

Uticaj modifikacije gline na elektrohemijsko ponašanje hinhidrona

MARIJA J. AJDUKOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju,

Centar za katalizu i hemijsko inženjerstvo, Beograd

NATAŠA P. JOVIĆ-JOVIČIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju,

Centar za katalizu i hemijsko inženjerstvo, Beograd

ALEKSANDRA D. MILUTINOVIĆ-NIKOLIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju,

Centar za katalizu i hemijsko inženjerstvo, Beograd

PREDRAG T. BANKOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju,

Centar za katalizu i hemijsko inženjerstvo, Beograd

ZORICA D. MOJOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju,

Centar za katalizu i hemijsko inženjerstvo, Beograd

Originalni naučni rad

UDC: 552.523

DOI: 10.5937/tehnika2201009A

Glina bogata monmorijonitom iz Vajominga je modifikovana kiselom aktivacijom i procesom pilarenja. Ovako izmenjena glina, kao i polazna glina, je naneta na površinu elektrode od staklatog ugljenika pomoću Nafiona. Aktivnost ovih elektroda je ispitana na primeru redoks para hinon/hidrohionon (Q/QH₂) u puferovanom i nepuferovanom rastvoru. Način modifikacije gline je uticao na aktivnost elektroda i mehanizam redoks reakcije.

Ključne reči: monmorijonit, modifikacija gline, modifikovana elektroda, hidrohionon

1. UVOD

Istraživanja posvećenja elektrodama čija je površina izmenjena prisustvom gline su veoma obimna. Ova oblast, započeta istraživanjima Goša i Barda [1], dobila je veliku pažnju zahvaljujući osobinama glina kao što su slojevita i porozna struktura, sposobnost jonske izmene i mogućnost jednostavne modifikacije [2]. Poslednjih godina gline su, zahvaljujući njihovoj biokompatibilnosti, bile korišćene za imobilizaciju enzima [3] u cilju pravljenja biosenzora.

Elektrohemijske osobine elektroda baziranih na monmorijonitu zavise od tipa njegove modifikacije. Površina monmorijonita sadrži Luisove i Bronštedove

kisele centre [4]. Luisovi kiseli centri potiču od nekompletno koordinisanih Al³⁺ ili Fe³⁺ jona u oktaedarskim slojevima monmorijonita. U monmorijonitu su prisutni jaki i slabi Bronštedovi kiselih centri. Slabi Bronštedovi centri potiču od hidratacije izloženih Si⁴⁺, Al³⁺ ili Fe³⁺ jona na ivicama lamela. Jaki Bronštedovi centri potiču od izmenjivih katjona koji mogu imati jak polarizacioni efekat na molekule vode kojima su koordinasini, i na taj način izazvati njihovu disocijaciju. Odnos Luisovih i Bronštedovih centara u monmorijonitu može biti promenjen modifikacijom monmorijonita [5]. Proces pilarenja povećava broj Luisovih centara [6]. Uvođenje polihidroksilnog Kegnovog jona (Al₁₃O₄(OH)₂₄(H₂O)₇¹²⁺) u međulamelarni prostor monmorijonita, praćen dehidroksilacijom pri žarenju, dovodi do povećanog broja nepotpuno koordinasanih Al³⁺ jona, koji deluju kao Luisovi kiseli centri [7]. Kisela aktivacija monmorijonita dovodi do povećanja Bronštedove kiselosti što se pripisuje protonaciji monmorijonitne strukture [8].

Na elektrohemiju redoks para hinon/hidrohionon utiče pH sredine. Kako bi se izbegla neplanirana i

Adresa autora: Marija Ajduković, Univerzitet u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Centar za katalizu i hemijsko inženjerstvo, Beograd, Njegoševa 12

e-mail: marija.zunic@nanosys.ithm.bg.ac.rs

Rad primljen: 24.12.2021.

Rad prihvaćen: 29.01.2022.

neželjena dejstva sredine, većina istraživanja koja uključuju ovaj redoks par je sprovedena u puferovanim rastvorima [9]. Ponašanje hinon/hidrohinon redoks para se poslednjih godina dosta ispituje i u nepuferovanim rastvorima zbog značaja koji hinoni imaju u biološkim sistemima.

Cilj ovog rada je da se ispita uticaj prisustva glina na površini elektrode na elektrohemijsko ponašanje redoks para hinon/hidrohinon. Kako bi se stvorili različiti površinski uslovi, monmorijonit je modifikovan kiselom aktivacijom i procesom pilarenja. Ispitivanja su sprovedena u puferovanom i nepuferovanim rastvoru.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

2.1 Priprema i karakterizacija uzoraka

Polazni materijal je bila standardna glina iz Vajominga [10] sa visokim sadržajem Na-monmorijonita, označena kao SWy. Kiselo aktivirana glina je dobijena tako što je polazna glina dispergovana u rastvoru hlorovodonične kiseline koncentracije 4,5 M u odnosu glina(g) : kiselina (mL) = 1 : 4,5. Nakon konstantnog mešanja u trajanju od 2 h na 90°C, uzorak je odvojen od reakcione smeše metodom centrifugiranja i ispiran do negativne reakcije na prisustvo hloridnih jona. Uzorak je osušen na 110°C preko noći i označen kao AA-Swy. Uzorak pilarene gline je dobijen tako što je pilarni rastvor dodavan u 1 mas.% disperziju polazne gline. Pilarni rastvor je pripremljen rastvaranjem AlCl_3 u NaOH tako da je dobijen molarni odnos $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+} = 2,0$. Odnos Al^{3+} (mmol) : glina (g) je bio 20 mmol/g. Nakon odvajanja uzorka, ispiranja i sušenja na 110°C preko noći, uzorak je žaren na 350°C tokom 2 h. Dobijeni uzorak pilarene gline je označen kao Al-Swy.

Identifikacije kristalne strukture polaznog i sintetisanih prahova glina izvršena je metodom rendgenske difrakcione analize (XRD). Difrakcioni podaci sakupljeni su na sobnoj temperaturi koristeći Philips PW 1710 difraktometar. Kao upadno zračenje korišćena je CuK_α radijacija talasne dužine $\lambda=0,154178$ nm, u opsegu od 3 do 50° i sa širinom koraka 0.02°.

2.2 Elektrohemijska merenja

Uzorci gline su naneti na površinu elektrode od staklastog ugljenika (GCE) pomoću Nafiona. Uzorci su dispergovani u 5 mas.% rastvoru Nafiona u smeši izopropil alkohola i vode. Kap suspenzije 20 gL^{-1} (10 μL) je postavljena na površinu disk elektrode od staklastog ugljenika prečnika 3 mm. Nakon isparavanja rastvarača na površini GCE ostao je tanak uniformni film. GCE sa prevlakom od gline je označena na isti način kao i uzorci korišćenih glina. Čista elektroda od staklastog ugljenika je označena kao

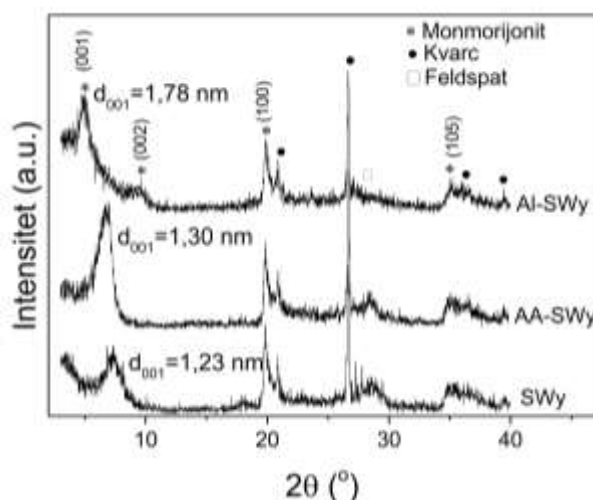
GCE, a ako je imala prevlaku samo od Nafiona kao GCE-Naf.

Elektrohemijska merenja su izvršena u standardnoj, tro-elektrodnoj ćeliji, gde je radna elektroda bila elektroda od staklastog ugljenika, čista ili sa monmorijonitom na površini. Srebro/srebro hloridna elektroda u 3 M KCl je korišćena kao referentna elektroda, dok je kontra elektroda bila platinska elektroda. Noseći elektrolit je bio 0,1 M fosfatni pufer (pH=7) ili 0,1 M NaCl (nepodešenog pH). Merenja su izvršena pomoću uređaja Autolab PGSTAT302 N, Metrohm-Autolab BV, Netherlands.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

3.1 Rendgenska difrakciona analiza

Rendgenskom difrakcionom analizom (slika 1) potvrđeno je prisustvo monmorijonita, kao glavnog glinenog minerala, u svim ispitivanim uzorcima. Uočeno je prisustvo kvarca i feldspata. Primenjene modifikacije su dovele do promene 001 bazalne refleksije. Vrednost d_{001} se povećala od vrednosti 1,23 nm, koliko je iznosila za polazni uzorak, na 1,30 nm za kiselo aktivirani uzorak i 1,78 nm za pilareni uzorak. Modifikovane gline su izgubile svojstvo bubrenja.

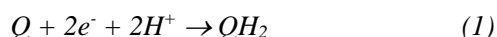


Slika 1 - Rendgenogrami polazne gline (Swy), kiselo aktivirane gline (AA-SWy) i pilarene gline (Al-Swy)

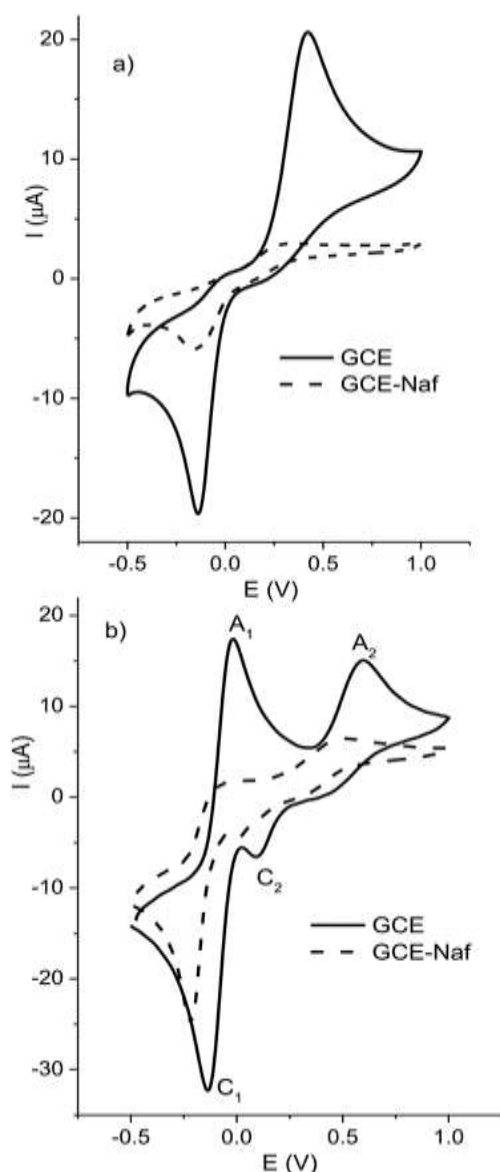
3.2 Elektrohemijsko ponašanje GCE, čiste i modifikovane Nafionom

Elektrohemijsko ponašanje hinhidrona u puferovanom i nepuferovanom rastvoru je prvo ispitano na čistoj GCE i Nafionom pokrivenoj GCE (slika 2). Nakon svakog eksperimenta elektroda je detaljno očišćena kako bi se površina elektrode oslobodila od adsorbovanih vrsta. Ovaj korak je neophodan jer hinhidron ostaje adsorbovan na ugljeničnim površinama [11].

Na ciklovoltamogramu čiste GCE u 0,1 M rastvoru fosfatnog pufera (pH = 7) koji je sadržao 1 mM hinhidron (slika 2a) uočava se par pikova koji potiče od oksido-redukcije hinon/hidrohinon redoks para kroz proces u kome dolazi do razmene 2 elektrona i 2 protona, tzv. $2e^- + 2H^+$ proces:



gde je Q hinon, a QH_2 hidrohinon. Redoks potencijal ovog procesa zavisi of pH tako što sa porastom vrednosti pH rastvora redoks potencijal se pomera ka nižim vrednostima [12]. Rastojanje između anodnog i katodnog pika (ΔE_p) iznosi 0,56 V, što ukazuje da je reakcija kvazireverzibilna.



Slika 2 - Ciklovoltamogrami čiste GCE i Nafionom modifikovane GCE u a) 0,1 M fosfatnom puferu pH=7 i b) 0,1 M NaCl rastvoru pH=5,5. Korišćena je brzina polarizacije od 50 mVs^{-1}

Prisustvo Nafiona na površini GC elektrode doводи do promene oblika ciklovoltamograma. Anodni pik je gotovo potpuno odsutan na ciklovoltamogramu GCE-Naf, dok je katodni pik značajno smanjen.

Ovaj efekat ukazuje da je reakcija redukcije benzohinona povoljnija na GCE-Naf od reakcije oksidacije hidrohinona, što može biti posledica sposobnosti benzokinona da se akumulira na hidrofobnim regijama Nafiona [13]. Sličan efekat Nafiona na struje pikova hidrohinona i paeonola je i ranije uočen [14].

Na ciklovoltamogramu čiste GCE u nepuferovanom rastvoru uočavaju se dva para pikova (slika 2b), što je u skladu sa literaturnim podacima [15]. Par pikova na višim potencijalima se može opisati jednačinom (1).

Par pikova na nižim potencijalima odgovara $2e^-$ redukciji benzohinona u hinonski dianjon [16]. Hinonski dianjon u rastvoru postoji kao smeša dianjona Q^{2-} , protonovanog anjona QH^- i hidrohinona QH_2 ukoliko je $[H^+] < [Q]$ [17].

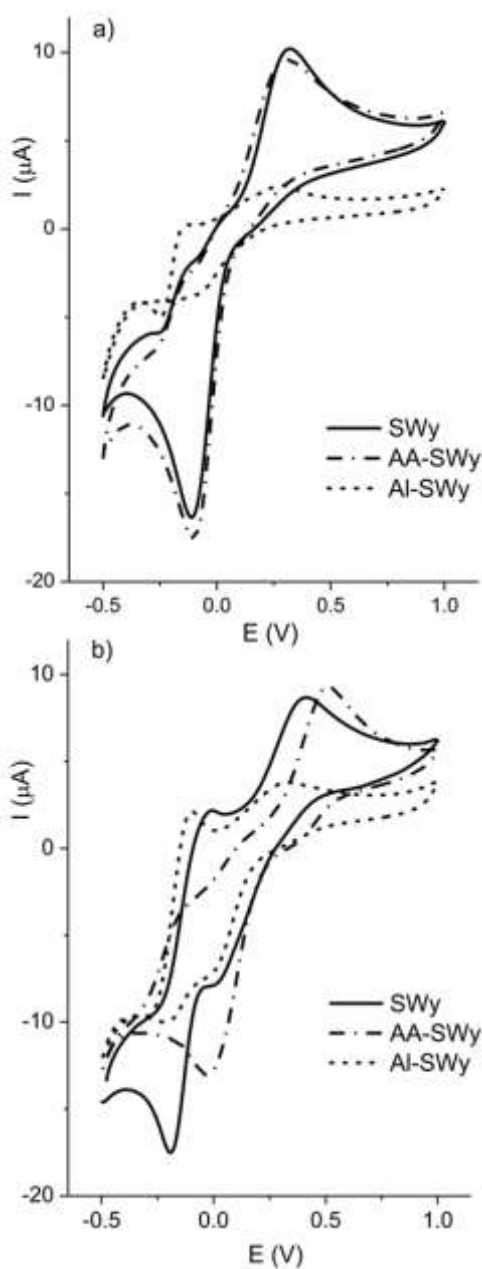
3.3 Elektrohemijsko ponašanje GCE prekrivene modifikovanim glinama

U nastavku istraživanja je ispitano ponašanje hinhidrona na GCE pokrivenoj različito modifikovanim monmorijonitom. Ciklovoltamogrami polazne gline (SWy) i kiselo aktivirane gline (AA-SWy) zabeleženi u 0,1 M fosfatnom puferu sa 1 mM hinhidrona (slika 3a) pokazuju očekivani par pikova. ΔE_p je manji nego kod čiste GCE i iznosi 0,43 V, što je pokazatelj da prisustvo glina na površini elektrode ima povoljan uticaj na kinetiku Q/QH_2 reakcije.

Ciklovoltamogram pilarene gline (Al-SWy), osim što pokazuje značajno manju struju pikova, ima dodatni anodni pik na nešto nižim potencijalima.

Zak i Kuvana (Zak i Kuwana) [18] su uočili da prisustvo alumine na površini elektrode može delovati kao katalizator za oksidativne procese kod kojih gubitak protona prati proces prenosa elektrona. Pretpostavili su da se katalitički efekat alumine može objasniti na osnovu njenih kiselo-baznih svojstava. Kompton (Compton) sa saradnicima [19] je takođe uočio prividno katalitičko dejstvo alumine na površini elektrode u redoks procesu katehola.

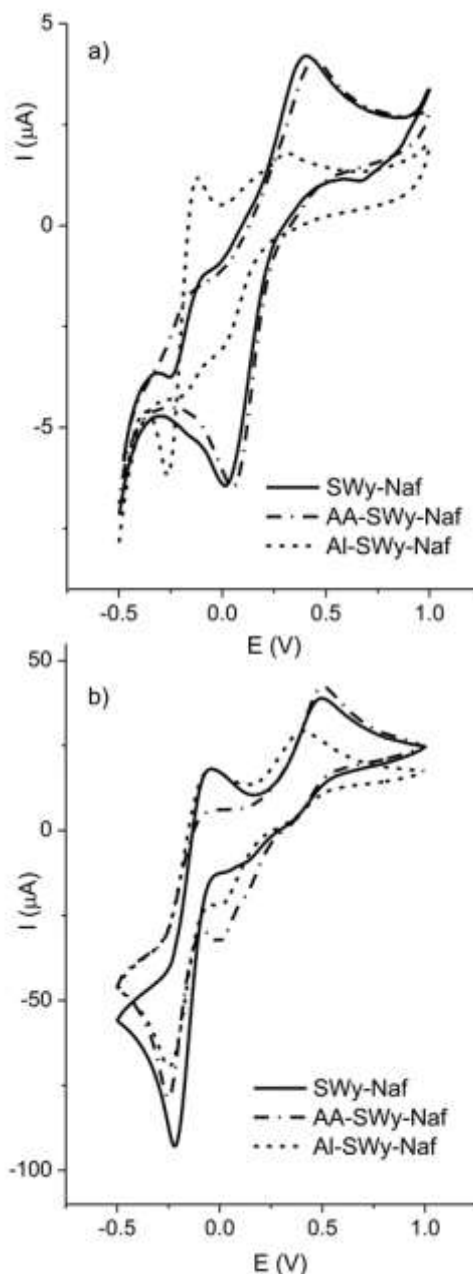
Efekat je pripisan prisustvu proton akceptorske oksidne grupe na površini alumine, koja ubrzava prenos elektrona koji je praćen prenosom protona (tzv. PCET reakcije - Proton-Coupled Electron Transfer). Na ciklovoltamogramima SWy i Al-SWy u 0,1 M NaCl se mogu uočiti dva para pikova (slika 3b), koji se očekuju u nepuferovanim rastvorima. Ciklovoltamogram kiselo aktivirane gline (AA-SWy) i u nepuferovanom rastvoru pokazuje samo jedan par pikova.



Slika 3 - Ciklovoltamogrami GCE prekrivene modificiranim glinama u a) 0,1 M fosfatnom puferu pH = 7 i b) 0,1 M NaCl rastvoru pH = 5,5. Korišćena je brzina polarizacije od 50 mVs^{-1}

Elektrohemijsko ponašanje Q/QH₂ redoks para u nepuferovanim rastvorima zavisi od odnosa koncentracija [H⁺] i hinhidrona. Na ciklovoltamogramu će biti prisutan samo jedan par pikova sve dok je koncentracija [H⁺] dovoljno visoka. Drugi par pikova na ciklovoltamogramu će se pojaviti kada koncentracija prisutnih protona nije dovoljna da redukuje Q do QH₂ [20]. Na osnovu ciklovoltamograma može se zaključiti da je kiselo aktivirana glina sadržala dovoljno protona koji su omogućili redukciju Q do QH₂ i stoga je vidljiv samo jedan par pikova.

Kako bismo dalje testirali uticaj relativne koncentracije protona u samim uzorcima na elektrohemijsko ponašanje hinhidrona, ispitano je ponašanje GCE prekrivene glinama u 0,1 M NaCl rastvorima koji su sadržali pet puta manju (0,2 mM) i pet puta veću (5,0 mM) koncentraciju hinhidrona nego u prethodnom testu (slika 4).



Slika 4 - Ciklovoltamogrami GCE prekrivene modificiranim glinama u 0,1 M NaCl rastvoru pH = 5,5 koji je sadržao a) 0,2 mM i b) 5 mM hidrohina. Korišćena je brzina polarizacije od 50 mVs^{-1}

Ciklovoltamogrami SWy i AA-SWy su u rastvoru koji je sadržao 0,2 mM hinhidrona pokazali samo

jedan par pikova, dok je ciklovoltamogram Al-SWy elektrode imao isti oblik kao i u 1 mM rastvoru hinhidrona. Manja koncentracija hinhidrona u rastvoru je zahtevala manju koncentraciju protona za redukciju hinona na površini elektrode. U rastvoru koji je sadržao 5 mM hinhidrona, sve elektrode su dale ciklovoltamogram sa dva para pikova, što ukazuje da je koncentracija hinhidrona bila veća od koncentracije protona čak i u AA-SWy uzorku.

Na osnovu rezultata može se zaključiti da koncentracija protona dostupnih za redukciju Q u QH₂ u uzorcima opada po sledećem redosledu: AA-SWy > SWy > Al-SWy.

4. ZAKLJUČAK

Glina bogata monmorijonitom iz depozita Vajoming (SWy) je modifikovana procesom kisele aktivacije (AA-SWy) i procesom pilarenja sa aluminijum polioksido katjonom (Al-SWy). Rendgenskom difrakcionom analizom je potvrđena uspešnost procesa modifikacije.

Elektrohemijska svojstva glina su ispitana u fosfatnom puferu i u nepuferovanom NaCl rastvoru koji su sadržali hinhidron. Ustanovljeno je da odgovor elektroda zavisi od relativnog odnosa hinhidrona u rastvoru i protona prisutnih u uzorcima gline.

5. ZAHVALNICA

Sredstva za realizaciju istraživanja obezbedilo je Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (ugovor br. 451-03-68/2021-14/200026).

LITERATURA

- [1] Ghosh P. K, Bard A. J. Clay-modified electrodes, *Journal of American Chemical Society*, Vol. 105, pp. 5691-5693, 1983.
- [2] Fitch A. Clay-modified electrodes: A Review, *Clays and Clay Minerals*, Vol. 38, pp. 391-400, 1990.
- [3] An N, Zhou CH, Zhuang XY, Tong DS, Yu WH. Immobilization of enzymes on clay minerals for biocatalysts and biosensors, *Applied Clay Science*, Vol. 114, pp. 283-296, 2015.
- [4] [Adams JM, McCabe RW. Clay minerals as catalysts, in: Bergaya F, Theng BKG, Lagaly G (Eds.), *Handbook of Clay Science, Developments in Clay Science*, Ch. 10.2, Elsevier, Amsterdam, 2006.
- [5] Komadel P, Madejová J. Acid activation of clay minerals, in: Bergaya F, Theng BKG, Lagaly G (Eds.), *Handbook of Clay Science, Developments in Clay Science*, Ch. 7.1, Elsevier, Amsterdam, pp. 263-288, 2006.
- [6] Ravindra Reddy C, Bhat YS, Nagendrappa G, Jai Prakash B.S. Brønsted and Lewis acidity of modified montmorillonite clay catalysts determined by FT-IR spectroscopy, *Catalysis Today*, Vol. 141, pp. 157-160, 2009.
- [7] Falaras P, Lezou F, Pomonis P, Ladavos A. Al-pillared acid-activated montmorillonite modified electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 486, pp. 156-165, 2000.
- [8] Falaras P, Lezou F, Electrochemical behavior of acid activated montmorillonite modified Electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 455, pp. 169-179, 1998.
- [9] Kiryushov V. N, Aleksandrova T. P, Skvortsova L. I, Vais A. A. Correlation of the Electrochemical Reversibility and Resolution of the Anode and Cathode Peaks of the Electrode Processes of Hydroquinone and Metol on Graphite and Platinum, *Journal of Analytical Chemistry*, Vol. 66, pp. 201-206, 2011.
- [10] The Clay Minerals Society, Physical and Chemical Data of Source Clays [citirano 24.12.2021]. Dostupno na: http://www.clays.org/sourceclays_data/
- [11] [Gomathi H, Rao GP. Chemical and electrochemical modification of the glassy carbon surface with quinydrone *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 190, pp. 85-94, 1985.
- [12] Kolthoff IM, Orlemann EF. The Use of the Dropping Mercury Electrode as an Indicator Electrode in Poorly Poised Systems, *Journal of American Chemical Society*, Vol. 63, pp. 664-667, 1941.
- [13] Muramatsu H, Ye X, Ataka T. Micro-rheology changes of Nafion films with electrochemical mass-transport in hydroquinone solutions and in situ measurement using a quartz crystal analyzer, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 347, pp. 247-255, 1993.
- [14] Yang S, Qu L, Yang R, Li J, Yu L. Modified glassy carbon electrode with Nafion/MWNTs as a sensitive voltammetric sensor for the determination of paeonol in pharmaceutical and biological samples *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 40, pp. 1371-1378, 2010.
- [15] Rafiee M, Nematollahi D. Voltammetry of electroinactive species using quinone/hydroquinone redox: a known redox system viewed in a new perspective, *Electroanalysis*, Vol. 19, pp. 1382-1386, 2007.
- [16] Tang Y, Wu Y, Wang Z. Spectroelectrochemistry for electroreduction of p-benzoquinone in unbuffered aqueous solution, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 148, pp. E133-E138, 2001.

- [17]Quan M, Sanchez D, Wasyliw MF, Smith DK. Voltammetry of Quinones in Unbuffered Aqueous Solution: Reassessing the Roles of Proton Transfer and Hydrogen Bonding in the Aqueous Electrochemistry of Quinones, *Journal of American Chemical Society*, Vol. 129, pp. 12847-12856, 2007.
- [18]Zak J, Kuwana T. Electrooxidative Catalysis Using Dispersed Alumina on Glassy Carbon Surfaces. *Journal of American Chemical Society*, Vol. 104, pp. 5514-5515, 1982.
- [19]Lin Q, Li Q, Batchelor-McAuley C, Compton RG. Two-Electron, Two-Proton Oxidation of Catechol: Kinetics and Apparent Catalysis, *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 119, pp. 1489-1495, 2015.
- [20]Bailey S. I, Ritchie M. A cyclic voltammetric study of the aqueous electrochemistry of some quinones, *Electrochimica Acta*, Vol. 30, pp. 3-12, 1985

SUMMARY

THE INFLUENCE OF CLAY MODIFICATION ON ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF QUINHYDRONE

Montmorillonite originated from Wyoming was modified by acid activation and aluminum pillaring process. The samples of clay obtained in this manner, as well as starting clay, were applied at the surface of a glassy carbon electrode by the means of Nafion. The activity of these electrodes was investigated on the redox couple quinone/hydroquinone (Q/QH₂) in buffered and unbuffered solutions. The type of clay modification influenced the activity of the electrodes and the mechanism of the redox reaction.

Key Words: *montmorillonite; clay modifikation; modified electrode; quinhydrone*