .

Очевидно, что процесс деструкции салициловой кислоты на немодифицированном и модифицированных анодах качественно не отличается и может быть описан приведенной схемой (рис. 3). Однако скорость образования промежуточных продуктов и их дальнейшая конверсия на различных электродах отличается.

Интересные результаты были получены при окислении 5-аминосалициловой кислоты. Присутствие аминогруппы, очевидно, увеличивает количество промежуточных интермедиатов. О многоэтапном процессе свидетельствует постепенное изменение цвета раствора, которые подвергли электролизу. В начале реакции рабочий раствор бесцветный, но через 30 мин приобретает желтую окраску, через 120 мин – желто-коричневую, а через 150 мин интенсивность цвета слабеет и вновь возвращается к бесцвет-

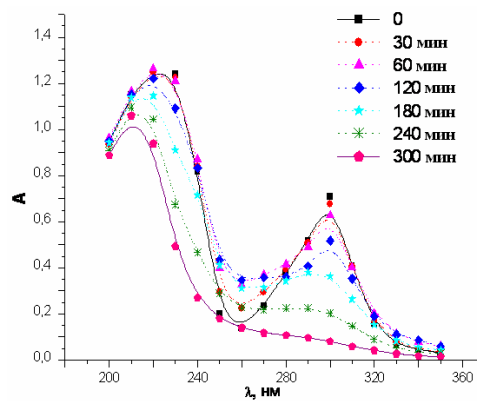


Рис. 6. Спектр поглощения раствора салициловой кислоты (фосфатный буфер, pH=6,55) с начальным содержанием салициловой кислоты $2 \cdot 10^{-4}$ М при различном времени электролиза (мин). Анод – $\text{PbO}_2\text{-Ce}$, $i_a=50$ mA/cm^2 , $V_a=160$ cm^3

ной окраске.

Исходный раствор кислоты характеризуется пиком поглощения в области 320–340 нм, через 120 мин наблюдается смещение пика поглощения в область 290–310 нм, что свидетельствует о полном разрушении аминогруппы. Со временем появляется площадка в области 260–280 нм, что свидетельствует об образовании и накоплению бензохинона. В отличие от салициловой кислоты, полная конверсия 5-аминосалициловой кислоты проходит несколько медленнее. Наличие донорной функциональной группы снижает скорость процесса конверсии 5-аминосалициловой кислоты. Для PbO_2 анодов процесс завершается через 6,5 ч (рис. 7).

На электродах, модифицированных ионами Vi^{3+} , процесс протекает значительно быстрее – почти за 4 ч (рис. 8). На наш взгляд ионы висмута ускоряют процесс перехода к бензохинону благодаря легкости окисления аминогруппы. Известно, что в процессе разрушения со-

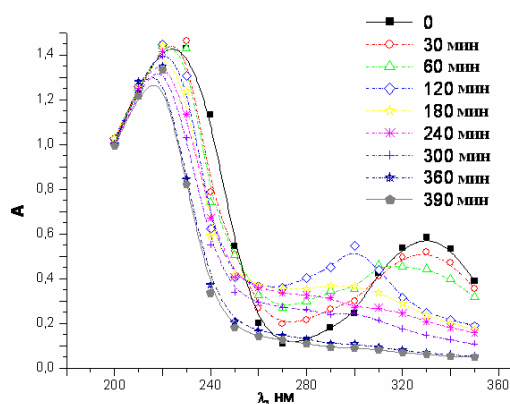


Рис. 7. Спектр поглощения раствора 5-аминосалициловой кислоты (фосфатный буфер, pH=6,55) с начальным содержанием 5-аминосалициловой кислоты $2 \cdot 10^{-4}$ М при различном времени электролиза (мин). Анод – PbO_2 , $i_a=50$ mA/cm^2 , $V_a=160$ cm^3

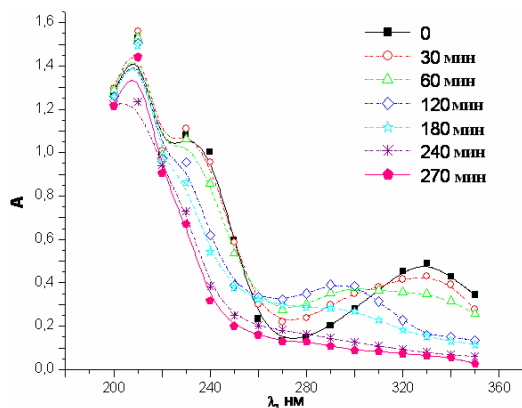


Рис. 8. Спектр поглощения раствора 5-аминосалициловой кислоты (фосфатный буфер, pH=6,55) с начальным содержанием 5-аминосалициловой кислоты $2 \cdot 10^{-4}$ М при различном времени электролиза (мин).
Анод – PbO_2-Bi , $i_a=50$ mA/cm², $V_a=160$ см³

единений фенольного типа всегда образуется бензохинон, который разрушается наиболее медленно. Очевидно, что чем быстрее это соединение образуется, тем меньше времени требуется на разложение исходного соединения.

При использовании анодов модифицированных Ce^{3+} процесс происходит более медленно, чем при использовании ионов Bi^{3+} и завершается через 5 ч (рис. 9).

Анализируя УФ-спектры для 5-аминосалициловой кислоты, следует отметить, что во всех случаях через 120 мин наблюдалось появление новых промежуточных соединений в реакционной смеси, о чем свидетельствует сдвиг пика поглощения в область 290–300 нм. Таким образом наибольшую активность показали аноды модифицированные ионами Bi^{3+} по отношению к аминсалициловой кислоте. Для других производных салициловой кислоты разность во времени разрушения на модифицированных и немодифицированных диоксидсвинцовых ано-

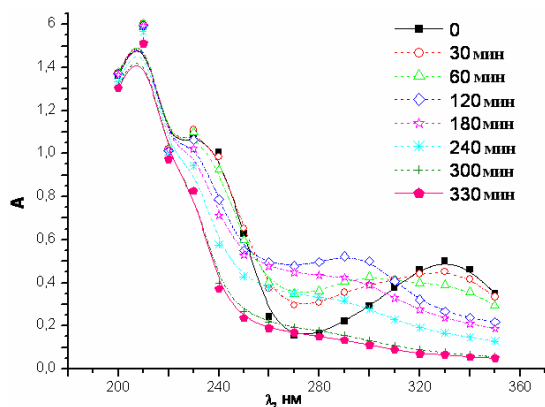


Рис. 9. Спектр поглощения раствора 5-аминосалициловой кислоты (фосфатный буфер, pH=6,55) с начальным содержанием 5-аминосалициловой кислоты $2 \cdot 10^{-4}$ М при различном времени электролиза (мин).
Анод – PbO_2-Ce , $i_a=50$ mA/cm², $V_a=160$ см³

дах была менее выраженной.

Заключение

Как следует из полученных данных, использование метансульфонатных электролитов позволяет получать модифицированные аноды, представляющие собой матрицу диоксида свинца, в которую внедрены ионы Bi^{3+} и Ce^{3+} . Активность предложенных модифицированных анодов в процессах электрохимической конверсии токсичных органических веществ превосходит или не уступает PbO_2 , в то время как срок службы электродов, содержащих добавки Bi^{3+} и Ce^{3+} , возрастает в несколько раз.

Полученные материалы могут быть рекомендованы в качестве электрокатализаторов с увеличенным ресурсом работы для электрохимического разрушения токсичных органических веществ и процессов, где необходимы аноды, на которых реакция выделения кислорода протекает с высоким перенапряжением.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Xaiang H., Qifang Z., Liangjun L.* Industrial Water Treatment // Industrial Water Treatment . – 2004 – № 9. – P.55-57.
2. *Comninellis Ch., Pulgarin C.* Anodic oxidation of phenol for waste water treatment // Journal 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 // Journal of Applied Electrochemistry. – 1995. – Vol.25. – P.23–28.
4. *Electrocatalysis of anodic oxygen-transfer reactions: the electrochemical incineration of benzoquinone / Feng J., Houk L., Johnson D. et al. // J. Electrochemical Society. – 1995. – Vol.142, № 11. – P.3626–3632.*
5. *Пермитина С.П., Волгина Т.Н., Новиков В.Т.* Непрямое электрохимическое жидкофазное окисление салициловой и сульфосалициловой кислот // Журн. прикладной химии. – 2008. – № 6. – С.1081-1083.
6. *PbO₂ 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. – 123-133.*
7. *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.*
8. *Study of the oxidation of solutions of p-chlorophenol and p-nitrophenol on Bi-doped PbO₂ 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.*
9. *Casellato U., Cattarin S., Musiani M.* Preparation of porous PbO₂ electrodes by electrochemical deposition of composites // Electrochimica Acta. – 2003. – Vol.48. – № 10. – P.3991-3998.
10. *Composite PbO₂-TiO₂ 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.

11. *Mineralization* of salicylic acid aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes using platinum and boron-doped diamond as anode and cathodically generated hydrogen peroxide / Guinea E., Arias C., Cabot P.L. et al. // *Water Research*. – 2008. – Vol.42. – P.499-511.

Поступила в редакцию 13.02.2014

ELECTROCHEMICAL CONVERSION OF SALICYLIC ACID AND ITS DERIVATIVES ON THE LEAD DIOXIDE ANODES MODIFIED BY Bi^{3+} AND Ce^{3+} IONS

T.V. Luk'yanenko^a, *V.A. Knysh*^a, *O.B. Shmychkova*^a, *L.V. Dmitrikova*^b, *K.Yu. Kalinina*^b, *A.B. Velichenko*^a

^a Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, Ukraine

^b Dnipropetrovsk National University Oles Honchar, Dnepropetrovsk, Ukraine

The goal of this research was a study of electrochemical conversion of salicylic acid and its derivatives on the lead dioxide anodes modified by Bi^{3+} and Ce^{3+} ions. Lead dioxide electrodes were electrodeposited using methanesulfonate electrolytes. Electrodes under consideration ($\text{PbO}_2\text{-Bi}$ and $\text{PbO}_2\text{-Ce}$), have dark grey color, smooth surface without roughness, structure with the low porosity, that considerably increases the mechanical resistance and minimizes surface contamination in the case of the conversion of organic pollutants. Catalytic activity of the proposed modified anodes in electrochemical conversion of toxic organic substances exceeds or is not inferior to PbO_2 , while the service life of the doped electrode increases several times. Electrolyte compositions have been selected to receive the lead dioxide anode modified bismuth and cerium ions, with maximum resource work. Obtained materials may be recommended as electrocatalysts for the electrochemical conversion of organic pollutants. Also, they may used as anodes in processes of oxygen evolution at high over-potential.

Keywords: lead dioxide; methanesulfonate electrolytes; electrochemical conversion; salicylic acid.

REFERENCES

1. Xiang H., Qifang Z., Liangjun L. Industrial Water Treatment. *Industrial Water Treatment*, 2004, no. 9, pp.55-57.

2. Comninellis Ch., Pulgarin C. Anodic oxidation of phenol for waste water treatment. *J. Appl. Electrochem.*, 1991, vol. 21, pp. 703-708.

3. Comninellis Ch., Nerini A. Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for waste water treatment. *J. Appl. Electrochem.*, 1995, vol. 25, pp. 23-28.

4. Feng J., Houk L.L., Johnson D.C., Lowery S.N., Carey J.J. Electrocatalysis of anodic oxygen-transfer reactions: the electrochemical incineration of benzoquinone. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, vol. 142, no. 11, pp. 3626-3632.

5. Permitina S.P., Volgina T.N., Novikov V.T. Indirect electrochemical liquid-phase oxidation of salicylic and sulfosalicylic acid. *Russ. J. Appl. Chem.*, 2008, vol. 81, no. 6, pp. 1081-1083. (*in Russian*).

6. Velichenko A., Knysh V., Luk'yanenko T., Dmitrikova L., Velichenko Y., Devilliers D. PbO_2 based composite materials deposited from suspension electrolytes: electrosynthesis, physicochemical and electrochemical properties. *Chem. Chem. Technol.*, 2012, vol. 6, no. 2, pp. 123-133.

7. Velichenko A.B., Amadelli R., Gruzdeva E.V., Luk'yanenko T.V., Danilov F.I. Electrodeposition of lead dioxide from methanesulfonate solutions. *J. Power Sources*, 2009, vol. 191, pp. 103-110.

8. Borrás C., Laredo T., Mostany J., Scharifker B.R. Study of the oxidation of solutions of p-chlorophenol and p-nitrophenol on Bi-doped PbO_2 electrodes by UV-Vis and FTIR in situ spectroscopy. *Electrochim. Acta*, 2004, vol. 49, pp. 641-648.

9. Casellato U., Cattarin S., Musiani M. Preparation of porous PbO_2 electrodes by electrochemical deposition of composites. *Electrochim. Acta*, 2003, vol. 48, no. 10, pp. 3991-3998.

10. Amadelli R., Samiolo L., Velichenko A.B., Knysh V.A., Luk'yanenko T.V., Danilov F.I. Composite $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$ materials deposited from colloidal electrolyte: electrosynthesis, and physicochemical properties. *Electrochim. Acta*, 2009, vol. 54, no. 22, pp. 5239-5245.

11. Guinea E., Arias C., Cabot P.L., Garrido J.A., Rodriguez R.M., Centellas F., Brillas E. Mineralization of salicylic acid aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes using platinum and boron-doped diamond as anode and cathodically generated hydrogen peroxide. *Water Research*, 2008, vol. 42, pp. 499-511.