

Д.В. Коломицев

## ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ОКИСЛЕННЯ ФЕНОЛУ НА ДОПОВАНОМУ ДІОКСИДІ ОЛОВА

Встановлено механізм та розраховано кінетичні параметри окислення фенолу на товстих плівках  $\text{SnO}_2$ . Показано, що фенол електрохімічно окислюється в адсорбованому стані через феноксі-радикал до гідрокінону, який далі окислюється до хінону — на вольтамперограмі проявляються відповідні анодні та катодний піки. Залежність потенціалу окислення від об'ємної концентрації фенолу пов'язана зі зміною адсорбційної орієнтації фенолу. Проаналізовано вплив природи фонового електроду на процес окислення.

*ВСТУП.* Початковий інтерес до тонких плівок допованого діоксиду олова, отриманого, в основному, CVD та спреї-піроліз техніками, зумовлювався їх оптичними властивостями — можливістю використовувати ці електроди в поєднанні електрохімічних досліджень з оптичними методами [1—3].

З 1991 року головна увага до цих електродів зумовлена роботами Kotz та Stucki [4, 5], які вперше встановили вищу активність плівок допованого діоксиду олова до окислення фенолів (90 % зниження загального органічного вуглецю), ніж платини (38 %) та за реакцією Фентона (30 %).

Як показали попередні дослідження [6—8], товсті плівки на основі нанопорошку допованого діоксиду олова характеризуються механічною стійкістю та електрохімічною активністю.

Загальноприйнятими є три механізми реалізації електрохімічного окислення органічних сполук [9]: пряме анодне окислення на електроді; непряме електрохімічне окислення з використанням медіаторів — окисно-відновних пар ( $\text{Ce(III)/Ce(IV)}$  або  $\text{Co(II)/Co(III)}$ ), мінералізація сильними окисниками, наприклад  $\text{ClO}_2^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  або гідроксил-радикалами, які генеруються електрохімічно.

*МЕТОДИКА ДОСЛІДУ.* Всі досліджувані електроди на основі  $\text{SnO}_2$  отримані по технології товстих плівок з нанопорошку допованого діоксиду олова. Електрохімічні дослідження проводили в стандартній триелектродній комірці з розділеними катодним та анодним простором. Площа робочого електрода  $1 \text{ cm}^2$ . Електрод порівняння (насичений  $\text{Ag/AgCl}$ ) підводили до робочого електрода з допомогою капіляра Лугіна. В якості допоміжного електрода використовували

платинову пластину площею  $2 \text{ cm}^2$ . Електрохімічні дослідження здійснювали з використанням потенціостата-гальваностата ПІ-50-1.1 з програматором ПР-8. Реєстрацію даних вели з допомогою двокоординатного самописного приладу ПДА-1.

*ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ.* Характерною ознакою  $\text{SnO}_2$ -електродів у фоновому електроліті (рис. 1), в порівнянні з металевими (Pt, Au) електродами, є: ширша область заряду (I); явні адсорбційні явища в катодній області (II); відсутність фарадеївського струму формування оксиду та низька активність виділення кисню (III).

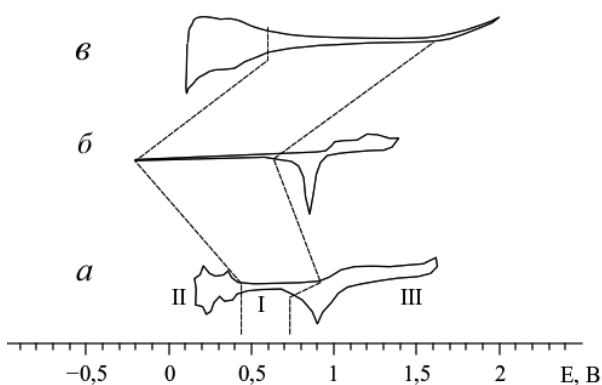


Рис. 1. ЦВА-криві в  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ : а – Pt, б – Au та в – плівкового  $\text{Sn}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}\text{O}_2$ -електродів;  $v = 100 \text{ mV/s}$ .

Анодний пік, який починається зі стаціонарного потенціалу, на допованому  $\text{SnO}_2$  є струмом десорбції  $\text{H}^+_{\text{адс}}$ , як це було показано раніше [8].

Окислення фенолу в адсорбованому стані доведено *dir*-методикою, яка описана в роботі [10] (занурення та витримка електрода в розчині з фе-

нолом, промивка та ЦВА-дослідження в фоновому електроліті). Результат наведено на рис. 2. Перший цикл вольтамперограми проявляє характерні ознаки. Присутність фенолу зсуває рівновагу сорбції-десорбції водню (збільшення струму десорбції) та змінює стаціонарний потенціал на 200 мВ, що свідчить про адсорбційну активність фенолу. На прямому ході потенціодинамічних кривих, починаючи приблизно з 0.7 В, спостерігається зростання анодного струму, який переходить в чіткий пік — незворотний процес електрохімічного окислення. При потенціалах більше 1.2 В збільшується анодний струм

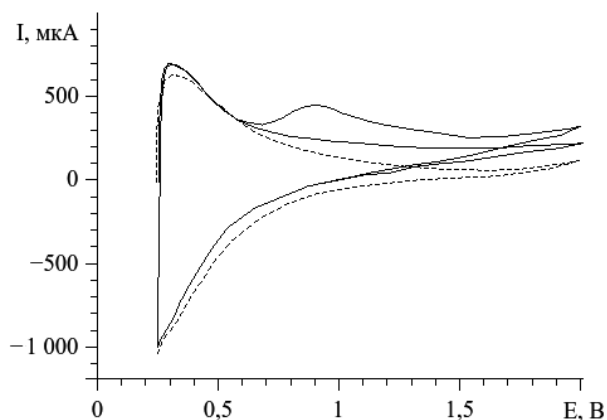


Рис. 2. ЦВА-криві  $\text{Sn}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}\text{O}_2$ -електрода в 0.5 М  $\text{KNO}_3$  до (переривчаста лінія) та після (суцільна лінія, перший та другий цикли) контакту з  $10^{-2}$  М розчином фенолу (з наступною промивкою).  $\nu = 10$  мВ/с;  $A = 1$  см<sup>2</sup>.

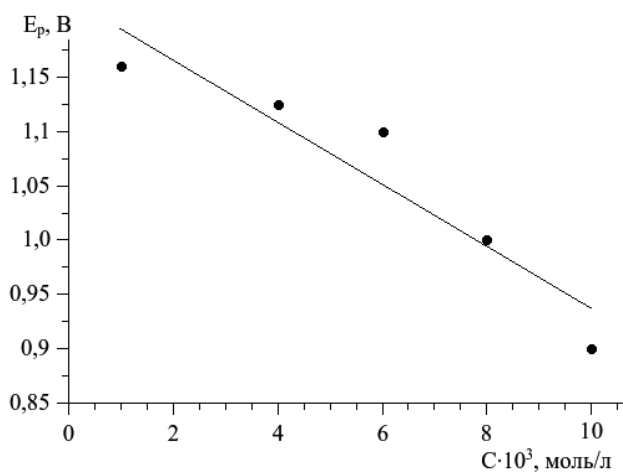


Рис. 3. Залежність потенціалу піку окислення на  $\text{Sn}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}\text{O}_2$ -електроді в 0.5 М  $\text{KNO}_3$  від об'ємної концентрації фенолу.  $\nu = 5$  мВ/с.

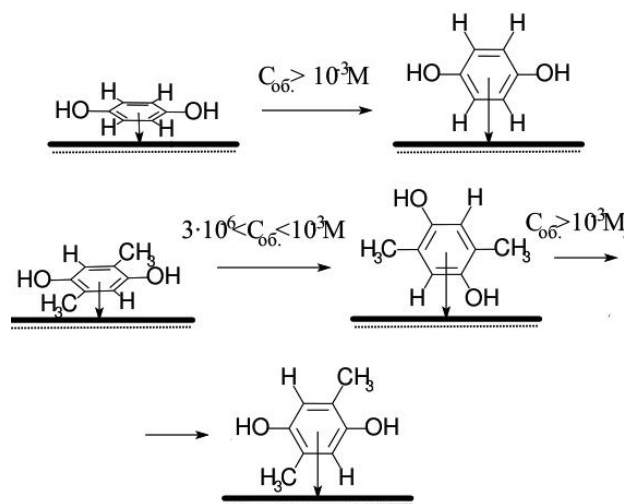


Рис. 4. Залежність адсорбційної орієнтації похідних фенолу на поверхні платинового електрода від їх об'ємної концентрації в розчині (запозичено з роботи [13]).

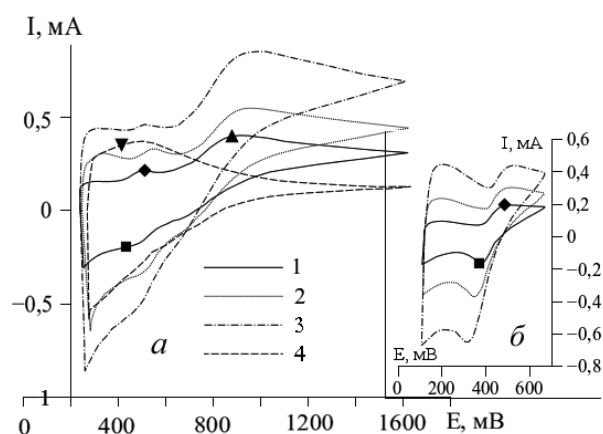


Рис. 5. ЦВА-криві (2-й цикл розгортки)  $\text{Sn}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}\text{O}_2$ -електрода в 0.5 М  $\text{KNO}_3$  з додаванням: а —  $10^{-2}$  М фенолу ( $I - 5, 2 - 10, 3 - 20, 4 -$  фон, 10 мВ/с); б —  $10^{-2}$  М хінон/гідрохінону.  $\nu = 5$  мВ/с.

(у порівнянні з фоном), що свідчить про паралельні процеси непрямого окислення фенолу та продуктів. У другому циклі анодний пік зникає, але зберігається зростання фонового струму в області потенціалів більше 1.2 В, який наближується до значень “фонового” в подальших циклах — відбувається поступова мінералізація органічних речовин до  $\text{CO}_2$  активними формами кисню. Зменшення потенціалу піку окислення фенолу при зростанні концентрації (рис. 3) згадується в літературних джерелах для платинового

[11] та графітового електродів [12], проте пояснення такій поведінці не дається. Втім, якщо врахувати, що потенціал окислення залежить від форми електроактивної частки, а також результати Hubbard та Soriaga [13], які показали залежність орієнтації молекул ароматичних речовин на поверхні електрода від їх об'ємної концентрації (рис. 4), то можна припустити, що зміна орієнтації фенолу до поверхні електрода рівнозначна зміні електроактивної частки, чим і пояснюється залежність піка окислення від концентрації фенолу.

Починаючи з другого циклу розгортки потенціалу в фоновому розчині, який містить фенол (рис. 5, а), спостерігається проявлення анодного (прямий хід ЦВА-кривої) та катодного (зворотній хід ЦВА-кривої) пікових струмів окислення-відновлення (позначені  $\blacklozenge$  та  $\bullet$  відповідно), які по положенню потенціалів пікового струму відповідають відгуку редокс-пари (рис. 5, б) хінон-гідрохінон (Х/ГХ). Така поведінка свідчить про електрохімічне окислення фенолу до гідрохінону, який накопичується та окислюється до бензохінону. З іншого боку, окислення фенолу до гідрохінону проходить стадійно, з формуванням фенокси-радикалу, як було показано раніше [8], що викликає пасивацію електрода внаслідок формування смолоподібної плівки на поверхні електрода. Пасивація платинових електрода значно більша [8].

Пік струму непрямого окислення, в згоді з теорією циклічної вольтамперометрії [14], описується рівнянням Ренделса-Шевчика:

$$I_p = (2.99 \cdot 10^5) n(\alpha n_a)^{1/2} A C_{ox} D_0^{1/2} v^{1/2}$$

Виходячи з аналізу рівняння, природою фонових електролітів (катіонний та аніонний склад, табл. 1) на піковий струм може впливати або через зміну коефіцієнта дифузії, або через зміну активної площі електрода (пасивація та/або конкурентна адсорбція). Величина струму окислення фенолу підвищується при

переході від  $Li^+$  до  $Cs^+$  на  $Sn_{0.95}Sb_{0.05}O_2$ -електроді та падає — на платиновому. Спираючись на отримані дані по пасивації цих електродів [8], можна стверджувати, що падіння струму на платиновому електроді пояснюється зростанням пасивації внаслідок збільшення формування фенокси-радикалів при покращенні кінетики окислення.

Розраховані кінетичні параметри окислення фенолу на допованих  $SnO_2$  електродах наведено в табл. 2. Збільшення значення  $k_0$  системи Х/ГХ, яка формується при електрохімічному окисленні фенолу, в порівнянні з дослідженою окремо (табл. 2), зв'язано зі спрощенням адсорбційної стадії та зв'язаними з нею процесами перебудови подвійного шару, оскільки гідрохінон формується безпосередньо на поверхні електрода

Т а б л и ц я 1

Залежність окислення  $3 \cdot 10^{-3}$  моль/л фенолу на  $Sn_{0.95}Sb_{0.05}O_2$ -електроді від аніонного складу фонового електроліту

Параметри	$Li^+$ [аніон]					[катіон] $Cl^-$			
	$OH^-$	$CO_3^{2-}$	$NO_3^-$	$SO_4^{2-}$	$Cl^-$	$Li^+$	$Na^+$	$K^+$	$Cs^+$
$Sn_{0.95}Sb_{0.05}O_2$ (5 мВ/с)									
$E_p$ , В	0.75	0.325	1.05	1.15	1.12	1.12	1.12	0.95	1.15
$I_p$ , мА	0.12	0.13	0.14	0.22	0.16	0.16	0.21	0.23	0.25
Pt (20 мВ/с)									
$E_p$ , В	—	—	—	—	—	1.17	1.1	1.1	1.16
$I_p$ , мА	—	—	—	—	—	0.45	0.37	0.31	0.31

Т а б л и ц я 2

Кінетичні параметри електрохімічного окислення фенолу на допованих  $SnO_2$  електродах у фоновому розчині 0.5 М  $KNO_3$  ( $n=2$ )

Параметри	5 % $Sb_2O_3$ — $SnO_2$		2 % $CuO$ —7 % $Sb_2O_3$ — $SnO_2$	2 % $V_2O_5$ —7 % $Sb_2O_3$ — $SnO_2$
	Фенол	Х/ГХ	Фенол	Фенол
$\beta$	0.09	—	0.05	0.04
$k_0$ , см/с	$1.5 \cdot 10^{-7}$	$2(0.5^*) \cdot 10^{-3}$	$0.97 \cdot 10^{-7}$	$0.75 \cdot 10^{-7}$
$E_a$ , кДж/моль	13.23	—	—	—
$E^0$ , В	1.07	—	0.9	1.17
$\beta n$	0.18	—	0.1	0.08

\* При дослідженні системи окремо.

внаслідок електрохімічного окислення адсорбованих молекул фенолу.

**ВИСНОВКИ.** Визначено область потенціалів незворотного окислення фенолу. Залежність потенціалу окислення від об'ємної концентрації фенолу пов'язана зі зміною орієнтації адсорбованих молекул до площини електрода. Пряме електрохімічне окислення проходить без розриву ароматичного кільця з утворенням фенокси-радикалу та гідрокінону, який далі окислюється до хінону; фенокси-радикал є причиною пасивації електрода. Повна мінералізація до  $\text{CO}_2$  відбувається за рахунок активних форм кисню, які генеруються електрохімічно. Природа фонового електроліту на електрохімічне окислення фенолу впливає через зміну коефіцієнтів дифузії та/або активної площі електрода (за рахунок пасивації).

**РЕЗЮМЕ.** Установлен механизм и кинетические параметры окисления фенола на толстых пленках  $\text{SnO}_2$ . Показано, что фенол окисляется в адсорбированном состоянии через фенокси-радикал до гидрохинона, который далее окисляется до хинона, что отображается на вольтамперограмме проявлением соответствующих анодных и катодного пиков. Зависимость потенциала окисления от объемной концентрации фенола связана с изменением его адсорбционной ориентации. Проанализировано влияние природы фоновой электролита на процесс окисления.

**SUMMARY.** There were determined mechanism and kinetic parameters of electrochemical oxidation of phenol on doped tin oxide. Phenol was electrochemically oxidize in adsorbed state to phenoxy-radical and then to

hydroquinone, which oxidize to quinone, that appears in CV as anodic and cathodic peaks of current. Dependence of oxidation potential on the volume concentration of phenol is attributed to the change of adsorption orientation of phenol. The nature of supporting electrolyte in electrooxidation process was analyzed too.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. *Kuwana T., Darlington R.K., Leedy D.W.* // *Analyt. Chem.* -1964. -**36**, № 10. -P. 2023—2025.
2. *Mollers F., Memming R.* // *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie.* -1973. -**77**, № 10—11. -P. 879—885.
3. *Armstrong N.R., Lin A.W.C., Fujihira M., Kuwana T.* // *Analyt. Chem.* -1976. -**48**, № 4. -P. 741—750.
4. *Kotz R., Stucki S., Carcer B.* // *J. Appl. Electrochem.* -1991. -**21**, № 1. -P. 14—20.
5. *Kotz R., Stucki S., Carcer B., Suter W.* // *Ibid.* -1991. -**21**, № 2. -P. 99—104.
6. *Коломицев Д.В., Панов Е.В., Мальований С.М.* // *Укр. хим. журн.* -2008. -**74**, № 3. -С. 33—37.
7. *Коломицев Д.В., Панов Е.В., Мальований С.М.* // *Наук. вісн. Чернівецького ун-ту.* -2008. -**399—400**. Сер. Хімія. -С. 49—51.
8. *Коломицев Д.В.* // *Вопросы химии и хим. технологии.* -2011. -**1**, № 4. -С. 256—258.
9. *Comninellis C.* // *Electrochim. Acta.* -1994. -**39**, № 11—12. -P. 1857—1862.
10. *Samec Z., Elving P.* // *J. Electroanalit. Chem.* -1983. -**144**, № 1—2. -P. 217—234.
11. *Xavier J., Ortega E., Ferreira J.Z. et al.* // *Int. J. Electrochem. Sci.* -2011. -**6**, № 3. -P. 622—636.
12. *Авчи Г., Язичи Б., Эрбил М.* // *Електрохімія.* -2009. -**45**, № 3. -P. 281—288.
13. *Soriaga M.P., Hubbard A.T.* // *J. Amer. Chem. Soc.* -1982. -**104**, № 14. -P. 3937.
14. *Иванов С.* // *Химия и технол. воды.* -1996. -**18**, № 1. -P. 5—30.

Інститут загальної та неорганічної хімії  
ім. В.І.Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 10.12.2012