

**В. С. Фелькер, Ю. Р. Польшгалов, А. Д. Бажин,
П. А. Столин, А. Ф. Дресвянников, Я. В. Ившин**

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ МАХ-ФАЗ СОСТАВА Ti-Al-C ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ТРУДНО-ОКИСЛЯЕМЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Ключевые слова: электрохимическая деструкция, трудно окисляемые органические соединения, фенол, электродные материалы, электрохимические методы очистки, само-распространяющийся высокотемпературный синтез (СВС).

Подходы, основанные на электрохимических технологиях, являются одними из наиболее перспективных способов удаления органических загрязнителей. Отмечаются преимущества данных технологий, заключающиеся в отсутствии необходимости дополнительных реагентов, возможности управления процессами очистки и относительно низком воздействии на окружающую среду. Ключевым аспектом данного исследования является получение методом свободного СВС-сжатия электродных материалов на основе МАХ-фаз системы Ti-Al-C и выбор наиболее эффективных материалов по отношению к процессу электрохимической деструкции трудно окисляемых органических соединений. Метод свободное СВС-сжатие позволяет осуществлять синтез материалов без подвода дополнительной тепловой энергии, используя тепло, выделяющееся в ходе экзотермических реакций, что значительно снижает затраты и упрощает процесс производства. В ходе исследования получены шесть образцов электродных материалов с определенным фазовым составом и физико-химическими свойствами. Эффективность полученных материалов оценена посредством использования в качестве анода в процессе электрохимической деструкции фенола в водном модельном растворе. Спектрофотометрическим методом анализа раствора до и после электролиза, демонстрирующим достижение степени удаления фенола 82,1%, показана эффективность применения в качестве анода образца материала с фазовым составом TiC, Ti₃AlC₂, TiAl₃. Отмечены негативные свойства исследуемых электродов – их межкристаллитное разрушение в условиях длительной анодной поляризации, за исключением электрода, изготовленного из образца материала с фазовым составом TiB, Ti.

**V. S. Felker, Yu. R. Polygalov, A. D. Bazhin,
P.A. Stolin, A. F. Dresvyannikov, Ya. V. Ivshin**

APPLICATION OF ELECTRODES BASED ON Ti-Al-C MAX-PHASE AT ELECTROCHEMICAL DESTRUCTION OF HARD-TO-OXIDIZE ORGANIC MATERIALS

Key words: electrochemical destruction, hard-to-oxidize organic compounds, phenol, electrode materials, electrochemical methods of purification, self-propagating high-temperature synthesis (SHS).

Approaches based on electrochemical technologies are one of the most promising ways to remove organic pollutants. The advantages of these technologies are noted in the absence of the need for additional reagents, the possibility of controlling the purification processes and relatively low environmental impact. The key aspect of this research is obtaining electrode materials on the basis of MAX-phases of Ti-Al-C system by free SHS-compression method and selection of the most effective materials in relation to the process of electrochemical degradation of hard-to-oxidize organic compounds. The method of free SHS-compression allows the synthesis of materials without supplying additional thermal energy, using the heat released during exothermic reactions, which significantly reduces costs and simplifies the production process. Six samples of electrode materials with specific phase composition and physicochemical properties were obtained during the study. The efficiency of the obtained materials was evaluated by using them as anode in the process of electrochemical degradation of phenol in aqueous model solution. The spectrophotometric method of solution analysis before and after electrolysis, demonstrating the achievement of phenol removal degree of 82,1%, shows the efficiency of using as an anode a sample of material with phase composition TiC, Ti₃AlC₂, TiAl₃. Negative properties of the investigated electrodes - their intergranular destruction under conditions of long-term anodic polarization, except for the electrode made of the material sample with phase composition TiB, Ti, are noted.

Введение

Разнообразные токсичные органические соединения, такие как остаточные продукты переработки нефти — бензол, стирол, фенол и их производные, представляют собой серьезную угрозу для экосистем и здоровья человека. Среди этих соединений выделяют фенолы, обладающие высоким уровнем токсичности и способные воспрепятствовать нормальному функционированию клеток и генетических структур живых организмов [1].

Ключевым направлением многих исследований является разработка и применение эффективных методов очистки сточных вод от трудноокисляемых органических соединений, к которым относят

фенолы. Электрохимические технологии, включая электрохимическое окисление (электрохимическую деструкцию), демонстрируют хорошие результаты при удалении трудноокисляемых органических загрязнителей из водных растворов. Эти методы обладают рядом существенных достоинств: отсутствие необходимости дополнительных реагентов, возможность управления процессами очистки и относительно низкое отрицательное воздействие на окружающую среду [2, 3].

Электрохимическая деструкция, в частности, рассматривается как один из наиболее эффективных способов обезвреживания трудноокисляемых органических соединений. Процесс окисления сложных органических соединений под действием

электрического тока в ряде случаев заключается в их разложении на более простые минеральные формы. Однако, достижение полной минерализации таких соединений как правило затруднено [4, 5].

Эффективность процесса электрохимической деструкции определяется значительным числом факторов, среди которых важную роль играет выбор электродных материалов. Данный аспект становится предметом пристального внимания, поскольку свойства электродов напрямую влияют на эффективность электрохимических реакций и удаление загрязняющих соединений. Для преодоления обозначенной проблемы возникает необходимость в решении следующих задач:

- создание наиболее оптимального для данных условий электродного материала.
- выбор и обоснование схемы процесса электрохимической деструкции для достижения высоких значений массообменных процессов в электролизере.
- определение промежуточных и конечных продуктов электроокисления, что позволяет избежать появления в процессе синтеза опасных и токсичных веществ.
- экономический аспект — снижение затрат на электроэнергию (измеряемых в А×ч/л) при обработке жидкофазных отходов. Решение данной задачи связано с выбором материала электрода и конфигурации электролизера [6-10].

Учитывая вышеизложенное, целью настоящего исследования является создание и апробация новых электродных материалов на предмет пригодности применения при электрохимической очистке сточных вод от токсичных органических веществ. Материалы электродов могут быть сформированы различными методами. В данном исследовании в качестве материала электродов были использованы соединения, полученные методом свободного СВС-сжатия [11, 12], в котором сочетаются процессы горения в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и сдвигового высокотемпературного деформирования. Данный метод представляет собой разновидность процессов СВС для получения неорганических материалов с помощью экзотермических высокотемпературных химических реакций, протекающих в твердой фазе между исходными порошковыми компонентами [13, 14]. Метод имеет ряд достоинств по сравнению с альтернативными методами получения компактных материалов из тугоплавких соединений: синтез осуществляется за счет тепла, выделяющегося при химических реакциях, и не требует подвода дополнительной энергии для нагрева; производительность процесса в значительной степени определяется скоростью горения, которая варьируется в пределах 5-100 мм/с; продукты синтеза обладают высокой чистотой, поскольку температура горения достигает 2000-3000 °С, что способствует разложению и/или испарению примесей [15].

Высокая температура, достигаемая в технологии СВС, способствует получению, как простых, так и многокомпонентных соединений в единичной стадии процесса непосредственно в зоне горения. Дополнительным достоинством СВС-технологии

является возможность синтеза композиционных материалов, для получения которых прочими методами могут потребоваться значительные затраты и применение сложного дорогостоящего оборудования, а в некоторых случаях осуществление синтеза невозможно [16-18]. Кроме того, при получении компактных материалов традиционными методами используются специальные пресс-формы, которые должны выдерживать высокие нагрузки и температуры, что сильно удорожает и усложняет процесс, а для многих тугоплавких соединений делает его невозможным. Метод свободного СВС-сжатия лишен этого недостатка, поскольку не использует пресс-формы, а весь процесс синтеза и компактирования протекает в одну стадию за доли секунд. Кроме того, за счет регулирования технологических параметров свободного СВС-сжатия, количества и качества исходных порошковых компонентов и свойств порошковых заготовок возможно получения компактных материалов с заданной структурой, фазовым составом и физико-механическими характеристиками [19, 20].

Эти факторы делают метод свободного СВС-сжатия перспективным для получения новых электродных материалов для процессов электрохимической очистки сточных вод от токсичных органических веществ.

Экспериментальная часть

В качестве перспективных электродных материалов в настоящей работе исследованы материалы на основе МАХ-фаз системы Ti-Al-C, которые хорошо зарекомендовали себя как металлокерамические материалы, работающие при высоких температурах и в коррозионных средах [11, 19, 21]. Также были исследованы материалы на основе МАХ-фазы при дополнительном содержании боридной фазы TiB₂ и материалы на основе моноборида титана [22]. В работе были изучены шесть экспериментальных образцов размерами 10*50 мм, состав и характеристики которых представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Состав и физические свойства образцов материалов электродов, полученных методом СВС

Table 1 – Composition and physical properties of samples of electrode materials obtained by SHS method

№	Фазовый состав материала электрода	Электрическая проводимость, мСм
1	Ti ₃ AlC ₂ , Ti ₂ AlC, TiB ₂	28,9
2	Ti ₃ AlC ₂ , Ti ₂ AlC, TiB ₂	28,9
3	TiC, Ti ₃ AlC ₂ , TiAl ₃	26,04
4	Ti ₂ AlC, TiB ₂	33,33
5	TiC, Ti ₃ AlC ₂ , TiAl ₃	27,8
6	TiB, Ti	35,7

У образцов № 1 и 2 составы идентичные, отличаются они технологическими режимами получения. Образцы № 3 и 5 имеют идентичный набор фаз, однако в образце № 5 доля алюминия

снижена с 1,5 до 1,3 моль, что в итоге снижает количество интерметаллидной фазы $TiAl_3$ по сравнению с образцов № 3.

Фазовый состав материалов электродов определяли методом рентгеновской дифрактометрии по стандартной методике с помощью дифрактометра ДРОН-7 с использованием излучения $CuK\alpha$ (с бета-фильтром).

Результаты и их обсуждение

На рис.1 и рис.2 представлены анодные поляризационные кривые всех испытуемых электродов в децимолярных растворах Na_2SO_4 и $NaCl$. Все измерения проводили с помощью потенциостата Р-2Х относительно хлоридсеребряного электрода сравнения (х.с.э.), скорость развертки потенциала составляла 10 мВ/с.

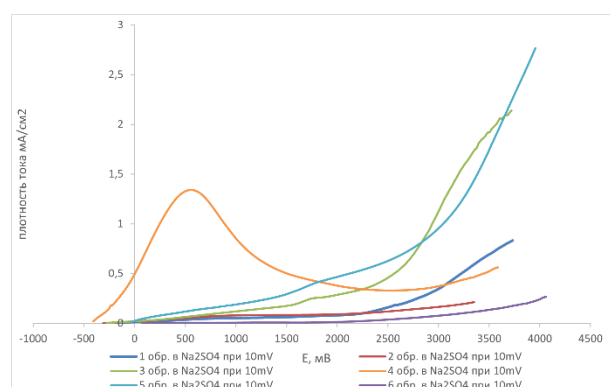


Рис. 1 – Анодные поляризационные кривые исследуемых материалов в модельном растворе $0,1MNa_2SO_4$

Fig. 1 – Anodic polarisation curves of investigated materials in the model solution of $0,1MNa_2SO_4$

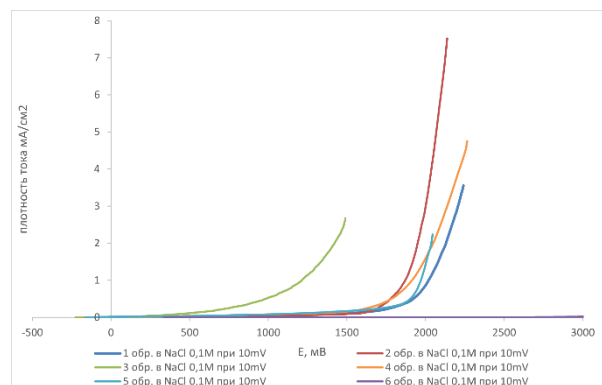


Рис. 2 – Анодные поляризационные кривые исследуемых материалов в модельном растворе $0,1MNaCl$

Fig. 2 – Anodic polarisation curves of the investigated materials in the model solution of $0,1MNaCl$

Очевидно, что наибольший сдвиг потенциала в область более положительных значений наблюдается в случае применения в качестве анода, изготовленного из образца материала №5. Подъем тока в процессе анодной поляризации наблюдается

при 2,0-2,5Вх.с.э. (для сравнения – рост тока у алмазного электрода, допированного бором, имеет место при аналогичных условиях [8,10]).

Таблица 2 – Характеристики электродов в исследуемом растворе

Table 2 – Characteristics of electrodes in the solution under study

№	$E_{стх.с.э.}$, мВ	Время поляризации, ч	Наблюдаемый эффект
4	-411,82	4	Зернограничное разрушение материала с выпадением отдельных зёрен из тела электрода, образование хлопьевидного белого осадка.
5	24,621		Зернограничное разрушение материала с выпадением отдельных зёрен из тела электрода, образование хлопьевидного белого осадка.
6	62,734		Видимые изменения отсутствуют.

Оценка результатов испытаний в т.ч. и физико-химических свойств (таблица 2), позволяет сделать заключение о перспективности применения синтезированных материалов в качестве электродов процесса электрохимической деструкции органических соединений. Согласно полученным результатам к таковым можно отнести электрод из материала №5, характеризуемого фазовым составом: TiC , Ti_3AlC_2 , $TiAl_3$.

Для оценки эффективности работы электродов проведена их апробация в процессе электрохимической деструкции фенола, содержащегося в модельном растворе состава: Na_2SO_4 – 0,1М, $NaCl$ – 2 г/л, фенол – 0,0005 г/л.

При этом снимали спектры поглощения данного раствора до и после поляризации (электрохимической деструкции фенола). В трёхэлектродную ячейку с испытуемым образцом электродного материала заливали фиксированный объем модельного раствора – 50мл. Электролиз проводили в течение четырех часов при плотности анодного тока $250 A/m^2$. Далее снимали спектры поглощения отобранных проб электролита до и после электролиза (рис. 1,2) для оценки степени электрохимической деструкции фенола.

Зафиксированный после апробации наблюдаемый эффект отразили в таблице 2. К негативным качествам исследуемых электродов можно отнести факт разрушения в условиях длительной анодной поляризации и образование хлопьевидного белого осадка, за исключением электрода, изготовленного из образца материала №6.

Путем сравнения характеристик спектров поглощения делали заключение о степени удаления фенола и эффективности функционирования электрода в процессе электролиза.

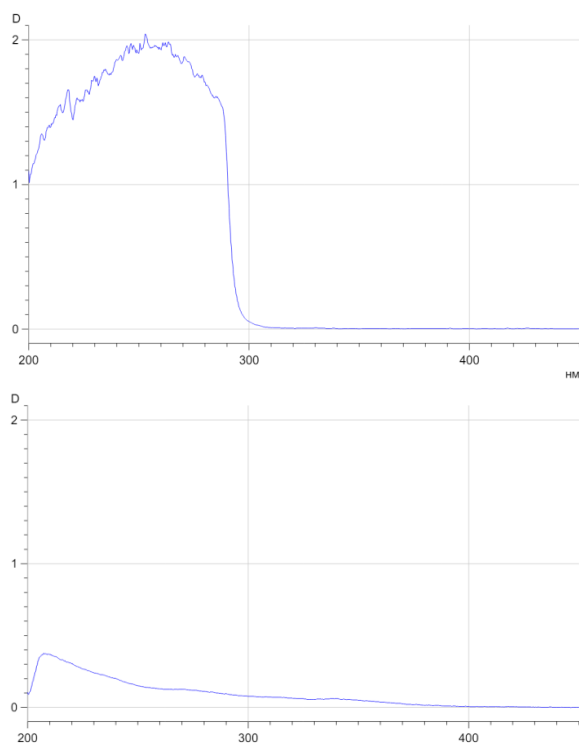


Рис. 3 – Спектры поглощения модельного фенолсодержащего раствора до (а) и после (б) электролиза с электродом из материала №5

Fig. 3 – Absorption spectra of the model phenol-containing solution before (a) and after (b) electrolysis with the electrode made of material No.5

Степень деструкции фенола в исследуемом растворе, рассчитывали по показателю оптической плотности в точке максимума спектра:

$$(D_{\text{исх}} - D_{\text{р}} / D_{\text{исх}}) \cdot 100\%,$$

где $D_{\text{исх}}$ – оптическая плотность исходного раствора, $D_{\text{р}}$ – оптическая плотность раствора, подвергнутого электролизу; при указанных условиях эта величина составила 82,1 %.

Заключение

В условиях анодной поляризации в растворах Na_2SO_4 , NaCl определены электрохимические характеристики ряда электродов из материалов на основе МАХ-фаз системы Ti-Al-C , а также при дополнительном содержании боридной фазы TiB_2 и материалы на основе моноборида титана, полученные методом свободного СВС-сжатия. На основании результатов эксперимента в качестве материала электрода выбран образец под номером 5, характеризующийся фазовым составом: TiC , Ti_3AlC_2 , TiAl_3 . По данным абсорбционно-спектроскопических исследований модельного фенолсодержащего электролита определили степень деструкции фенола, достигающей в конкретных условиях более 82 %. К негативным качествам исследуемых электродов можно отнести факт разрушения в условиях длительной анодной поляризации, за исключением электрода, изготовленного из образца материала №6.

Литература

1. Е.С.Елин, *Фенольные соединения в биосфере*, СО РАН, Новосибирск, 2001, 392 с.

- Ch. Comninellis, G. Chen, *Electrochemistry for the Environment*, Springer Science+Business Media LLC, 2010, 561 p.
- C.A.C. Sequeira, *Environmental Oriented Electrochemistry*, Elsevier Science, Amsterdam, 1994, 718 p.
- K. Rajeshwar, J.G. Ibanez, *Environmental Electrochemistry: Fundamentals and Applications in Pollution Abatement*, Academic Press, San Diego, 1997, 776 p.
- E. Brillas, P.L. Cabot, J. Casado, M.A. Tarr, *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants Environmental and Industrial Applications*, Marcel Dekker, New York, 2003, 235 – 314 p.
- D. Pletcher, F.C. Walsh, *Industrial Electrochemistry*, Springer Science+Business Media LLC, 1993, 672p.
- C.A. Martinez-Huitle, S. Ferro, *Chem. Soc. Rev.*, **35**, 1324 – 1340(2006). DOI: 10.1039/b517632h.
- C. Comninellis, G. Chen, *Electrochemistry for the Environment*, Springer-Verlag, New York, 2010, 561p.
- C. A. C. Sequeira, *Environmental Oriented Electrochemistry*, Elsevier Science, New York, 1994, 718p.
- Ch. Comninellis, *Electrochim. Acta*, **39**, 11-12, 1857 – 1862(1994).DOI: 10.1016/0013-4686(94)85175-1.
- С.Н. Гальшев, П.М. Бажин, А.М. Столин, А.Е. Сычёв, *Перспективные материалы*, **2**, 81-86 (2010).EDN: LRHJAF.
- П.М. Бажин, А.М. Столин, А.С. Константинов, А.П. Чижиков, А.Д. Прокопец, М.И. Алымов, *Доклады Академии наук*, **488**, 3, 263-266 (2019). DOI: 10.31857/S0869-56524883263-266.
- A. G.Merzhanov, I. P. Borovinskaya, *Doklady Akademii NaukSSSR*, **204**, 2, 366–369(1972).
- А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская, В.М. Шкиро, *Наука и жизнь*, **11**, 33-35 (1984).
- С.М. Вайцехович, *Республиканская научно-техническая конференция «Теоретические и прикладные проблемы развития наукоёмких и малотехнологичных технологий обработки металлов давлением»* (Винница, 30 мая - 1 июня 1991 г.), Винниц. политехн. ин-т., Винница, 1991, 30 с.
- А.Г. Мержанов, *Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика*, Территория, Черноголовка, 2001, 432 с.
- А. Г. Мержанов, А. С. Мукасян, *Твёрдосплавное горение*, Торус Пресс, Москва, 2007, 336 с.
- С.М. Вайцехович, В.М. Михалевич, В.А. Краевский, *Порошковая металлургия*, **52**, 1-2, 3–10 (2013).
- S.N.Galyshov, N.G.Zaripov, V.A.Popov, P.M.Bazhin, A.M. Stolin, *Composites and Nanostructures*, **14**, 2, 5-10 (2012).
- P.M.Bazhin, D.Y.Kovalev, M.A.Luginina, O.A.Averichev, *Int. J. Self-Propag. High-TempSynth*, **25**, 1, 30-34 (2016).DOI: 10.3103/S1061386216010027.
- А.Д.Прокопец, А.С.Константинов, А.П.Чижиков, П.М.Бажин, А.М. Столин, *Неорганические материалы*, **56**, 10, 1145-1150 (2020). DOI: 10.31857/S0002337X20100127.
- P.Bazhin, A.Konstantinov, A.Chizhikov, A.Prokopets, A.Bolotskaia, *Mater. Today Commun.*, **25**, Article 101484(2020).DOI: 10.1016/j.mtcomm.2020.101484.

References

- E.S.Elin, *Phenolic compounds in the biosphere*, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 2001, 392 pp.
- Ch. Comninellis, G. Chen, *Electrochemistry for the Environment*, Springer Science+Business Media LLC, 2010, 561 p.
- C.A.C. Sequeira, *Environmental Oriented Electrochemistry*, Elsevier Science, Amsterdam, 1994, 718 p.

4. K. Rajeshwar, J.G. Ibanez, *Environmental Electrochemistry: Fundamentals and Applications in Pollution Abatement*, Academic Press, San Diego, 1997, 776 p.
5. E. Brillas, P.L. Cabot, J. Casado, M.A. Tarr, *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants Environmental and Industrial Applications*, Marcel Dekker, New York, 2003, 235 - 314p.
6. D. Pletcher, F.C. Walsh, *Industrial Electrochemistry*, Springer Science+Business Media LLC, 1993, 672p.
7. C.A. Martinez-Huitle, S. Ferro, *Chem. Soc. Rev.*, 35, 1324 - 1340(2006). DOI: 10.1039/b517632h.
8. C. Comninellis, G. Chen, *Electrochemistry for the Environment*, Springer-Verlag, New York, 2010, 561p.
9. C. A. C. Sequeira, *Environmental Oriented Electrochemistry*, Elsevier Science, New York, 1994, 718p.
10. Ch. Comninellis, *Electrochim. Acta*, 39, 11-12, 1857 - 1862(1994). DOI: 10.1016/0013-4686(94)85175-1.
11. S.N. Galyshev, P.M. Bazhin, A.M. Stolin, A.E. Sychev, *Perspective Materials*, 2, 81-86 (2010). EDN: LRHJAF.
12. P.M. Bazhin, A.M. Stolin, A.S. Konstantinov, A.P. Chizhikov, A.D. Prokopets, M.I. Alymov, *Papers of the Academy of Sciences*, 488, 3, 263-266 (2019). DOI: 10.31857/S0869-56524883263-266.
13. A. G. Merzhanov, I. P. Borovinskaya, *Doklady Akademii NaukSSSR*, 204, 2, 366-369(1972).
14. A. G. Merzhanov, I. P. Borovinskaya, V. M. Shkuro, *Nauka i zhizn*, 11, 33-35 (1984).
15. S.M. Vaitsekhovich, *Republican scientific and technical conference 'Theoretical and applied problems of development of knowledge-intensive and low-waste technologies of metal processing by pressure'* (Vinnitsa, 30 May - 1 June 1991), Vinnitsa Polytechnic Institute, Vinnitsa, 1991, 30 p.
16. A.G. Merzhanov, *Self-propagating high-temperature synthesis: theory and practice*, Territory, Chernogolovka, 2001, 432 p.
17. A.G. Merzhanov, A.S. Mukasyan, *Solid State Combustion*, Torus Press, Moscow, 2007, 336 p.
18. S.M. Vaitsekhovich, V.M. Mikhalevich, V.A. Kraevsky, *Powder Metallurgy*, 52, 1-2, 3-10 (2013).
19. S.N. Galyshev, N.G. Zaripov, V.A. Popov, P.M. Bazhin, A.M. Stolin, *Composites and Nanostructures*, 14, 2, 5-10 (2012).
20. P.M. Bazhin, D.Y. Kovalev, M.A. Luginina, O.A. Averichev, *Int. J. Self-Propag. High-Temp Synth*, 25, 1, 30-34 (2016). DOI: 10.3103/S1061386216010027.
21. A.D. Prokopets, A.S. Konstantinov, A.P. Chizhikov, P.M. Bazhin, A.M. Stolin, *Inorganic Materials*, 56, 10, 1145-1150 (2020). DOI: 10.31857/S0002337X20100127.
22. P. Bazhin, A. Konstantinov, A. Chizhikov, A. Prokopets, A. Bolotskaia, *Mater. Today Commun.*, 25, Article 101484(2020). DOI: 10.1016/j.mtcomm.2020.101484.

© **В. С. Фелькер** – аспирант кафедры Технологии электрохимических производств (ТЭП), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия; **Ю. Р. Польшгалов** – аспирант кафедры ТЭП, КНИТУ; **А. Д. Бажина** – канд. техн. наук, м.н.с., Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН (ИСМАН), Черногоровка, Россия, arina@ism.ac.ru; **П. А. Столин** – аспирант ИСМАН, jam47@mail.ru; **А. Ф. Дресвянников** – д-р хим. наук, проф., заведующий кафедры ТЭП, КНИТУ, alfedr@kstu.ru; **Я. В. Ившин** – д-р хим. наук, профессор кафедры ТЭП, КНИТУ.

© **V. S. Felker** – PhD-student of the Department of Electrochemical Production Technologies (EPT), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia; **Yu. R. Polygalov** – PhD-student of the EPT department, KNRTU; **A. D. Bazhina** – PhD (Technical Sci.), Junior Research, A.G. Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Problems of Materials Science of Russian Academy of Sciences (ISMPMS), Chernogolovka, Russia, arina@ism.ac.ru; **P. A. Stolin** – PhD-student of ISMPMS, jam47@mail.ru; **A. F. Dresvyannikov** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor, Head of the EPT department, KNRTU, alfedr@kstu.ru; **Ya. V. Ivshin** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor, the EPT department, KNRTU.