

REFERENCES

- [1] A.W. Johnson, "Ylides and Imines of Phosphorous", John Wiley and Sons, Inc., New York, 1993.
- [2] E. Vedejs, M.J. Peterson, *Topics in Stereochemistry*, **21** (1994) 1.
- [3] J.H.P. Utley, *Topics in Current Chemistry* **142** (1987) 131.
- [4] M.O.F. Goulart, J.H.P. Utley, *J. Org. Chem.* **53**(1988)2520.
- [5] S.M. McElvain, D.H. Clemens, *Organic Synthesis*, ed. N. Rabjohn, vol. 4, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1963, pag. 463.
- [6] A. W. Johnson, *Ylid Chemistry* em "Organic Chemistry - a series of monographs", ed. A.T. Blomquist, vol. 7, Academic Press, New York, 2nd edition, 1968, chapter 3.
- [7] A.M. Couper, D. Pletcher, F.C. Walsh, *Chem. Rev.* **90**(1990)837.
- [8] M.E. Jones, S. Trippett, *J. Chem.Soc. (C)* (1966)1090.
- [9] I.D. Bergelson, L.I. Barsukov, M.M. Shemyakin, *Tetrahedron* **23**(1967)2709.
- [10] D.W. Allen, *J. Chem. Research (S)* (1980)384.
- [11] *Lange's Handbook of Chemistry*, ed. J.A. Dean, McGraw Hill, New York, 12th edition, 1979, table 10-35.
- [12] S. Nakabayashi, A. Fujishima, K. Honda, *J. Electroanal. Chem.* **149**(1983)41.

ELECTROCATALYTIC BEHAVIOUR OF DOPED TIN DIOXIDE FILM

R. Neto

Universidade de Lisboa / Faculdade de Ciências
Departamento de Química
Campo Grande, 1050 Lisboa, Portugal

M.L. Urmal*, C.M. Rangel

Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial
Electroquímica de Materiais-DM/IMP
Paço do Lumiar, 22-1699 Lisboa Codex, Portugal

Abstract

Sb doped tin dioxide films were prepared by thermal decomposition of $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and SbCl_3 mixtures applied on pretreated Ti surfaces. Precursor solutions containing 20 % p/v $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and 0.1, 0.2 or 0.3% p/v SbCl_3 were used. The influence of Sb on film morphology and on electrochemical activity were assessed by SEM and cyclic voltammetry in solutions containing ferri-ferrocyanide couple, respectively. In general the films were quite adherent to the substrate, with mud like cracked appearance when observed by SEM. Their conductivity increased with the SbCl_3 content in the mixture. Organic oxidation at the SnO_2 - Sb_2O_3 interface was found to be in the same potential domain to that observed on Pt polycrystalline electrodes suggesting a common mechanism. Electrocatalytic performance was evaluated regarding the electroconversion of 3,4-dimethoxybenzoic and 3,4-dihydroxybenzoic acids, for an specific electrolysis condition.

Key Words: Tin dioxide, electrocatalysis, organic conversion, aromatic compounds

Introdução

Entre os materiais estudados (grafite, PbO_2 , IrO_2 , RuO_2 , etc.) com vista à sua aplicação em tecnologias electrolíticas de tratamento de efluentes orgânicos, os electrodos de titânio recobertos por filmes de dióxido de estanho são os que têm apresentado melhores características [1-3]. Os electrodos SnO_2/Ti têm revelado maior estabilidade química e electroquímica, valor de sobrepotencial de evolução de oxigénio mais elevado e maior eficiência, quando usados como ânodos, na conversão dos compostos orgânicos aromáticos em soluções aquosas, com uma menor produção de produtos intermédios, e ainda possibilitando a sua remoção por oxidação completa em CO_2 e H_2O [4 - 7].

O dióxido de estanho é um semiconductor tipo n de 3.5 eV de hiato de banda directa quando puro. A dopagem com antimónio permite aumentar a condutividade do SnO_2 favorecendo os mecanismos de oxidação de espécies adsorvidas à superfície. Para compostos aromáticos tem sido observado aumento de eficiência de oxidação e conversão completa até CO_2 [2]. O mecanismo operante é associado a uma maior produção de espécies reactivas, como sejam os radicais hidroxilos ou o ozono resultantes da descarga anódica da água [8,9].

Várias técnicas têm sido utilizadas na preparação de filmes de dióxido de estanho sobre diferentes tipos de substratos [10]. O método de decomposição térmica é bastante usado na produção de filmes tipo DSA, a partir de soluções precursoras contendo sais dos metais do óxido pretendido. As características físicas e electrónicas dos electrodos são influenciadas pelo substrato e seu pré-tratamento, pela composição da solução precursora, técnica de aplicação, temperaturas de evaporação do solvente e de formação do óxido.

No caso dos filmes SnO_2 dopados com antimónio as soluções utilizadas contêm basicamente $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e pequenas percentagens de SbCl_3 [11,12]. A formação do óxido ocorre a temperaturas entre 400 e 500°C, sendo admissível a presença do Sb na matrix do SnO_2 na forma de Sb_2O_3 [2].

Neste trabalho foi estudado o comportamento electrocatalítico de ânodos de SnO_2 dopados com Sb_2O_3 , preparados por decomposição térmica sobre substratos de Ti. A voltametria cíclica foi

utilizada como técnica base na caracterização do comportamento electroquímico dos filmes produzidos e influência do Sb na densidade de corrente de oxidação em soluções contendo o par redox ferri-ferrocianeto e⁺ na electroconversão dos ácidos 3,4- dimetoxibenzóico e 3,4- dihidroxibenzóico.

Experimental

Os ânodos de SnO₂-Sb₂O₅ foram preparados por decomposição térmica sobre placas de titânio. As superfícies das placas foram cuidadosamente desbastadas com jacto de esferas de alumina de diâmetro médio 46.7 µm, depois lavadas em propanol usando ultra sons e finalmente atacadas quimicamente em 11.5M HCl. Este procedimento teve por objectivo limpar e activar as superfícies, promovendo uma melhor adesão do óxido de estanho na superfície do metal.

A solução precursora, aplicada às superfícies metálicas de titânio previamente tratadas, utiliza 20 % p/v SnCl₄.5H₂O e 0.1, 0.2 ou 0.3% p/v SbCl₃ em propanol.

O excesso de álcool da solução, aplicada na superfície de titânio, foi evaporado em estufa a 92°C, sendo a oxidação efectuada termicamente a 505°C, em forno tubular com fluxo contínuo de oxigénio. O processo, aplicação da solução, evaporação do solvente e oxidação térmica, foi repetido 15 vezes sobre a mesma superfície.

Os ensaios de voltametria cíclica foram realizados em célula não dividida de três eléctrodos, sendo SnO₂-Sb₂O₅ /Ti o eléctrodo de trabalho, um cilindro de Pt policristalina o eléctrodo auxiliar e o eléctrodo de calomelanos saturado (ESC) o eléctrodo de referência. Um potenciostato-galvanostato, modelo 173 EG&G e Research Electrochemistry Software 270/250 da PAR foram usados no controlo de potencial e aquisição dos resultados.

Todas as soluções foram preparadas com reagentes quimicamente puros.

Os filmes de espessuras estimadas entre 2.2-2.7 µm, bastante aderentes ao substrato, foram observados por Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM) com Espectrometria Dispersiva de Energias (EDS) acoplada.

Resultados

Na figura 1 são apresentados os voltamogramas cíclicos, em solução 0.5mM K₄Fe(CN)₆ em 0.1M KCl, dos ânodos preparados a partir de soluções precursoras contendo 20% p/v SnCl₄.5H₂O e 0.1, 0.2 ou 0.3 % p/v SbCl₃.

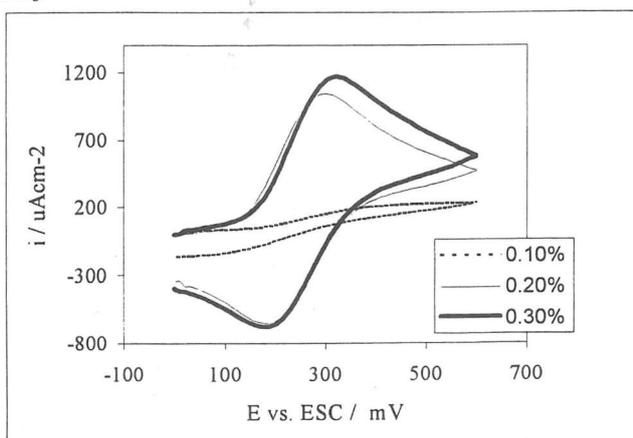


Fig.1 - Voltamogramas cíclicos dos eléctrodos de SnO₂ dopados com Sb obtidos a partir de soluções com 20 % SnCl₄.5H₂O e 0.1, 0.2 ou 0.3 % p/v SnCl₃ em soluções 5mM de [Fe(CN)₆]⁴⁻ em KCl (1M), pH=5.5, velocidade de varrimento de 150 mVs⁻¹, temperatura ambiente

Os voltamogramas apresentam picos bem definidos e um ΔE de 100±20 mV. Este valor ligeiramente superior ao esperado para o par [Fe(CN)₆]⁴⁻ / [Fe(CN)₆]³⁻, pode ser indicativo da modificação do substrato. Para as concentrações utilizadas, pode-se constatar um aumento significativo na actividade electroquímica dos eléctrodos correspondente ao aumento da concentração de SbCl₃ na solução precursora, e portanto ao aumento do Sb nos filmes. De ensaios análogos realizados em solução suporte de Na₂SO₄ concluiu-se não haver alterações significativas no comportamento de oxidação - redução do par [Fe(CN)₆]⁴⁻ / [Fe(CN)₆]³⁻.

Na figura 2a, b) e c) mostram-se as fotografias de observações ao microscópio electrónico de varrimento (SEM) das superfícies preparadas.

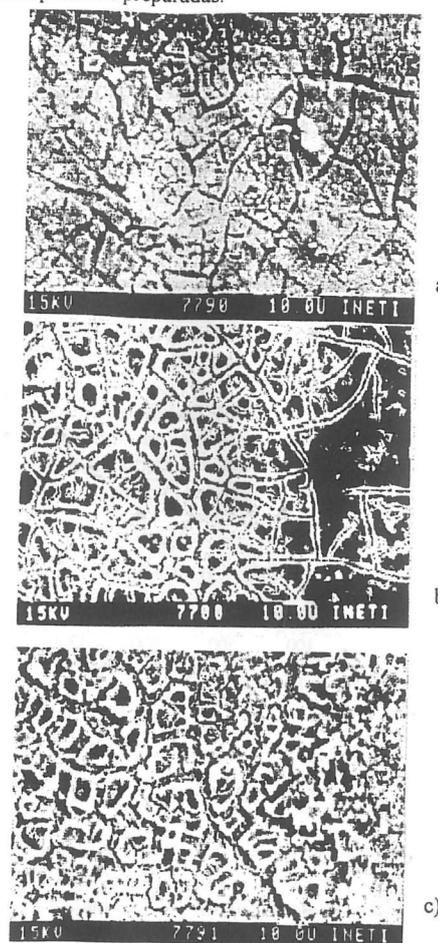


Fig.2 - Superfícies de SnO₂ dopadas com Sb, preparadas a partir de soluções precursoras com 20%p/v SnCl₄.5H₂O a) 0.1% p/v SbCl₃ b) 0.2% p/v SbCl₃ c) 0.3% p/v SbCl₃

A morfologia observada é característica de filmes preparados pelo método de decomposição térmica de soluções precursoras[13]. As superfícies apresentam um aspecto compactado com bastantes

fissuras, devidas ao choque térmico durante a preparação. Na análise dos espectros EDS correspondentes só foram identificados os picos de energia associados ao estanho. Quanto ao antimónio, a sua não identificação pode ser explicada pela sobreposição dos espectros do Sn e do Sb e também porque a concentração de Sb nos filmes é muito baixa.

Em ensaios efectuados em soluções de 0.5 M Na₂SO₄ para valores de pH 2.5, 6.5 e 11.8 a actividade electroquímica dos eléctrodos SnO₂-Sb₂O₅/Ti, revelou-se ser mais elevada do que a da platina. Os valores dos potenciais de evolução de oxigénio em SnO₂-Sb₂O₅ encontrados foram 1600mV para pH = 2.5, 1400mV para pH = 6.5 e 1100mV para pH = 11.8 enquanto que a evolução de oxigénio na platina policristalina ocorre a 1300 mV, 1200mV e 800 mV respectivamente, para os mesmos valores de pH [14].

O comportamento electrocatalítico dos eléctrodos SnO₂-Sb₂O₅/Ti preparados a partir de soluções precursoras 20% (p/v) SnCl₄.5H₂O e 0.3% (p/v) SbCl₃ foi testado na electrooxidação dos ácidos 3,4-dimetoxibenzóico e 3,4-dihidroxibenzóico, em solução 0.5M Na₂SO₄ (pH=11.8). Os voltamogramas característicos são apresentados nas figuras 3 e 4 respectivamente.

Nas mesmas figuras (fig.3b e 4b) são também apresentados os voltamogramas obtidos [14], nas mesmas condições experimentais de potencial, solução electrolítica, pH e temperatura, com eléctrodos de platina policristalina

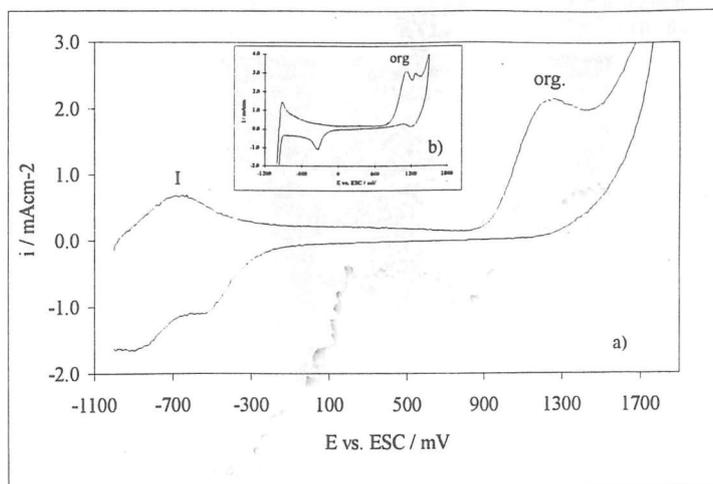


Fig.3 - Voltamogramas cíclicos em soluções 0.01M ácido dimetoxibenzóico em 0.5 M Na₂SO₄ (pH=11.8) desde -1000 mV a 2000 mV (ESC), velocidade de varrimento = 150 mV s⁻¹ a) eléctrodo SnO₂-Sb₂O₅ b) eléctrodo de Pt policristalina

A oxidação do ácido 3,4-dimetoxibenzóico, em SnO₂-Sb₂O₅/Ti, é identificada na fig.3a) pelo pico de corrente anódica (i_{org}) situado ao potencial igual a E_{porg} = 1250 mV, praticamente igual ao valor obtido em eléctrodo de platina policristalina (1277mV). No varrimento anódico o pico de corrente (I) ao potencial -670mV é atribuído à oxidação de espécies de hidrogénio adsorvido.

A figura 4 permite comparar o comportamento do eléctrodo SnO₂-Sb₂O₅/Ti com o da platina policristalina na electrooxidação do ácido 3,4 dihidroxibenzóico. Em eléctrodos SnO₂-Sb₂O₅/Ti a oxidação do orgânico ocorre ao potencial E_{porg} = 260 mV ligeiramente mais elevado que o valor obtido em Pt policristalina (E_{porg} = 3 mV).

O perfil catódico dos voltamogramas correspondente aos eléctrodos de SnO₂-Sb₂O₅/Ti em solução do ácido 3,4-dihidroxibenzóico é semelhante ao verificado em solução do ácido 3,4-

dimetoxibenzóico, mas neste caso os picos de corrente aparecem deslocados para potenciais mais negativos. Estes picos resultam da redução parcial do óxido de SnO₂-Sb₂O₅, provavelmente correspondendo a : Sn(IV) → Sn(II) e Sn(II) → Sn

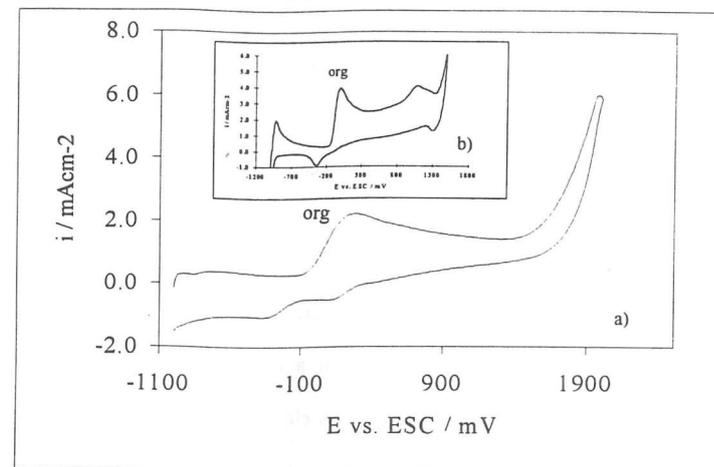
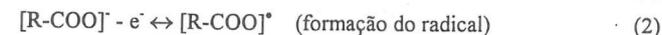


Fig. 4.- Voltamogramas cíclicos em soluções 0.01M de ácido dihidroxibenzóico em 0.5M Na₂SO₄ (pH=11.8) desde 1000 a 2000 mV (ESC), velocidade de varrimento = 150 mV s⁻¹ em: a) eléctrodo SnO₂-Sb₂O₅ b) eléctrodo de Pt policristalina

Os resultados de voltametria cíclica, figuras 3 e 4, da electrooxidação dos orgânicos em SnO₂-Sb₂O₅ são comparáveis aos verificados em eléctrodos de platina policristalina. Os mecanismos de oxidação primária dos compostos orgânicos, em meio alcalino, podem ser descritos pelas reacções: de desprotonação e formação do anião (1) seguida de oxidação com produção de radicais [R-COO]^{*} (2) ou R^{*} (3).

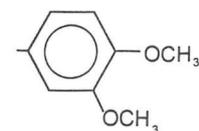


podendo ocorrer combinações do tipo:

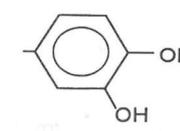


dando origem à deposição de filmes poliméricos.

R representa os grupos:



dimetoxibenzóico



dihidroxibenzóico

O grupo metoxi (-OCH₃) tem maior poder de estabilização da carga do anião que o grupo hidróxi (-OH) [16]. A diferença de valores dos potenciais de oxidação dos dois compostos, verificada no varrimento anódico dos voltamogramas das figuras 3 e 4, é inerente a efeitos indutores dos grupos substituintes no anel benzénico, isto é também evidente no deslocamento dos picos de corrente no varrimento catódico.

Alguns eléctrodos SnO₂-Sb₂O₅/Ti preparados com soluções 0.3% p/v de SbCl₃ foram usados como ânodos na electrólise de soluções aquosas de 0.5M Na₂SO₄ e 0.01M do ácido dihidroxibenzoico. Ensaio preliminares a corrente constante, 100 mAcm⁻², em célula não dividida e cátodo em aço inox indicaram desactivação do ânodo.

A investigação neste tema prossegue com uma avaliação da capacidade catalítica dos eléctrodos em diferentes condições de electrólise

Conclusões

Os eléctrodos de SnO₂-Sb₂O₅/Ti preparados neste trabalho mostram que

- a sua eficiência electroquímica aumenta com a concentração de antimónio na solução precursora usada na preparação do eléctrodo.
- os potenciais de evolução de oxigénio são mais elevados comparativamente aos obtidos em Pt policristalina.
- os eléctrodos são selectivos relativamente à oxidação dos ácidos 3,4-dimetoxibenzoico e 3,4-dihidroxibenzoico. O primeiro oxida a valores de potencial mais elevados. Este facto resulta dos grupos substituintes metoxi terem maior poder de estabilização da carga do anião, formado por deshidrogenação do ácido.
- a técnica utilizada na preparação dos filmes é fácil de executar e não necessita de meios sofisticados. Outros filmes mais espessos a partir de soluções precursoras com outra concentração devem ser preparados, com optimização das temperaturas de evaporação do solvente e de oxidação térmica.

Referências:

- [1] R.Kötz, S. Stucki, B. Carcer, *J. of Applied Electrochem.* **21** (1991) 14
- [2] S. Stucki, R.Kötz, B. Carcer, S. Suter, *J. of Appl. Electrochem.* **21** (1991) 99.
- [3] Ch. Comninellis and C. Pulgarin, *J. of Appl. Electrochem.* **21** (1991) 703.
- [4] Ch. Comninellis and C. Pulgarin, *J. of Appl. Electrochem.* **23** (1993) 108.
- [5] C. Pulgarin, N. Adler, P. Péringer and Ch. Comninellis, *Wat. Res.* **28**, (1994) 887.
- [6] Ch. Comninellis, in *Environmental Oriented Electrochemistry* (ed. by C.A.C. Sequeira) Elsevier (1994).
- [7] P.C. Föller, C.W. Tobias, *J. Electrochem. Soc.* **129** (1982) 506.
- [8] Ch. Comninellis, *Electrochem. Acta* vol. **39** (1994) 1857.
- [9] I.H. Yeo, D.C. Johson, *J. Electrochem. Soc.* **134** (1987) 1073.
- [10] Z.M. Yarzeski, J.P. Martin, *J. Electrochem. Soc.* **123** (1976) 199C.
- [11] L. Lipp, D. Pletcher, *Electrochem. Acta* **42** (1997) 1091.
- [12] M.L. Urmal, C.M. Rangel, *Anais do 7º Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Materiais*, vol 1 (1995) 175.
- [13] J. Rolewicz, Ch. Comninellis, E. Plattner, J. Hinden, *Electrochim. Acta* **33**, (1988) 573
- [14] R. P. Neto "Estudo de Electroconversão de Moléculas Orgânicas Aromáticas"- Relatório de estágio para obtenção do grau de Licenciatura em Química Tecnológica da F.C. L, INETI (1997).
- [15] J. A. Fry "Synthetic Organic Electrochemistry" Harper & Row Publishers, USA (1961).
- [16] J. Hine "Physical Organic Chemistry" McGraw-Hill Series, (1962).

ANNUAL INDEX

SUBJECTS

- Acetate buffer solution, 239
Adsorption, 357
Alkylation, 269
Alkylcyanoimido complex, 269
Alkylimide complex, 281
Aluminium, 189, 383, 389
Amperometric detection, 335
Amperometry, 341
Anodic oxidation, 377
Anodic-induced isomerization, 275
Anthraquinone-based chlorotriazine, 309
Aromatic compounds, 423
Atmospheric corrosion, 189
Auger electron spectrometry, 389
Azine diphosphine, 287
Azo, 401
Bates-Guggenheim convention, 245
Benzimidazole, 251
Bis(cyanoimido) complex, 269
By-layer film, 371
Cadmium, 203
Cathodic peak intensity, 395
Ceramic coatings, 363
Chemical education, 61
Chemical symbols, 61
Chromate replacements, 383
Coatings, 189
Cobalt, 351
Continuous flow, 351
Controlled potential electrolysis, 263
Conversion coatings, 383
Copper, 47, 189
Corrosion inhibitors, 27
Corrosion, 39, 47, 363
Coulometry, 257
Cyanometalate complexes, 151
Cyclic voltammetry, 251, 263, 275
Cytochrome c, 407
Cytochrome c₃, 407
Derivatization, 327
D-Glucose, 105
Differential pulse polarography, 251, 327
Digital Simulation, 163, 263, 275
Dinitrogen complex, 281
Dithizone, 113
Dopamine, 357
D-Sorbitol, 101
Dye concentration, 395
Dyes, 47, 309, 401
ECECE Mechanism, 170-180
EC-square type mechanism, 275
Electrocapillary curves, 203
Electrocatalysis, 81, 263, 363, 423
Electrochemical reduction, 257, 401
Electrogenerated bases, 417
Electrolytes, 39, 215
Electron transfer activation, 269
Electropolymerisation, 371
Electrosynthesis, 281, 287, 417
EMIRS, 89
Eugenol, 413
Fe(CN)₄NO²⁻, 257