

УДК 544.654.076.324.2

О. П. Шевченко, О. А. Лут, О. І. Аксіментьєва

**ВІДНОВЛЕННЯ САЛІЦИЛОВОЇ КИСЛОТИ НА  
НАНОСТРУКТУРОВАНИХ ЕЛЕКТРОДАХ, МОДИФІКОВАНИХ ХРОМОМ**

*З використанням циклічної вольтамперометрії вивчено процес електрохімічного відновлення саліцилової кислоти на поверхні наноструктурованих і гладких електродів з електроосадженим хромом. Встановлено, що процес відновлення на обох електродах необоротний і протікає при близьких значеннях електродного потенціалу, проте на*

наноструктурованому електроді відбувається майже удвічі інтенсивніше. Встановлено, що природа першого максимуму, який відповідає потенціалу  $-0.4$ – $-0.5$  В, пов'язана із розрядом іона гідроксонію. Процес відновлення досліджуваного деполаризатора проходить при потенціалах, близьких до  $-1.0$  В, що відповідає другому максимуму струму на вольтамперній кривій. Струми відновлення зростають пропорційно концентрації саліцилової кислоти як на гладкому, так і наноструктурованому електроді, що може бути використане для вольтамперометричного визначення СК у водних розчинах. Розраховані з даних вольтамперометрії коефіцієнти дифузії і константи швидкості процесу на поверхні гладких та наноструктурованих електродів добре корелюють між собою, що свідчить про подібний механізм електровідновлення.

**Ключові слова:** вольтамперометрія, саліцилова кислота, наноструктуровані електроди, електроосаджений хром.

## Вступ

Важлива біологічна, аналітична і промислова роль саліцилової кислоти (СК), її широке застосування в медицині, виробництві біологічних препаратів, ліків, харчових продуктів [1, 2] обумовлюють стійкий інтерес дослідників до реакцій перетворення СК, особливо тих, що супроводжуються перенесенням електронів в окиснювальних чи відновлювальних процесах [3–8]. Водночас токсикологічна дія великих концентрацій СК зумовлює необхідність пошуку методів її визначення та утилізації як у виробництві лікарських препаратів, так і при очистці стічних вод [7, 8].

Зручним методом моделювання реакцій, що супроводжуються перенесенням електронів, зокрема, біологічно активних сполук, є електрохімічний, де в ролі окисника чи відновника виступає поверхня електрода. Проте при вивченні електрохімічної поведінки СК основна увага приділяється процесам окиснення на електродах різної природи (склографіт [4],  $PbO_2$  [5], платина [7], легований бором алмаз [6, 7]), тоді як відновленню цієї речовини приділяється значно менше уваги.

Полярнографічне відновлення аліфатичних і ароматичних карбонових кислот у водних і неводних розчинниках дає чітку хвилю в області катодних потенціалів  $E = -1.7$ – $-2.3$  В, пов'язану з відновленням водневих іонів [9, 10]. При цьому утворюється аніон  $RCOO^-$ , який відновлюється дуже важко, особливо в інтервалі середніх рН і в неводних розчинниках [10], тому виникає необхідність застосування непрямих методів з використанням амальгам натрію [9]. Електровідновлення СК теоретично можливе і на твердих електродах з достатньо високою перенапругою виділення водню, однак майже не використовується [10]. Відомо, що інтенсивне відновлення органічних сполук на металевих електродах можливе не тільки за рахунок збільшення їх геометричної поверхні, але й існування особливого її стану [11]. В цьому плані значний інтерес представляють наноструктуровані металеві електроди типу “кластер-глобула-поверхня” [12] на основі нікелю.

Наноструктуровані поверхні нікелю достатньо ефективні в процесах відновлення органічних сполук, зокрема, бензойної кислоти, тіамін броміду та ін. [13, 14], однак відновлення СК на таких електродах протікає важко. Підвищення перенапруги водню і покращення зносостійкості поверхні нікелю можна досягнути за рахунок хромування, що легко здійснюється електрохімічним осадженням хрому з розчинів його солей.

**Метою роботи** є вивчення процесу відновлення саліцилової кислоти на поверхні наноструктурованих і гладких електродів, модифікованих мікрокількостями хрому.

Наноструктуровані металеві електроди були виготовлені методом іонно-плазмового напилення нікелевої пластини згідно [12]. Їх товщина становила близько

$5 \cdot 10^{-4} - 10^{-3}$  м, на горизонтальній поверхні пластинки з одного боку розташовані нікелеві наноструктуровані елементи – конуси (рис. 1), розподілені практично рівномірно по всій поверхні. Згідно даних скануючої електронної мікроскопії (СЕМ), отриманих за допомогою растрового електронного мікроскопа РЕМ-100У, вершини конусів розташовані паралельно одна відносно одної і мають однакову висоту. Вершини не містять дефектів у вигляді загинів чи горизонтальних площадок, бічна поверхня конуса гладка. Такі наноструктуровані елементи жорстко закріплені на поверхні і складають з нею монолітну структуру. Поверхнева концентрація елементів у масиві становить  $10^9$  м<sup>-2</sup>.

### Методика досліджень

Для отримання модифікованого хромом електрода використовували стандартну електрохімічну комірку, в якій робочим електродом була пластинка наноструктурованого нікелю, допоміжним електродом – платинова платинована пластинка з видимою поверхнею  $7 \cdot 10^{-4}$  м<sup>2</sup>, електрод порівняння – насичений аргентум-хлоридний. Всі значення потенціалів вказані відносно аргентум-хлоридного електрода. Як джерело живлення використовували потенціостат ПИ-50-1.1 з програматором ПР-8.

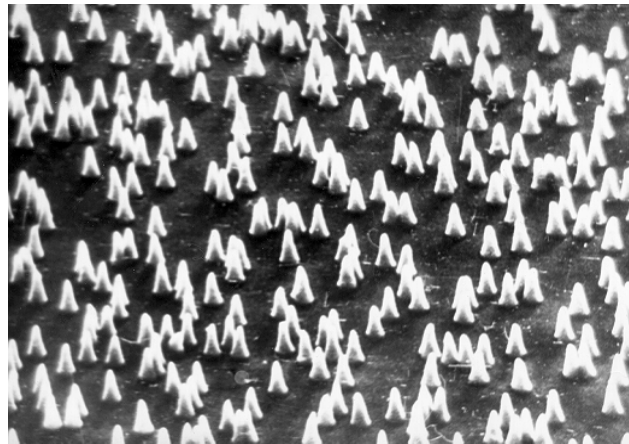


Рис. 1. СЕМ зображення наноструктурованої поверхні нікелевих електродів (x1400)

Осадження хрому на вершини нікелевих структур проводили з розчину ( $\text{CrO}_3$  150 г/л,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2.5 г/л) при температурі 293 К шляхом надання імпульсу струму при потенціалі -0.71 В по відношенню до аргентум-хлоридного електрода в потенціостатичних умовах протягом часу, що не перевищував декількох секунд. Конусоподібна форма гостряка забезпечує на вершині найбільший коефіцієнт підсилення електричного поля. Така нерівномірність у розподілі потенціалу приводить до того, що мікрокількості хрому осаджуються лише на вершині конуса, а не на всій поверхні електрода. Додаткове осаження хрому шляхом накладання імпульсу струму навряд чи утворить компактні маси цього металу. Швидше всього на гостряках утвориться активна аморфна або кластерна маса з окремих атомів чи груп атомів. Для одержання декількох шарів електролітичного хрому на гладких електродах осаження проводили протягом 5 хвилин. Поляризаційні криві знімали у розчинах 0.004–0.0065 М саліцилової кислоти, фоновим розчином слугував 0.5 М  $\text{LiClO}_4$  марки „х.ч.". Швидкість накладання потенціалу становила  $v = 1 \cdot 10^{-1} - 2 \cdot 10^{-2}$  В/с. Виміри проводили без примусового перемішування розчину при температурі  $293 \pm 3$  К. Для видалення атмосферного кисню перед кожним вимірюванням протягом 15–20 хвилин через

комірку барботували очищений аргон. Вольтамперометричні криві реєстрували за допомогою комп'ютерної програми Science Plotter.

### Результати та їх обговорення

Встановлено, що відновлення СК на поверхні гладкого хромованого електроду протікає необоротно, при цьому широка хвиля катодного струму спостерігається в інтервалі  $E = -0.67 - -1.1$  В з максимумом струму при  $E = -0.97 - -1.01$  В (рис. 2, а) і потенціалом півхвилі  $E_{1/2} = -0.76$  В. На наноструктурованому нікелевому електроді, модифікованому мікрокількостями хрому, відновлення СК також відбувається необоротно, проте на катодній ділянці кривої, на відміну від попереднього процесу, спостерігається два максимуми струму.

Перший максимум струму відповідає потенціалу  $-0.45 - -0.55$  В. Імовірно, природа даного максимуму струму пов'язана з розрядом іонів гідроксонію. Введення в нейтральний розчин фона сульфатної кислоти в значній мірі підкислює його ( $\text{pH} = 0.88$ ), а це полегшує розряд іонів гідроксонію (рис. 2, б). Це підтверджується дослідженнями з електрохімічного відновлення іонів гідроксонію на гострійних структурах нікелю, модифікованих хромом, в розчинах сульфатної кислоти з таким же значенням  $\text{pH}$ , як і в досліджуваному розчині. Потенціал першого максимуму співпадає з потенціалом початку відновлення водню, одержаного на фоновій кривій. На катодній ділянці вольтамперограми, одержаної на гладкому хромованому електроді, чіткий максимум не спостерігається. Це пов'язано із вищою перенапругою виділення водню на поверхні гладких електродів. Тому на кривій спостерігається ледве помітна хвиля, яка плавно переходить у максимум струму, що відповідає потенціалу розряду деполяризатора. Другий максимум струму для наноструктурованого електроду близький до гладкого електроду в області потенціалів  $E = -0.98 - -1.02$  В (рис. 2, б). Причиною цього може бути близька природа електрохімічних процесів, яка пов'язана з розрядом саліцилової кислоти.

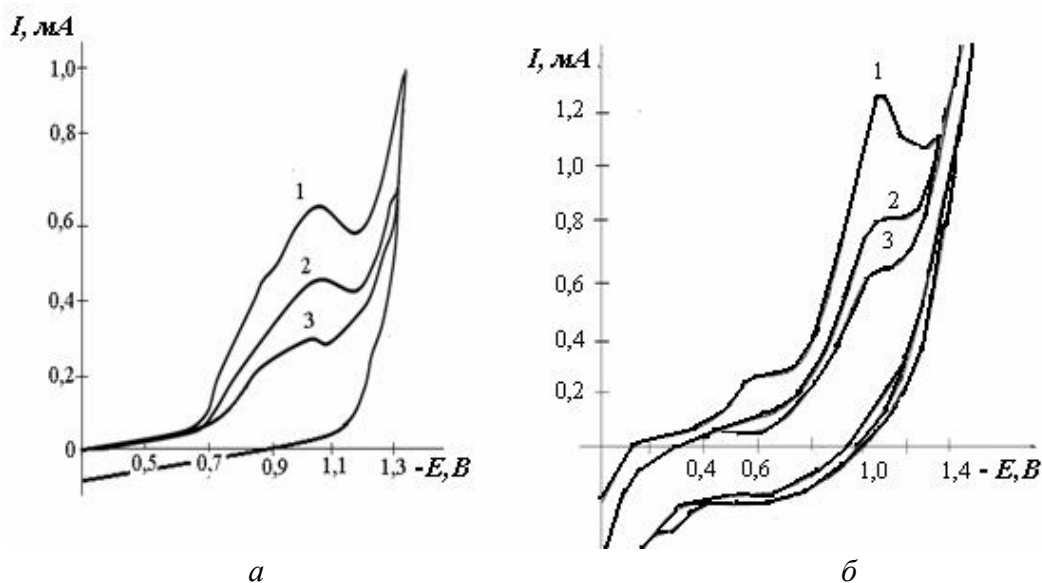


Рис. 2. Циклічні вольтамперограми відновлення 0.004 М саліцилової кислоти на гладкому хромованому електроді (а) і модифікованому хромом наноструктурованому електроді (б) при швидкості розгортки  $2 \cdot 10^{-2}$  В/с ( $\text{pH} = 0.88$ ;  $T = 293$  К) від концентрації деполяризатора:  
1 – 0.0065 М; 2 – 0.005 М; 3 – 0.004 М.

Струми відновлення зростають пропорційно концентрації саліцилової кислоти (рис. 3, *a*) як на гладкому, так і наноструктурованому електроді, що може бути використане для визначення СК у водних розчинах.

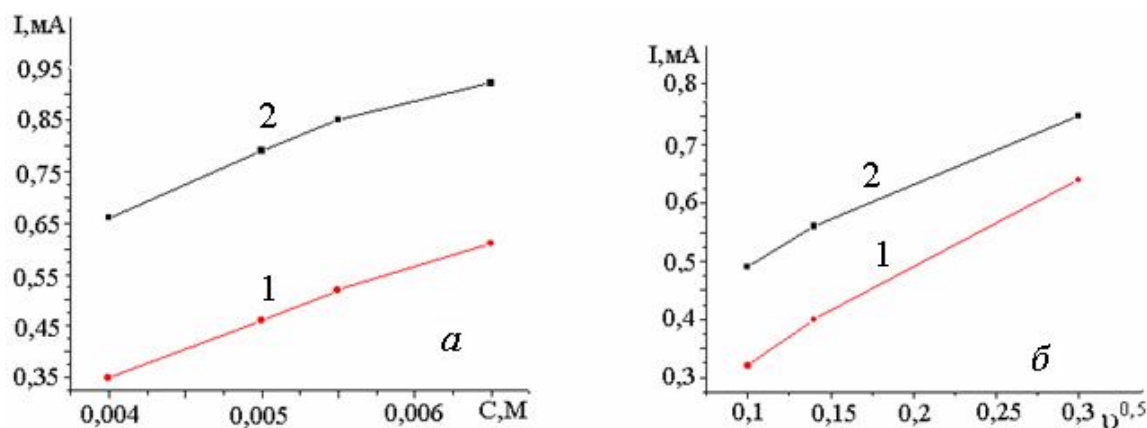


Рис. 3. (*a*) – залежність струму катодних максимумів від концентрації саліцилової кислоти при швидкості розгортки потенціалу 0.02 В/с; (*б*) – залежність струму катодних максимумів від кореня квадратного швидкості розгортки потенціалу при концентрації деполяризатора 0.005 М;

1 – гладкий електрод; 2 – наноструктурований електрод.

Залежність струму катодних максимумів від швидкості розгортки (в степені 1/2) для обох електродів має однаковий нахил (рис. 3, *б*), що може свідчити про подібний механізм відновлення.

Отримана експериментальна залежність  $E_{\max} - \lg v$  лінійна для обох досліджуваних електродів (рис. 4), причому прямі, отримані за різних концентрацій СК, мають однаковий кут нахилу, що характерно для необоротних процесів.

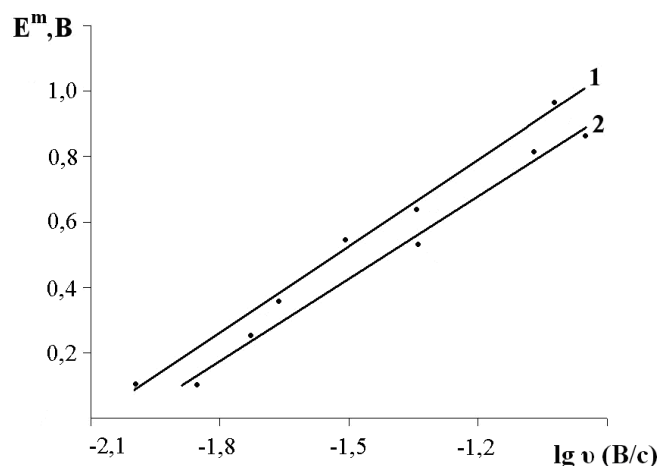


Рис. 4. Залежність потенціалу піку відновлення саліцилової кислоти на нікелевому наноструктурованому електроді з додатково осадженим хромом від логарифма швидкості розгортки потенціалу при концентраціях СК: 1– 0.004 М; 2– 0.005 М.

За даними вольтамперометричних кривих проведено розрахунок константи швидкості та коефіцієнта дифузії процесу відновлення СК для гладкого та наноструктурованого електродів (табл.).

Таблиця

Експериментально одержані кінетичні параметри відновлення саліцилової кислоти на електродах, модифікованих хромом

Тип електрода	Константа швидкості, $k_s$ (см/с)	Коефіцієнт дифузії, $D$ (см <sup>2</sup> /с)
Гладкий	$2.2 \cdot 10^{-3}$	$9.4 \cdot 10^{-6}$
Наноструктурований	$3.5 \cdot 10^{-3}$	$6.6 \cdot 10^{-6}$

Із даних табл. видно, що процес відновлення саліцилової кислоти протікає в 1.6 рази інтенсивніше на наноструктурованому електроді порівняно з гладким. Отже, для практичного застосування можуть бути рекомендовані електроди з наноструктурованою поверхнею, модифіковані мікрोकількостями хрому.

#### Список використаної літератури

1. Raskin I. Role of Salicylic Acid in Plants / I. Raskin // *Annu. Rev. Plant Physiol. and Plant Mol. Biol.* – 1992. – Vol. 43, №6. – P. 439–463.
2. Абросимов В. К. Биологически активные вещества в растворах: структура, термодинамика, реакционная способность / В. К. Абросимов, А. В. Агафонов, Р. В. Чумакова. – М.: Наука. – 2001. – 403 с.
3. Neumayr M. Flow-injection analysis with electrochemical detection for determination of salicylic acid in pharmaceutical preparations / M. Neumayr, G. Friedrich, F. Sontag Pittner // *Anal. Chim. Acta.* – Vol. 273, N.1–2 (1993). – P. 469–475.
4. Torriero A. Voltammetric determination of salicylic acid in pharmaceuticals formulations of acetylsalicylic acid / A. Torriero, J. Luco, L. Sereno, J. Raba // *Talanta.* – Vol. 62, N. 2. – 2004. – P. 247–254.
5. Ai S. Study on production of free hydroxyl radical and its reaction with salicylic acid at lead dioxide electrode / S. Ai, Q. Wang, H. Li, L. Jin // *J. Electroanal. Chem.* – 2005. – Vol. 578, N 2. – P. 223–229.
6. Chailapakul O. The electrooxidation of organic acids at boron-doped diamond electrodes / O. Chailapakul, E. Pora, H. Tai // *Electrochem. Comm.* – 2000. – Vol. 2. – P. 422–426.
7. Guinea E. Mineralization of salicylic acid in acidic aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes using platinum and boron-doped diamond as anode and cathodically generated hydrogen peroxide / E. Guinea, C. Arias, P. Cabot, J. Garrido, R. Rodríguez, F. Centellas, E. Brillas // *Water Res.* – 2008. – Vol. 42, N 1–2. – P. 499–511.
8. Дресвянников А. Ф. Очистка промышленных сточных вод путем непрямого электрохимического окисления карбоциклических соединений / А. Ф. Дресвянников, А. В. Желовицкая // *Вода: химия и экология.* – 2011. – № 12. – С. 38–44.
9. Войткевич С. А. Получение салицилового альдегида методом непрямого электровосстановления салициловой кислоты / С. А. Войткевич, В. Г. Хомяков. – Труды ВНИИСНДВ. – 1952. – Вып. 1. – 62 с.
10. Органическая электрохимия / [М. Бейзер, Х. Лунд.], пер. с англ. В. А. Петросяна и Л. Г. Феоктистова. – М.: Химия. – 1988. – 456 с. (В 2 кн., кн. 1).
11. Делахей П. Двойной слой и кинетика электродных процессов / П. Делахей – М.: Мир. – 1967. – С. 278–285.
12. Лаврентович Я. И. Массивы острийных структур на металлической поверхности / Я. И. Лаврентович, Ю. Н. Коноплев, В. Г. Зайцев // *Поверхность.* – 1991. – Т. 9. – С. 63–67.
13. Шевченко О. П. Наноструктуровані металеві поверхні як електродні матеріали при дослідженні електровідновлення органічних кислот // О. П. Шевченко, О. А. Лут, О. І. Аксіментьєва // *Вісн. Черк. Унів. Серія Хім. Науки.* – 2010. – В. 174. – С. 111–116.
14. Shevchenko O. Highly sensitive sensor for detection of vitamin B<sub>1</sub> on the nanostructural surface of nickel / O. Shevchenko, O. Lut, O. Aksimentyeva // *Sens. Electronics and Microsystem Technol.* – 2011. – Т. 2 (8), N 1. – P. 69–73.

Одержано редакцією  
Прийнято до публікації

13.12.2012  
18.01.2013

**Аннотация.** Шевченко А. П., Лут Е. А., Аксиментьева Е. И. **Восстановление салициловой кислоты на наноструктурированных электродах, модифицированных хромом.** С использованием циклической вольтамперометрии изучен процесс электрохимического восстановления салициловой кислоты на поверхности наноструктурированных и гладких электродов с электроосажденным хромом. Установлено, что процесс восстановления на обоих электродах необратим и протекает при близких значениях электродного потенциала, однако на наноструктурированном электроде происходит почти вдвое интенсивнее. Установлено, что природа первого максимума, соответствующего интервалу потенциалов  $-0.45 - -0.5$  В, связана с разрядом иона гидроксония. Процесс восстановления исследованного деполаризатора протекает при потенциалах, близких к  $-1.0$  В, что соответствует второму максимуму тока на вольтамперной кривой. Токи восстановления возрастают пропорционально концентрации салициловой кислоты как на гладком, так и наноструктурированном электроде, что может быть использовано для вольтамперометрического определения салициловой кислоты в водных растворах. Рассчитанные из данных вольтамперометрии коэффициенты диффузии и константы скорости процесса на поверхности гладкого и наноструктурированного электродов хорошо коррелируют между собой, что свидетельствует о подобном механизме электровосстановления.

**Ключевые слова:** вольтамперометрия, салициловая кислота, наноструктурированные электроды, электроосажденный хром.

**Summary.** Shevchenko O. P., Lut O. A., Aksimentyeva O. I. **Reduction of the salicylic acid on the nanostructured electrodes modified by chrome.** The electrochemical reduction of salicylic acid on the surface of smooth and nanostructured electrodes with electrodeposited chromium it was studied using cyclic voltammetry. It has been found that the reduction process on both electrodes is irreversible and occurs at the similar electrode potentials, but on the nanostructured electrode it is almost twice as intense. It found that the nature of the first peak, corresponding to the potential range  $-0.45 - -0.5$  V, associated with the discharge of hydroxonium ion. The reduction process of studied depolarizer proceeds at potentials close to  $-1.0$  V, which corresponds to the second current maximum on the current-voltage curve. It has been studied that the reduction currents increase proportionally to the concentration of salicylic acid for both the smooth and nanostructured electrode cases, which can be used for the voltammetric determination of salicylic acid in aqueous solutions. The diffusion coefficients and the rate constant on the surface of smooth and nanostructured electrodes calculated from the voltammetric data are well correlated, suggesting a similar mechanism of electroreduction.

**Key words:** voltammetry, salicylic acid, nanostructured electrodes, electrodeposited chromium.