

ДОПИРОВАННЫЙ ОКСИД МАРГАНЦА (IV) В ПРОЦЕССАХ ДЕСТРУКЦИИ И УДАЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Г.В. Сокольский¹, С.В. Иванов¹, Н.Д. Иванова²,
Е.И. Болдырев², Т.Ф. Лобунец³, Т.В. Томила³

¹Национальный авиационный университет, г. Киев;

²Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского
НАН Украины, г. Киев;

³Институт проблем материаловедения им. И.М. Францевича
НАН Украины, г. Киев

Поступила 23.03.2012 г.

Проанализирована возможность использования допированного оксида марганца (IV), электроосажденного из фторидных электролитов, в процессах анодного окисления и деструкции органических соединений в водных растворах. Исследован его фазовый состав в зависимости от природы катиона-допанта в составе электролита. Изучено использование оксида марганца (IV), допированного Fe²⁺, в качестве анодного материала для деструкции фенола, а также допированного ионами оксида аммония для удаления водорастворимой формы углеводородов при аварийных выбросах нефти и нефтепродуктов.

Ключевые слова: деструкция органических соединений, допирование, оксид марганца (IV), фенол.

Введение. Оксид марганца (IV) широко используют в качестве катодного материала для химических источников тока, прежде всего первичных, а также катализатора [1, 2]. Он проявляет высокую каталитическую активность в процессах окисления CO до CO₂ [3], восстановления кислорода [4], полного окисления углеводородов в газовой и жидкой фазах [5]. Известно применение оксида марганца (IV) в электрокаталитических процессах окисления органических соединений [6]. В частности, его предлагают [7] использовать вместо благородных металлов в качестве анодного материала в прямом спиртовом топливном элементе (ПСТЭ), поскольку в процессе окисления поверхность платинового электрода отравляется адсорбированными частицами CO_{адс}, что снижает напряжение ячейки ПСТЭ [8]. В работе [9] показана возможность очистки

© Г.В. СОКОЛЬСКИЙ, С.В. ИВАНОВ, Н.Д. ИВАНОВА, Е.И. БОЛДЫРЕВ, Т.Ф. ЛОБУНЕЦ,
Т.В. ТОМИЛА, 2012

сточных вод, содержащих фенол, диоксидом марганца. Следует отметить, что фенол и его гомологи являются высокотоксическими соединениями с низкой способностью к деструкции, что значительно усложняет очистку водных объектов.

В природе достаточно разнообразны оксидные соединения марганца (IV) ввиду наибольшей термодинамической устойчивости данного валентного состояния. Благодаря высокой удельной поверхности и окислительной способности бактериогенный диоксид марганца эффективно способствует деградации органических молекул, которые не поддаются биоразложению, до соединений меньшей массы. Бактериогенный диоксид марганца быстро восстанавливается до растворимого Mn (II) в присутствии экзогенных лигандов или солнечного света, что помогает обеспечивать биодоступность катионов Mn (II). Биологическая роль акваионов Mn (II) заключается также в защите живых организмов от супероксидных радикалов и участии в "сборке" водорасщепляющих комплексов в фотосинтезирующих организмах [10]. Марганцевые конкреции – осадочные отложения на дне Мирового океана – также относятся к семейству оксидов марганца (IV) [11].

Загрязнение водных бассейнов нефтью и нефтепродуктами является одной из глобальных экологических проблем современности [12]. Даже следы нефти вторичного происхождения, зафиксированные в относительно чистых водах полярных морей, вызывают существенные аномалии развития морских организмов, влияют на способность к воспроизводству водных ресурсов [13, 14]. Поэтому очевидна актуальность разработок, направленных на снижение концентрации водорастворимых форм углеводородов.

Известны шесть полиморфных модификаций диоксида марганца: α -, β -, ϵ -, γ -, δ -, λ -MnO₂. Если принимать во внимание все возможные туннельные оксидные структуры марганца (IV), которые относят также к октаэдрическим молекулярным ситам [6], то таких модификаций значительно больше. Все полиморфные модификации диоксида марганца относительно стабильны, и фазовый состав этого соединения определяется в основном методом получения [2]. Учитывая родственность указанных структур, интерпретация фазового состава представляет собой сложную научную задачу.

Образцы, полученные электроосаждением, обладают уникальным сочетанием фазового состава и дефектной структуры. Нами ранее [15, 16] было показано, что введение чужеродных катионов в процесс электролиза позволяет существенно повысить электрохимическую активность оксида марганца (IV) за счет изменения его фазового состава и дефектности.

Цель данной работы – изучение оксидных материалов, полученных методом электрохимического допирования при электроосаждении оксида марганца (IV) из электролитов, содержащих фтор, в качестве функциональных материалов для процессов с участием органических соединений.

Методика эксперимента. Были изучены порошковые образцы и пленочные покрытия оксида марганца (IV), полученные из фторидного электролита без добавок катионов (образец 1) и в их присутствии (образцы 2 – 5). Исходный электролит, содержащий фтор, имел состав 0,1 М HF + 0,7 М MnSO₄ [3]. Допированные порошковые образцы осаждали из электролитов, содержащих, кроме исходных, следующие компоненты: 0,15 М LiOH (образец 2), 0,8 М (NH₄)₂SO₄ (образец 3), 0,01 М CoSO₄ (образец 4), 0,025 М FeSO₄ (образец 5). Все использованные реактивы имели квалификацию не ниже "ч.д.а.". Электроосаждение оксида проводили на платиновом аноде (плотность тока (j) –10 А/дм²) с использованием стеклоглеродной пластины в качестве катода. Пленочные электроды получали электроосаждением оксидного покрытия на платину или нержавеющую сталь 1Х18Н10Т из соответствующих электролитов.

Элементный анализ выполняли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС), а также, согласно [17], рентгенографические исследования на приборе ДРОН-4 (CuK_α-излучение) с компьютерным интерфейсом. Предварительная обработка рентгенограмм включала сглаживание, вычитание фона и нормализацию по описанной ранее процедуре [18]. Рентгенофазовый анализ проводили методом Ритвельда с помощью программы для компьютерной обработки порошковых рентгенограмм "Powder Cell for Windows v. 2.3" [19]. Пористую структуру образцов в интервале размеров пор от 0,3 до 300 нм исследовали адсорбционно-структурным статическим объемным методом на приборе ASAP 2000М.

Анодное окисление фенола осуществляли в гальваностатическом режиме из модельных кислотных (0,01 моль/дм³ C₆H₅ОН, 0,1 М H₂SO₄) и солевых (0,02 моль/дм³ C₆H₅ОН, 0,1 М KCl) электролитов в стандартной двухэлектродной ячейке с последующим количественным определением фенола методом броматометрического титрования [11]. Хроновольтамперограммы регистрировали на универсальном потенциостате-гальваностате IPC-PRO с компьютерным интерфейсом при скорости изменения потенциала 0,001 – 0,5 В/с. Поляризационные исследования выполняли в стандартной трехэлектродной ячейке. Потенциал измеряли и приводили в работе относительно стандартного хлоридсеребряного электрода сравнения. Вспомогательным электродом являлась платиновая (или стеклоглеродная, графитовая, 1Х18Н10Т – стальная) пластина.

Результаты и их обсуждение. Добавки ионов лития, аммония и кобальта повышают, а железа понижают содержание четырехвалентного марганца по сравнению с недопированным образцом 1 (таблица). Содер-

жание самих допант-ионов в синтезированных образцах незначительно (например, 0,0008 мас. % Li в образце 2 и до 0,012 мас. % Co в образце 4). Исключением является образец 5 с содержанием железа 2,65 мас. %. Присутствие в образцах Mn^{2+} до 0,9 мас. % обусловлено акваионом Mn^{2+} [17] и, возможно, состоянием поверхности. Формулу типичного электролитического диоксида марганца (ЭДМ) можно представить в виде $Mn^{4+}_{1-x-y}Mn^{3+}_y\gamma_x(OH)_{4x+y}O_{2-4x-y}$, где γ – катионные вакансии [20]. В случае образца 3 получаем формулу: $Mn^{4+}_{0,88}Mn^{3+}_{0,099}\gamma_{0,018}(OH)_{0,17}O_{1,83}$.

Методом качественного рентгенофазового анализа в изученных образцах предположены фазы пиролюзита ($d \approx 0,31$ нм; октаэдрическое в молекулярное сито (ОМС) с каналами 1×1 кислородных октаэдров марганца в сечении структурного канала; JCPDS 73-716); рамсделлита γ - MnO_2 ($d \approx 0,40$ нм; каналы 2×1 ; JCPDS 82-2169, 24-034); голландита α - MnO_2 ($d \approx 0,48$ и $0,69$ нм; каналы 2×2 ; JCPDS 82-1450); тодоркита ($d \approx 0,98$ нм; каналы 3×3 ; JCPDS 202727), а также ϵ - MnO_2 (рис. 1). Однако полнопрофильный количественный анализ рентгенограмм представляет серьезную проблему вследствие подобия дифракционной картины от указанных фаз.

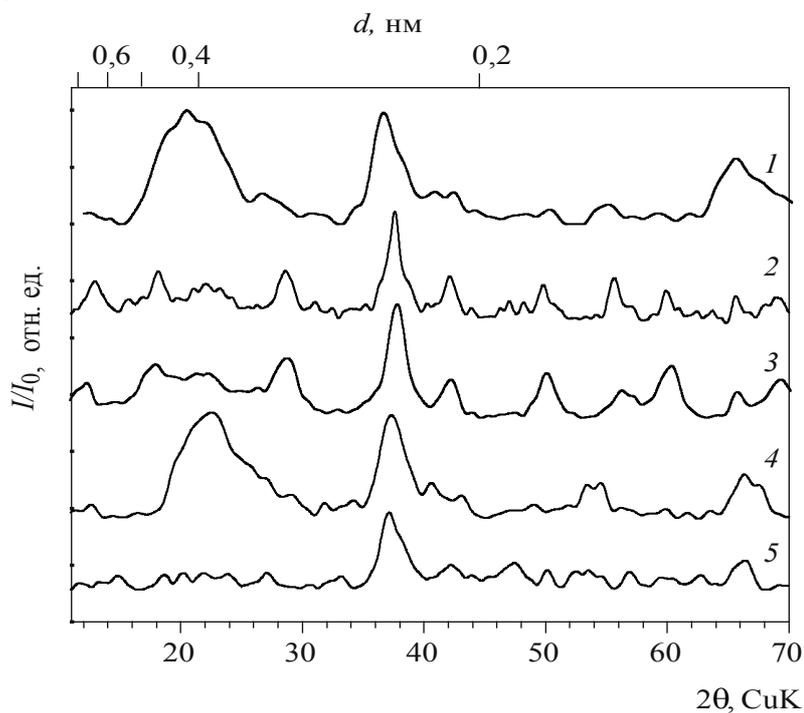


Рис. 1. Рентгенограммы исследуемых образцов (CuK_α -излучение): 1 (1), 2 (2), 3 (3), 4 (4), 5(5).

При проведении рентгенофазового анализа исследуемых образцов с помощью программы "Powder Cell v.2.3" согласованность экспериментальной и рассчитанной рентгенограмм была улучшена методом проб и ошибок. Прежде всего учитывали возможность вклада всех полиморфных модификаций в расчетную рентгенограмму, наличие редокс- пар Mn^{3+}/Mn^{4+} в одинаковых кристаллографических позициях, а также катионных вакансий преимущественной ориентации кристаллитов.

Фазовый состав исследуемых образцов существенно различается в зависимости от природы и концентрации допанта в электролите (см. таблицу). Основное состояние образцов 1 и 5 – это γ - MnO_2 (см. рис. 1). Рентгенограммы образцов 2 и 3 содержат пики α -фазы вследствие темплатного действия катионов лития и аммония по отношению к каналам $0,49 \times 0,49 \text{ nm}^2$. Кроме этих модификаций, в них были зафиксированы туннельные структуры с большими структурными каналами (тодоркита и других). В образце 3, синтезированном при нагревании электролита до 90°C , в отличие от синтеза при комнатной температуре, значительно увеличивается вклад α -фазы (от 30 до 70 %) и уменьшается вклад рамделлитной компоненты (с 60 до 20 %).

Химический состав электроосажденных допированных образцов диоксида марганца и оценка фазового состава по результатам обработки рентгенограмм программой "Powder Cell v. 2.3"

Образец	1	2	3	4	5	
Добавка в электролит	–	Li^+	NH_4^+	Co^{2+}	Fe^{2+}	
Состав осадка, мас. %	Mn (IV)	45,1	53,1	56,6	54,1*	40,6*
	Mn (III)	5,9	4,9	6,3	–	–
Фазы, мас. %	α	20 – 30	45 – 50	72 – 77	–	–
	Рамделлит	60 – 70	5 – 10	10 – 15	90 – 95	60 – 70
	β	10 – 15	–	5 – 10	2 – 4	–
	ϵ	5 – 10	30 – 35	–	2 – 4	20 – 30
	Тодоркит	–	~5	–	–	–
	Rb-7	–	~5	–	–	–

*Определяли только общий марганец методом ААС.

Присутствие кобальта приводит к исчезновению фазы голландита с каналами $0,49 \times 0,49 \text{ nm}^2$ в образце 4 (см. таблицу). Восстановительное действие катионов Fe^{2+} способствует уменьшению размера кристаллитов диоксида марганца (до 3 – 5 нм) и увеличению вклада гексагональной кислородной упаковки, т.е. фазы ϵ - MnO_2 (образец 5). Данная структура содержит мотив γ - MnO_2 , но кислородные октаэдры марганца здесь не образуют бесконечных колонок вдоль оси c , а катионы металла рас-

пределены статистически по двум возможным позициям. Минимальная концентрация марганца в допированном железом образце обусловлена максимальным содержанием в нем фазы ϵ - MnO_2 и катионных вакансий.

Сдвиг пика ($d \approx 0,40$ нм) в сторону сильного рефлекса 110 β -фазы ($d \approx 0,31$ нм) свидетельствует о наличии дефектов вращающихся цепочек пиролюзита с каналами 1×1 в структурную матрицу рамсделлита. Данные работы [21] позволяют полуколичественно оценить содержание этих дефектов по величине сдвига. Так, в образце 4 количество данных дефектов достигает 5 – 10 %. Для недопированного образца 1 пик 110 γ -фазы сдвинут в сторону больших d (см. рис. 1). Этот сдвиг объясняется, по-видимому, образованием дефектной структуры вращающегося голландита (α - MnO_2) в матрицу рамсделлита [21]. При этом типичный 110 пик ($d \approx 0,69$ нм) на рентгенограмме отсутствует, а другие рефлексы этой фазы очень уширены.

Начиная со структурных каналов голландита с сечением порядка $0,49 \times 0,49$ нм², возможно заполнение туннелей молекулами воды, а также катионами металлов. Размеры каналов в оксидной системе марганца могут варьироваться до 1,0 нм. Так, у рамсделлита (2×1) размер канала составляет 0,23 нм, а у тодоркита (3×3) размер полостей – 0,69 нм.

Согласно данным адсорбционно-структурного статического объемного метода изотермы адсорбции азота на образцах относятся к IV типу. Это характеризует их как мезопористые материалы (рис. 2). Форма петли гистерезиса изотермы на недопированном MnO_2 близка к типу H1, что свидетельствует о наличии цилиндрических пор [22]. Допирование литием приводит к изменению типа петли гистерезиса на изотерме, что свойственно материалам со щелевидной моделью пор, т. е. допирование изменяет процесс формирования пористой структуры MnO_2 .

В исследованных образцах присутствуют микропоры. Для определения их объема и дифференциальных распределений адсорбционные ветви изотерм рассчитывали согласно теории Horvath – Kawazoe [23, 24]. На кривых дифференциальных распределений микропор (рис. 3) присутствуют пики в диапазоне 0,5 – 0,8 нм, при этом максимальные дифференциальные объемы соответствуют диаметру 0,5 – 0,53 нм. Наибольшая интенсивность пика у образца 3. Близкие диаметры микропор (0,52 – 0,53 нм), но меньшей интенсивности, образуются в образцах 1 и 2. Наличие таких микропор в недопированном образце было дополнительным подтверждением интерпретации сдвига основного пика рентгенограммы при $d = 0,4$ нм в сторону больших значений, как обусловленного вращающимися нанодоменами α - MnO_2 (голландита). Содержание α - MnO_2 в образце 1 не превышает 20 – 30 %. Темплатное действие катионов лития и аммония по отношению к фазе голландита проявляется в увеличении размеров области когерентного рассеяния от этой фазы и четких рефлексов от нее на рентгенограммах образцов 2 и 3.

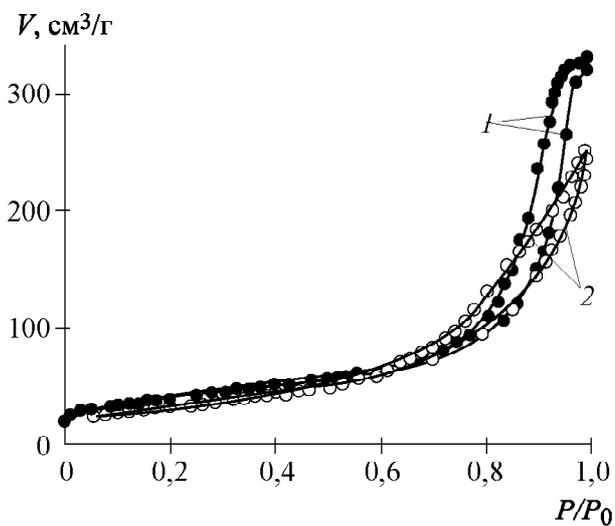


Рис. 2. Изотермы адсорбции азота на недопированном (1) и допированном кобальтом (2) образцах MnO_2 .

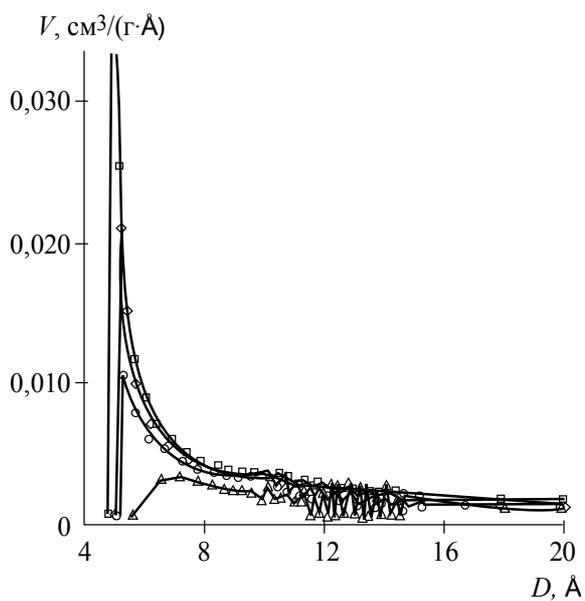


Рис. 3. Дифференциальные распределения микропор исследуемых образцов (1 (\diamond), 2 (\circ), 3 (\square), 4 (\triangle)) по размерам согласно теории Horvath-Kawazoe.

Молекулярно-ситовые свойства образцов интенсифицируют и повышают селективность процессов с участием органических соединений.

На основании полученных данных нами были предложены и исследованы функциональные материалы. Для удаления водорастворимой формы нефтепродуктов выбраны допированные ионами аммония образцы, так как они имеют каналы структуры, способные к поглощению молекул органической природы небольшого размера. Рентгенографически и порометрически было подтверждено высокое содержание фазы голландита. После термообработки при 200°C этот материал показал более высокую эффективность в удалении водорастворимой формы нефтепродуктов, чем стандартный сорбент (активный уголь, ООО "Фарм-Холдинг", Украина, P.02.03/05926) [25] – остаточная концентрация нефтепродуктов была ниже на порядок в случае оксида марганца (IV). При проведении модельных экспериментов в качестве нефтепродукта использовали реактивное топливо ТС-1.

Кроме порошковых образцов, интерес представляют пленочные покрытия диоксида марганца, стабильность которых легко обеспечивается регулированием кислотности среды и подбором диапазона рабочих потенциалов. Так, пленочные электроды на основе оксида марганца (IV), полученные методом электроосаждения из фторидных электролитов, были изучены в сравнении с платиновым электродом в процессах анодного окисления этанола методом циклической вольтамперометрии. Показано, что Pt и MnO₂ проявляют близкую электрохимическую активность [26].

Изучена также возможность анодного окисления фенола в водных растворах на допированном электрохимически диоксиде марганца. Согласно данным [27] железо (II) с пероксидом водорода H₂O₂ в водной среде (реактив Фентона) значительно ускоряют деструкцию фенола. Сделано предположение, что наличие редокс-пары Fe²⁺/Fe³⁺ в оксидной матрице электродного материала может способствовать активизации анодного окисления фенола. Следует ожидать появления синергетического эффекта от действия ионов переменной валентности различной природы в кристаллической оксидной матрице марганца в сочетании с анодной генерацией пероксид-иона при окислении фенола.

Для опытов использовали электролит с модельной концентрацией фенола и содержанием серной кислоты 0,1 моль/дм³, в котором проводили электролиз с платиновым анодом, а также с пленочным электродом из диоксида марганца, допированного железом. Продолжительность электролиза – один час, плотность тока – 3,3 мА/см². В последнем случае раствор вследствие окисления фенола и образования высокомолекулярных соединений изменяет окраску на желтовато-коричневый.

Установлено, что диоксидмарганцевый электрод проявляет наибольшую электрохимическую активность: при использовании Pt-анода кон-

центрация фенола снизилась на 2,5 %, а при использовании MnO_2 , допированного ионами железа(II), – на 64,6 %. Активная деструкция фенола на электроде из нержавеющей стали в условиях эксперимента не зафиксирована.

Изучение анодного окисления фенола методом циклической вольтамперометрии показало гистерезис прямого и обратного хода вольтамперометрической кривой и различный механизм процесса для обоих электродов. Наличие одного необратимого редокс-процесса при 1,3 В типично для диоксида марганца, допированного ионами железа (рис. 4, кривая 1), в отличие от платинового электрода, для которого характерны две стадии анодного процесса без катодного тока при обратном ходе потенциала вольтамперограммы (кривая 2).

Механизм электрохимической деградации фенола был предметом многих исследований [28 – 30]. По данным работ [31, 32], конечными продуктами анодного окисления фенола на платине могут быть малеиновая и щавелевая кислоты. Феноксид-радикалы способны также к полимеризации с образованием нерастворимых высокомолекулярных соединений, что является причиной загрязнения и пассивации поверхности электрода. Электрополимеризация фенола имеет место на многих металлических электродах: Fe, Cr, Ti, Cu, Au, Pt [33]. Как отмечалось нами ранее при исследовании анодного окисления этанола [26], вид циклической вольтамперограммы на рис. 4, кривая 2 свидетельствует о формировании продуктов полимеризации, отравляющих электрод. Действительно, после электролиза поверхность платины покрывается прозрачной (очень тонкой и трудноудаляемой) полимерной пленкой. Диоксидмарганцевые электроды в условиях эксперимента не отравляются.

Следует отметить меньший потенциал анодного процесса на платине, однако в условиях анодного максимума на диоксидмарганцевом электроде при 1350 мВ скорость процесса на MnO_2 -электроде была выше (см. рис. 4).

Пероксидные интермедиаты и нестабильные радикальные частицы, образующиеся при электрохимическом окислении кислорода, не вызывают активного окисления фенола на платиновом электроде и нержавеющей стали. Вместе с тем оксид марганца (IV), допированный железом, в идентичных условиях оказался значительно активнее. Это подтверждает возможность применения данного электрода в качестве очень эффективного материала анодной деструкции фенолов в водной среде.

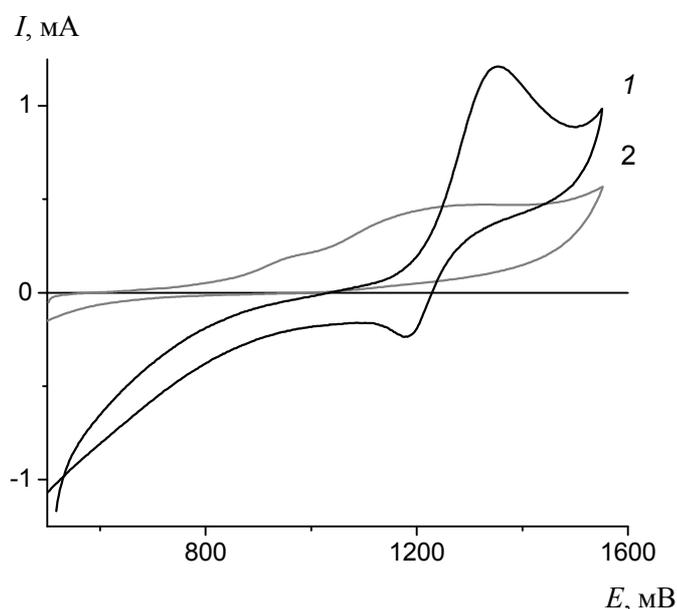


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы допированного ионами железа диоксидмарганцевого (1) и платинового (2) электродов в 0,1М растворе C_6H_5OH ($V = 50$ мВ/с).

Выводы. Допирование оксида марганца (IV) в процессе электроосаждения влияет на распределение фазовых состояний полиморфных модификаций этого оксида, а также на пористую структуру материалов. Анализ микропор по теории Horvath-Kawazoe подтвердил наличие структурных каналов голландита ($\alpha-MnO_2$), составляющих 0,5 – 0,53 нм, в недопированном и некоторых допированных образцах, что согласуется с данными рентгенофазового анализа.

Электроосажденный из фторидных электролитов оксид марганца (IV) исследован в процессах анодного окисления и деструкции органических соединений в водных растворах. Обоснована перспективность практического использования допированного диоксида марганца для удаления водорастворимой формы углеводов при аварийных выбросах нефти и нефтепродуктов, а также как анодного материала при окислении этанола. Изучено и проанализировано применение допированного ионами Fe^{2+} оксида марганца (IV) в качестве анодного материала для деструкции фенола.

Резюме. Проаналізована можливість використання допованого оксиду мангану (IV), електроосащеного з фторидних електролітів, у процесах анодного окиснення та деструкції органічних сполук у водних розчинах. Досліджено фазовий склад цього оксиду та вплив на нього природи катіона-допанта у складі електроліту. Досліджено використання допова-

ного залізом (II) оксиду мангану (IV) у якості анодного матеріалу для деструкції фенолу а також допованого іонами амонію для видалення водорозчинної форми вуглеводнів при аварійних викидах нафти та нафтопродуктів.

*G.V. Sokolsky, S.V. Ivanov, N.D. Ivanova, Ye.I. Boldyrev,
T.P. Lobunets, T.V. Tomila*

DOPED MANGANESE (IV) OXIDE IN ORGANIC COMPOUNDS DESTRUCTION AND ELIMINATION PROCESSES FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Summary

The prospectives of application of doped manganese (IV) oxide electrodeposited from fluoride electrolytes in anode oxidation and destruction of organic compounds in aqueous solutions have been analysed. Physico-chemical methods have been applied to investigate phase composition of doped manganese (IV) oxide and the influence of dopant-cation nature on it. The application of manganese (IV) oxide doped by Fe^{2+} to destruct phenol anodically and doped by NH_4^+ to eliminate water soluble form of hydrocarbons at accidental oil spills have been studied

Список использованной литературы

- [1] *Peng B., Chen J.* // *Coordinat. Chem. Rev.* – 2009. – **253**. – P. 2805 – 2813.
- [2] *Иванова Н. Д., Иванов С. В., Болдырев Е. И., Мищенко А. Б.* Зависимость электрокаталитических свойств диоксида марганца от его структурных параметров. – М., 1987. – 21 с. – Деп. ВИНТИ. 05.09.87. № 5651-В87.
- [3] *Иванова Н.Д., Иванов С.В., Болдырев Е.И., Макеева И.С.* // *Журн. прикл. химии.* – 2002. – **75**. – С. 1452 – 1455.
- [4] *Chou S., Cheng F., Chen J.* // *J. Power Sources.* – 2006. – N162. – P. 727 – 734.
- [5] *Гороховатський Я.Б.* // *Вісн. АН УРСР.* – 1972. – № 3. – С. 53 – 61.
- [6] *Suib S. L.* // *Chem. Innov.* – 2000. – **30**, N 3. – P. 27 – 33.
- [7] *Rebello J. S., Samant J. S., Figueiredo J. S., Fernandes J. S.* // *J. Power Sources.* – 2006. – **153**. – P. 36 – 40.
- [8] *Лима А., Хан Ф., Леже Ж.-М.* // *Электрохимия.* – 2004. – **40**, №3. – С. 369 – 379.
- [9] *Хохотва А.П., Мельникова Н.В.* // *Энерготехнологии и ресурсосбережение.* – 2008. – №5. – С. 59 – 61.
- [10] *Spiro T.G., Bargar J.R., Sposito G. et al.* // *Accounts Chem. Res.* – 2010. – **43**, N1. – P. 2 – 9.

- [11] *Baturin G.N., Gorskov A.I., Magazina L.O., Bogdanova O.Yu.* // Lithology and Mineral Rec. – 2002. – N4. – P. 374 – 385.
- [12] *Нельсон-Смит А.* Нефть и экология моря. – М.: Прогресс, 1977. – 302 с.
- [13] *Михайлова Л.В.* // Гидробиол. журн. – 1991. – № 3. – С. 77 – 86.
- [14] *Мазманиди Н.Д.* // Рыбн. хоз-во. – 1973. – № 2. – С. 7 – 10.
- [15] *Sokolsky G., Ivanova N., Ivanov S., Boldyrev Ye.* // 5th Spring Annual Meeting of the ISE (Dublin, Ireland, 1 – 3 May, 2007). – Dublin, 2007. – P. 153.
- [16] *Sokolsky G.V., Ivanova N.D., Ivanov S.V., Boldyrev Ye.I., Rubtsova N.D., Kobulynska O.V.* // NAU Proc. – 2008. – N2. – P. 111 – 114.
- [17] *Kakazey M., Ivanova N., Sokolsky G.V., Gonzalez-Rodriguez G.* // Electrochem. and Solid-State Lett. – 2001. – 4, N5 – P. J1 – J4.
- [18] *Сокольський Г.В., Іванова Н.Д., Іванов С.В., Болдирєв Є.І.* // Укр. хім. журн. – 2009. – №9/10. – С. 115 – 119.
- [19] <http://www.iucr.ac.uk>, programmed by Werner Kraus & Gert Nolze (BAM Berlin), Federal Institute for Materials Research and Testing, Lab. BAM-I.33: X-Ray Structure and Phase Analysis.
- [20] *Ruetschi P., Giovanoli R.* // J. Electrochem. Soc. – 135. – P. 2663 – 2669.
- [21] *Chabre Y., Pannetier J.* // Prog. Solid State Chem. – 1995. – 231. – P. 1 – 130.
- [22] *Johnson C.S., Mansuetto M.F., Thackeray M.M., Shao-Horn Y., Hackney S.A.* // J. Electrochem. Soc. – 1997. – 144. – P. 2279.
- [23] *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – М.: Мир, 1984. – 310 с.
- [24] *Horvath G., Kawazoe K.J.* // Chem. Eng. Jap. – 1983. – 16. – P. 470.
- [25] *Пат. 43560 Украина, C25B100H01M* / Г.В. Сокольський, Н.Д. Іванова, С.В. Іванов, Є.І. Болдирєв, Є.М. Попов, О.В. Кобилінська. – Опубл. 25.08.2009, Бюл. № 16.
- [26] *Сокольський Г.В., Демченко М.В., Іванов С.В., Меленевський Д.О., Держипольський А.Г.* // Укр. хім. журн. – 2010. – №11/12. – С. 51 – 57.
- [27] *Sudoh M., Kadera T., Sakai K. et al.* // J. Chem. Eng. Jap. – 1986. – 19, N 6. – P. 513 – 517.
- [28] *Feng Y.J., Li X.Y.* // Water Res. – 2003. – 37. – P. 2399 – 2407.
- [29] *Iniesta J., Michaud P.A., Panizza M., Cerisola G., Aldaz A., Comninellis Ch.* // Electrochim. Acta. – 2001. – 46. – P.3573 – 3578.
- [30] *Andrescu S., Andrescu D., Sadik O.A.* // Electrochem. Commun. – 2003. – 5. – P. 681 – 688.
- [31] *Comninellis, C., Pulgarin, C.* // J. Appl. Electrochem. – 1991. – 21. – P. 703 – 708.
- [32] *Gattrell M., Kirk D.W.* // J. Electrochem. Soc. – 1993. – 140. – P. 1534 – 1540.
- [33] *Авчи Г., Язичи Б., Эрбил М.* // Электрохимия. – 2009. – 45, №3. – С. 281 – 288.