

UNIVERZITET U BEOGRADU  
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

**Tihana M. Mudrinić**

**UTICAJ INTERAKCIJE GVOŽĐA I NIKLA NA  
ELEKTROHEMIJSKO PONAŠANJE ELEKTRODA  
NA BAZI BENTONITA MODIFIKOVANIH  
KISELINOM I POLIHIDROKSI KATJONIMA**

-doktorska disertacija-

Beograd, 2016.

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

**Tihana M. Mudrinić**

**THE INFLUENCE OF THE INTERACTION  
BETWEEN IRON AND NICKEL ON  
ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF  
ELECTRODES BASED ON BENTONITES MODIFIED  
WITH ACIDS AND POLYHYDROXY CATIONS**

-Doctoral Dissertation-

Belgrade, 2016.

## **Mentori**

---

Prof. dr Nikola Vukelić, redovni profesor  
Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

---

Dr Aleksandra Milutinović-Nikolić, naučni savetnik  
Univerzitet u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju

## **Članovi komisije**

---

Prof. dr Nikola Cvjetičanin, redovni profesor  
Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

Datum odbrane: \_\_\_\_\_

*Ova doktorska disertacija urađena je u Centru za katalizu i hemijsko inženjerstvo Instituta za hemiju tehnologiju i metalurgiju Univerziteta u Beogradu u sklopu projekta Ministarstva za prosvetu nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije III 45001 uz veliku podršku rukovodioca ovog projekta dr Dušana Jovanovića.*

*Takođe bih želela da se zahvalim i projektu Ministarstva za prosvetu nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije 172026 na kojem sam započela svoje doktorske studije i rukovodiocu ovog projekta dr Vukomanu Jokanoviću koji je razumeo i odobrio da ovu doktorsku disertaciju uradim u sklopu projekta III 45001.*

*Zahvaljujem se svom mentoru Prof. dr Nikoli Vukeliću na ukazanom poverenju i velikoj pomoći, korisnim savetima i predlozima tokom izrade ove doktorske disertacije.*

*Posebnu zahvalnost dugujem svojoj mentorki dr Aleksandri Milutinović-Nikolić koja je rukovodila ovom disertacijom od koncepta do kraja, bez čije pomoći, znanja i stalne podrške ovaj rad ne bi bio moguć. Veliko hvala na poverenju, strpljenju, prenetom znanju, stručnim i prijateljskim razgovorima, neprocenjivoj pomoći tokom izrade i pisanja ove disertacije i volji da se odrekne sopstvenog vremena kako bi ova doktorska disertacija bila realizovana.*

*Veliku zahvalnost upućujem dr Zorici Mojović koja je aktivno učestvovala u osmišljavanju teme i izradi ovog rada. Veliko hvala na stručnom usmeravanju prilikom eksperimentalnog rada i tumačenju rezultata iz oblasti elektrohemije.*

*Takođe veoma sam zahvalna dr Predragu Bankoviću na stručnom usmeravanju i tumačenju rezultata teksuralnih svojstava kao i na velikoj pomoći u ekperimentalnom radu prilikom sinteze pilarenih glina. Posebno bih htela da se zahvalim na spremnosti i želji da u svakom trenutku pomogne. Veliko hvala na ukazanom interesovanju za ovaj rad, kao i prijatnoj saradnji i svakoj pomoći.*

*Takođe bih htela da se zahvalim i prof dr Nikoli Cvjetićaninu, na uloženom strpljenju i trudu i značajnom doprinosu kao članu komisije za ocenu i odbranu ove doktorske disertacije.*

*Veliku zahvalnost dugujem prof dr Ljiljani Kolar-Anić na ukazanom poverenju i korisnim savetima u toku mojih doktorskih studija.*

*Dr Mariji Žunić zahvaljujem na velikoj pomoći u toku eksperimentalnog rada kao i na podršci i savetima koje mi je dala.*

*Želela bih da se zahvalim nekolicini kolega koji su obogatili ovaj rad značajnim rezultatima. U tom smislu zahvaljujem se doc. dr Bojani Nedić Vasiljević sa Fakulteta za fizičku hemiju u Beogradu za snimanje XRP difraktograma, dr Biljani Dojčinović iz Centra za hemiju za ICP analize, dr Davoru Lončareviću iz Centra za katalizu i hemijsko inženjerstvo za snimanje IC spektara, doc. dr Milošu Mojoviću sa Fakulteta za fizičku hemiju u Beogradu za snimanje EPR spektara. Posebno želim da se zahvalim dr Maji Pagnacco na velikoj prijateljskoj i stručnoj pomoći u svim fazama ovog rada kao i na ogromnom strpljenju i podršci.*

*Koristim priliku da se zahvalim svojim kolegicama iz Centra za katalizu i hemijsko inženjerstvo dr Ani Ivanović-Šašić i dr Nataši Jović-Jovičić na svakodnevnoj prijateljskoj podršci i korisnim stručnim sugestijama. Takođe, veliku zahvalnost dugujem i mojim kolegama iz Instituta Vinča dr Dejanu Miličeviću, dr Maji Mičić i dr Božani Čolović na ogromnom strpljenju i velikoj podršci.*

*Takođe veliko hvala na podršci i razumevanju svim mojim prijateljima.*

*Najveću zahvalnost dugujem svojoj porodici na nepresušnom izvoru strpljenja i podrške kojoj je i ova doktorska disertacija posvećena.*

*Tihana Mudrinić*

## Uticaj interakcije gvožđa i nikla na elektrohemijsko ponašanje elektroda na bazi bentonita modificovanih kiselinom i polihidroksi katjonima

### Rezime

Proces elektrooksidacije organskih zagađujućih supstanci se intenzivno ispituje kao jedan od alternativnih načina njihove detekcije i degradacije. Jedan od glavnih problema koji se javljaju tokom elektrooksidacije fenola je formiranje izolacionog polimernog filma zbog koga se elektrode veoma brzo deaktiviraju. Trenutno se u ovoj oblasti, kao istraživački cilj, postavlja dobijanje elektrodnog materijala koji bi u procesu elektrooksidacije fenola istovremeno ispoljio visoku aktivnost i stabilnost.

Predmet rada ove doktorske disertacije je usmeren na modifikaciju smektitom bogate, bentonitne gline, iz do sada manje ispitanog domaćeg ležišta Mečji Do (polazni uzorka), u smislu dobijanja Fe i Fe,Ni-modificovanih bentonita koji su nakon karakterizacije ispitivani kao elektrodni materijali u reakciji elektrooksidacije fenola.

Sintetisane su tri grupe materijala. Prva grupa materijala dobijena je tretiranjem uzorka bentonita rastvorima HCl različitih koncentracija pri čemu su ostali uslovi bili isti. Druga grupa materijala je dobijena tretiranjem odabranog kiselotretiranog uzorka solima nikla (nikl(II) nitrata i nikl(II) acetalacetona) nakon čega je sledio termički tretman. Treća grupa materijala je dobijana procesom pilarenja polihidroksi katjonima aluminijuma, gvožđa i nikla različitih molarnih odnosa.

Elektrode na bazi dobijenih materijala dobijene su nanošenjem tankog sloja svakog pojedinačnog uzorka na površinu elektrode od staklastog ugljenika (GC).

Cilj rada je bio postizanje što veće stabilnosti GC elektroda u reakciji elektrooksidacije fenola korišćenjem ispitivanih modificovanih bentonita.

Polazni i modificovani uzorci su karakterisani različitim fizičko-hemijskim metodama (hemijska, rendgenostruktorna, infracrvena, termička i teksturalna analiza i EPR spektroskopija). Metoda ciklične voltometrije je korišćena za ispitivanja uticaja modifikacije bentonita na elektrohemijsko ponašanje elektroda na bazi modificovanih bentonita.

Pokazano je da su u polaznom bentonitu (MD) prisutni smektiti kao dominantne faze, sa odnosom monmorijonita prema bajdelitu 3:2, dok su kristobalit, feldspat, kvarc i kalcit prateći minerali.

Kod kiselotretiranih uzoraka ( $MD_A$ ) smektitna faza ima manji stepen kristaliničnosti u poređenju sa MD, ali struktura smektita ostaje očuvana. Elektrohemijska merenja u osnovnom elektrolitu (0,10 M  $H_2SO_4$ ), su pokazala da se dobijaju veće struje pikova koje odgovaraju  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  oksidaciono-redukcionom procesu na elektodi od staklastog ugljenika modifikovanoj različitim  $MD_A$  (GC- $MD_A$ ) u poređenju sa GC elektrodom modifikovanom MD (GC-MD). Ispitivanja su potvrdila da se izborom parametara kisele modifikacije mogu naći optimalni uslovi pri kojima se povećava dostupnost gvožđa prisutnog u smektitu i na taj način poboljšaju elektrohemijske performanse elektroda modifikovanih bentonitom.

Iako su XRD i EPR rezultati potvrdili prisustvo nikla u kiselotretiranim uzorcima modifikovanim solima nikla, na ciklovoltamogramima, snimljenim na elektrodama modifikovanim ovim materijalima u osnovnom elektrolitu, nisu uočeni dodatni pikovi koji bi ukazivali na redoks aktivnost prisutnog nikla u bilo kojoj formi. Međutim, prisustvo nikla je s jedne strane dovelo do opadanja struje  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  oksidaciono-redukcionog procesa, ali je sa druge strane smanjilo razliku potencijala anodnog i katodnog pika  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  oksidaciono-redukcionog procesa.

Rezultati XRD analize zajedno sa rezultatima dobijenim teksturalnom analizom su pokazali da je pilarenje bilo uspešno. Na ciklovoltamogramima elektroda modifikovanih pilarenim bentonitima snimljenim u 0,10 M  $H_2SO_4$  nije uočen dodatni pik koji bi poticao od redoks aktivnosti gvožđa prisutnog u strukturi pilara. Međutim, utvrđeno je da je kod elektroda modifikovanih pilarenim uzorcima odnos količine naelektrisanja proteklog u anodnom i katodnom smeru ( $q_c/q_a$ )  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  oksidaciono-redukcionog procesa veći od 100 %, za razliku od elektroda modifikovanih kiselotretiranim uzorcima kod kojih je ovaj odnos manji od 80 %. Za ovakvo ponašanje modifikovanih elektroda dato je objašnjenje i predložen mehanizam.

GC elektroda modifikovana nanošenjem filma dobijenog dispergovanjem svakog pojedinačnog uzorka u rastvoru Nafiona<sup>®</sup> se veoma brzo deaktivirala u reakciji elektrooksidacije fenola (0,10 M  $H_2SO_4$  + 0,01 M fenol). Stoga je GC elektroda ispitana u formi kompozitnih elektroda, tako što je površina elektrode modifikovana filmom koji je sadržavao Nafion<sup>®</sup>, ugljenično crno i ispitivane bentonite. Ustanovljeno je da kompozitne elektrode imaju bolje elektrohemijske performanse u reakciji

elektrooksidacije fenola od svakog od ovih materijala kada se pojedinačno koristi za modifikaciju elektrode.

Kompozitne elektrode na bazi MD<sub>A</sub> su pokazale veću aktivnost za reakciju elektrooksidacije fenola u poređenju sa kompozitnom elektrodom na bazi MD. Dodavanje nikla u MD<sub>A</sub> je značajno poboljšalo stabilnost kompozitnih elektroda u smislu manje deaktivacije elektrode usled stvaranja izolacionog polimernog filma na površini elektrode. Najbolju stabilnost su pokazale kompozitne elektrode na bazi Fe,Ni pilarenih bentonita kod kojih su gvožđe i nikel zajedno uvedeni u strukturu smektita u obliku pilara. Opadanje struje pika oksidacije fenola na kompozitnim elektrodama na bazi Fe,Ni pilarenih bentonita, nakon deset ciklusa, nije prelazilo 10%. Ovo opadanje je beznačajno u poređenju sa opadanjem struje na kompozitnoj elektrodi na bazi MD (77,4%), ali i u poređenju sa opadanjem struja na najstabilnijoj kompozitnoj elektrodi na bazi kiselotretiranog bentonita modifikovanog niklom (22,7%). Takođe je pokazano da se na stabilnost kompozitne elektrode na bazi pilarenih bentonita dodatno može uticati variranjem odnosa Fe/Ni u materijalu.

**Ključne reči:** bentonit, modifikacije bentonita, pilarenje, interakcija gvožđe nikel, bentonitom modifikovane elektrode, elektrooksidacija fenola, stabilnost elektroda.

**Naučna oblast:** Fizička hemija

**Uža naučna oblast:** Fizička hemija životne sredine i Fizička hemija materijala

**UDK broj:** 544



## **The influence of the interaction between iron and nickel on electrochemical behavior of electrodes based on bentonites modified with acids and polyhydroxy cations**

### **Abstract**

The process of the electro-oxidation of organic pollutants has been intensively examined as one of the alternative methods of their detection and degradation. One of the major problems that occur during the electro-oxidation of phenol is the formation of insulating polymer film which causes rapid deactivation of electrode. Currently, the main goal in this research area is the obtention of electrode materials which would show simultaneously high activity and stability.

The subject of this doctoral dissertation is focused on the modification of bentonite – clay rich in smectite – from the Mečji Do domestic, heretofore seldom investigated deposit (starting sample). The modifications that had been performed resulted in Fe and Fe,Ni-modified bentonite materials, subsequently characterized and tested as electrode material in the reaction of the electro-oxidation of phenol.

Three groups of materials were synthesized in this work. The first group was obtained by treating bentonite samples with HCl solutions of different concentrations, while other treatment conditions were the same. The second group of materials was obtained by the treatment of a selected acid treated bentonite with different nickel salts (nickel (II) nitrate and nickel (II) acetylacetonate) followed by thermal treatment. The third group of materials was obtained by the pillaring of bentonite using aluminum, iron and nickel polyhydroxy cations in various molar ratios.

Electrodes based on the synthesized materials were obtained by coating a glassy carbon (GC) electrode with thin layer of each of the synthesized samples.

The aim of this dissertation was to achieve higher stability of the GC electrode in the reaction of electro-oxidation of phenol using the investigated modified bentonites.

The starting and modified bentonite samples were characterized using different physical-chemical methods (chemical, X-ray diffraction, infrared, thermal and textural analysis, as well as EPR spectroscopy). The influence of the modification of bentonite on the electrochemical behavior of the corresponding modified electrode was examined using cyclic voltammetry.

It was shown that the starting bentonite (MD) consisted of smectite, as the dominant phase, with the montmorillonite to beidellite ratio of 3:2, while cristobalite, quartz, feldspar and calcite were associated minerals.

Smectite phase present in the acid treated bentonites ( $MD_A$ ) had lower degree of crystallinity in comparison with that of MD, but the structure of smectite was preserved. Electrochemical tests in supporting electrolyte (0.10 M  $H_2SO_4$ ) showed that the intensity of the  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  oxidation-reduction process-related current peaks obtained on the glassy carbon (GC) electrodes modified with different  $MD_A$  (GC- $MD_A$ ) was higher than the current obtained for the GC electrode modified with MD (GC-MD). The investigations confirmed that, by adjusting acid modification parameters, it was possible to reach the optimal ones that enabled the accessibility of iron within smectite to be facilitated, thus improving the electrochemical performance of the bentonite modified electrode.

The XRD and EPR results confirmed the presence of nickel in the acid treated samples modified with nickel salts. However, in cyclic voltammograms recorded in supporting electrolyte at the electrode modified with these materials, there were no additional peaks that might indicate the redox activity of nickel present in any form.

However, the presence of nickel resulted in decreased current response of the  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  oxidation-reduction process. On the other hand, it decreased potential difference between anodic and cathodic peak of  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  oxidation-reduction process.

The results of XRD analysis along with the results of textural analysis confirmed successful pillaring. There were no additional peaks in cyclic voltammograms recorded on the electrode modified with pillared bentonites in 0.10 M  $H_2SO_4$  that might originate from the redox activity of iron present in pillar structure. However, for the electrode modified with pillared samples was found that the cathodic to anodic charge ratio ( $q_c/q_a$ ) was greater than 100%, while for the electrode modified with acid treated samples, this ratio was below 80%. The explanation for such behavior of the modified electrodes was given, and adequate mechanism was proposed.

The GC electrodes coated with films containing each sample (one per electrode) dispersed in Nafion® solution were rapidly deactivated in the reaction of electro-oxidation of phenol (0.10 M  $H_2SO_4$ +0.01 M phenol). Therefore, the GC electrodes were tested in the form of composite electrode. The composite electrodes were obtained

by the modification of electrode surface with films that contained Nafion®, Carbon Black and synthesized bentonites. It was determined that the composite electrodes exhibited better electrochemical performance in the reaction of the electro-oxidation of phenol than the electrodes modified with each of these material used separately for electrode modification.

The composite electrodes based on MD<sub>A</sub> showed higher activity in the reaction of the electro-oxidation of phenol in comparison with the composite electrode based on MD. The presence of nickel in the MD<sub>A</sub> sample significantly improved the stability of the composite electrode based on these materials reflected in less expressed deactivation as the consequence of the formation of insulating polymer film on the surface of the electrode. The composite electrodes based on the Fe,Ni pillared bentonite showed the highest stability. In these electrodes iron and nickel were simultaneously incorporated into smectite in the form of pillars. The decrease of the current of the peak related to phenol oxidation, after ten cycles on the Fe,Ni pillared bentonite based composite electrode, was lower than 10 %. The obtained decrease was insignificant in comparison with the current decrease on the composite electrode based on MD (77,4%). Besides, Fe,Ni pillared bentonite based composite electrode was superior in comparison with the most stable composite electrode based on the acid-treated nickel modified bentonite where current decrease after ten cycles was 22,7%. It was also shown that the Fe/Ni ratio in the Fe,Ni pillared bentonite based composite electrode affected the stability of the electrodes.

**Keywords:** Bentonite, Modified bentonite, Pillaring, Nickel-iron interaction, Bentonite modified electrode, Phenol electro-oxidation, Electrode stability

**Scientific field:** Physical chemistry

**Scientific Subfield:** Physical chemistry of environment and Physical chemistry of materials

**UDC number:** 544

<b>SADRŽAJ</b>	<b>str.</b>
REZIME .....	i
ABSTRACT .....	iv
UVOD .....	1
1. TEORIJSKI DEO .....	5
1.1. ELEKTRODE MODIFIKOVANE BENTONITOM .....	5
1.1.1. Struktura smektita .....	5
1.1.2. Svojstva smektita .....	7
1.1.3. Modifikacija bentonita .....	9
1.1.3.1. Tretiranje bentonita neorganskim kiselinama .....	10
1.1.3.2. Formiranje metalnih klastera na bentonitima .....	12
1.1.3.3. Pilarenje bentonita polihidroksi katjonima .....	14
1.1.4. Mehanizam transfera naelektrisanja kroz elektrode modifikovane bentonitima .....	17
1.1.5. Redoks aktivnost smektita .....	24
1.2. ELEKTROOKSIDACIJA FENOLA .....	27
1.2.1. Reakcioni putevi oksidacije fenola .....	27
1.2.2. Mehanizmi elektrooksidacije organskih jedinjenja na površini elektroda .....	30
1.2.3. Oksidacija fenola na elektrodama modifikovanim glinama .....	35
2. EKSPERIMENTALNI DEO .....	37
2.1. MATERIJALI .....	37
2.2. MODIFIKACIJA BENTONITA .....	38
2.2.1. Bentonit tretiran kiselinom .....	39
2.2.2. Modifikacija kiselotretiranog bentonita niklom .....	39
2.2.2.1. Jonska izmena niklom .....	39
2.2.2.2. Impregnacija/termalna degradacija niklom .....	40
2.2.3. Pilarenje bentonita .....	40
2.3. METODE KARAKTERIZACIJE .....	42
2.3.1. Rendgenostruktorna analiza .....	42
2.3.1.1. Identifikacija glinenih minerala .....	43
2.3.2. Hemijska analiza .....	44
2.3.3. Određivanje kapaciteta katjonske izmene .....	44
2.3.4. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom .....	45
2.3.5. Termogravimetrijska analiza .....	45
2.3.6. Elektronska paramagnetna rezonancija .....	45
2.3.7. Niskotemperaturna fiziozorcija azota .....	46
2.3.8. Elektrohemijaska karakterizacija .....	47
2.3.8.1. Priprema elektroda .....	47
2.3.8.2. Elektrohemijaska merenja .....	47
2.4. ELEKTROHEMIJSKA ISPITIVANJA U KISELOM RASTVORU FENOLA .....	48
3. REZULTATI I DISKUSIJA .....	49
3.1. KARAKTERIZACIJA POLAZNOG MATERIJALA .....	49
3.1.1. Rendgenostruktorna analiza .....	49
3.1.2. Hemijska analiza .....	52
3.1.3. Kapacitet katjonske izmene .....	53
3.1.4. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom .....	54
3.1.5. Termijska analiza .....	57
3.1.6. Elektronska paramagnetna rezonancija .....	58
3.1.7. Niskotemperaturna fiziozorcija azota .....	59
3.2. BENTONITI TRETIRANI KISELINOM – KARAKTERIZACIJA .....	61
3.2.1. Rendgenostruktorna analiza .....	61
3.2.2. Hemijska analiza .....	63
3.2.3. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom .....	64
3.2.4. Elektronska paramagnetna rezonantna spektroskopija .....	66
3.2.5. Niskotemperaturna fiziozorcija azota .....	69
3.2.6. Elektrohemijasko ponašanje elektroda modifikovanih kiselotretiranim uzorcima .....	71
3.3. BENTONITI TRETIRANI KISELINOM SA DODATKOM NIKLA - KARAKTERIZACIJA .....	77

---

3.3.1. Rendgenostruktorna analiza.....	77
3.3.2. Elektronska paramagnetna rezonantna spektroskopija .....	79
3.3.3. Niskotemperaturna fisisorpcija azota .....	81
3.3.4. Elektrohemijsko ponašanje elektroda modifikovanih kiselotretiranim bentonitima modifikovanim niklom .....	83
3.4. ELEKTROHEMIJSKO PONAŠANJE ODABRANIH MODIFIKOVANIH ELEKTRODA U KISELOM RASTVORU FENOLA .....	88
3.4.1. Uticaj dodatka Nafiona .....	88
3.4.2. Uticaj dodatka ugljeničnog crnog .....	90
3.4.3. Elektrohemijsko ponašanje odabranih kompozitnih elektroda u kiselom rastvoru fenola	92
3.5. PILARENI BENTONITI – KARAKTERIZACIJA .....	97
3.5.1. Rendgenostruktorna analiza.....	97
3.5.2. Hemijska analiza.....	99
3.5.3. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom.....	101
3.5.4. Elektronska paramagnetna rezonantna spektroskopija .....	102
3.5.5. Niskotemperaturna fisisorpcija azota .....	105
3.5.6. Elektrohemijsko ponašanje elektroda modifikovanih pilarenim bentonitima.....	107
3.6. Elektrohemijsko ponašanje kompozitnih elektroda na bazi pilarenih bentonita u kiselom rastvoru fenola.....	110
ZAKLJUČAK .....	118
REFERENCE.....	123

Prilog – JCPDS kartice identifikovanih faza

## Uvod

Fizička hemija materijala i fizička hemija zaštite životne sredine se prepliću u okviru ove doktorske disertacije. Obe ove oblasti su u žiži interesovanja naučne zajednice XXI veka. Razvoj društva je definisan razvojem materijala, a sinteza i karakterizacija materijala omogućavaju razvoj drugih naučnih disciplina. S druge strane, rešavanje problema očuvanja i obezbeđivanja pijaćih voda definisanog kvaliteta je imperativ daljeg opstanka čovečanstva.

Otpadne vode hemijskih, farmaceutskih, naftnih i poljoprivrednih industrija često sadrže aromatična organska jedinjenja koja su veoma otporna na prirodnu degradaciju zbog čega se lako transportuju na velike udaljenosti i dolazi do njihove bioakumulacije. Mnoga aromatična organska jedinjenja su kancerogena, teratogena i mutagena, pa kontaminacija površinskih i podzemnih voda ovim supstancama predstavlja svetski problem [1].

Zbog toga većina država uvodi i sprovodi zakonske regulative koje regulišu određene pojedinosti vezane za zaštitu voda od zagađivanja, što ima za posledicu ubrzan razvoj metoda za detoksikaciju i kontrolu kvaliteta voda.

Biološki tretman otpadnih voda koje sadrže organska jedinjenja je svakako najjeftiniji proces. Međutim, neka organska jedinjenja su otporna na biološki tretman. Stoga se fizičko-hemijske metode (filtracija, koagulacija, adsorpcija i flokulacija), hemijske metode (korišćenje hlora, ozona, vodonik-peroksida, oksidacija vlažnim vazduhom) i napredni oksidacioni procesi (Fentonova reakcija, ozon+UV zračenje, fotohemija) uglavnom koriste za tretman industrijskih otpadnih voda. Međutim, svaka od ovih metoda ima neke nedostatke kao što su nepotpuno uklanjanje zagađivača, proizvodnja velike količine toksičnog mulja i drugih otpadnih proizvoda koji zahtevaju dalje odlaganje i visoki troškovi [2].

Takođe su razvijene različite metode za detekciju aromatičnih organskih jedinjenja kao što su spektrofotometrija, gasna hromatografija i tečna hromatografija visokih performansi [3-5]. Ove tehnike zahtevaju skupu instrumentaciju, a neke od njih zahtevaju i pripremu uzorka koja uključuje ekstrakciju i/ili adsorpciju i dugo trajaju.

U poslednjih nekoliko godina u svetu [6-10] je započeto izučavanje procesa elektrooksidacije organskih zagađujućih supstanci, kao jednog od alternativnih načina

za njihovu detekciju i/ili degradaciju. Korišćenje elektrohemijskih tehnika za određivanje organskih zagađujućih supstanci je posebno interesantno zbog niza prednosti kao što su brz odgovor, jednostavnost postupka, mogućnost korišćenja u zamućenim rastvorima i niska cena instrumentacije.

Zbog toga su istraživanja u ovoj disertaciji usmerena na iznalaženje odgovarajućeg elektrodnog materijala koji bi mogao da se koristi za elektrooksidaciju fenola. Fenol je izabran kao model organske zagađujuće supstance, jer fenol pripada grupi prioritentih zagađujućih supstanci [11] čiji je mehanizam oksidacije dobro poznat [12-15].

Literaturni podaci pokazuju da priroda elektrodnog materijala značajno utiče na selektivnost i efikasnost elektrohemijskog procesa oksidacije organskih jedinjenja [2,7,9]. Jedan od glavnih problema koji se javlja u toku elektrooksidacije fenola jeste formiranje izolacionog polimernog filma na površini elektrode. Ovako stvoreni film sprečava transfer elektrona između fenola i elektronskog provodnika i na taj način sprečava dalju oksidaciju [7].

Savremeni trend istraživanja u oblastima elektrokatalize i elektroanalize je usmeren ka dobijanju novih elektrodnih materijala. Modifikacija površina konvencionalnih elektroda, nanošenjem specifičnih vrsta, važan je proces kojim se dobijaju materijali koji imaju drugačije fizičke, hemijske, elektrohemijske, optičke, električne i transportne osobine u odnosu na nemodifikovane elektrode [16]. Posebnu klasu ovih elektroda čine elektrode modifikovane glinom [17-22]. Hemijska i termička stabilnost, niska cena, dobro definisana slojevita struktura i mogućnost lake modifikacije čini ove materijale pogodnim materijalima za izradu elektrodnih materijala. Od slojevitih silikata, koji se pretežno koriste pri dizajniranju elektrodnog materijala, najčešće se koriste minerali iz grupe smektita [17-21].

Gline mogu posredno i neposredno učestvovati u elektrodnim procesima [17,23-26]. U prvom slučaju glina može biti iskorišćena kao matrica za koncentrovanje elektroaktivnih vrsta u blizini površine elektrode [18] ili kao nosač metala ili metalnih oksida u vidu visokodispergovanih čestica [24]. U drugom slučaju, prelazni metali, kao što je gvožđe, izomorfno ugrađeni u strukturu smektita, mogu učestvovati u reakcijama razmene elektrona (akceptor/donor elektrona) [25] ili mogu biti iskorišćeni za generisanje hidroksilnog radikala, kao što se dešava u elektro-Fentonovoj reakciji [6].

Prisustvo gvožđa u strukturi smektita čini smektite potencijalnim elektrokatalizatorima [25] i sensorima [27] u reakcijama oksidoredukcije. Nažalost, gvožđe unutar smektitne strukture ne pokazuje elektroaktivnost kakva se očekuje. Jedan od razloga smanjene elektroaktivnosti može biti u tome što je elektroaktivno gvožđe smešteno unutar električno izolacione strukture i na taj način je teško dostupno [25].

Modifikacijom ili sintezom glina moguće je da se dobiju specijalizovani funkcionalni materijali željenih svojstava. Ovako dobijeni materijali mogu se koristiti za modifikovanje elektroda s ciljem dobijanja poboljšanih elektrohemijskih parametara takvih elektroda. Za modifikaciju elektroda mogu se koristiti modifikovani prirodni glineni minerali [28-33] kao i sintetičke gline [34,35].

Predmet rada ove doktorske disertacije je usmeren na ispitivanje elektroda modifikovanih uzorcima bentonita, koji su prethodno modifikovani na različite načine, u reakciji elektrooksidacije fenola. Kao polazni materijal u ovoj doktorskoj disertaciji korišćena je smektitom bogata bentonita glina iz domaćeg ležišta Mečji Do. Modifikacija je vršena različitim metodama: kiseli tretaman, jonska izmena, impregnacija/termalna degradacija i pilarenje u smislu dobijanja Fe i Fe, Ni-modifikovanih bentonita, koji u literaturi nisu do sada ispitani u reakciji elektrooksidacije fenola. Ovako dobijenim materijalima modifikovana je elektroda od staklastog ugljenika. Uticaj modifikacije na elektrohemijsko ponašanje elektroda modifikovanih Fe i Fe, Ni-modifikovanim bentonitima ispitivan je u kiseljoj sredini. U drugoj fazi rada su dobijene elektrode ispitane u reakciji elektrooksidacije fenola.

Poznato je da modifikacija bentonita kiselinom u određenom vremenskom periodu na povišenoj temperaturi dovodi do niza promena u strukturi smektita [36]. Stoga je prvi cilj ove doktorske disertacije bio usmeren na pronalaženju optimalnih uslova modifikacije bentonita kiselinom pri kojima se može povećati dostupnost gvožđa u okviru aktivnih centara bez značajnog narušavanja njegove strukture, kako bi se poboljšale elektrohemijske performanse elektroda modifikovanih bentonitima.

Drugi cilj bio je usmeren na ispitivanje uticaja nikla u interakciji sa gvožđem na elektrohemijsko ponašanje elektroda modifikovanih bentonitima. Literaturni podaci [34] pokazuju da elektrode modifikovane sintetičkim smektitima, koji sadrže i gvožđe i nikl, ispoljavaju bolje elektrohemijske performanse od elektroda modifikovanih sintetičkim smektitima, koji sadrže ili samo gvožđe ili samo nikl, dok elektrode modifikovane



prirodnim bentonitima sa dodatim niklom nisu ispitivane. U okviru ove doktorske disertacije ispitan je uticaj dodatog nikla u interakciji sa gvoždem na elektrohemijsko ponašanje elektroda na bazi prirodnih modifikovanih bentonita.

Treći cilj ove doktorske disertacije bio je usmeren na pronalaženje odgovarajuće metode ugradnje nikla u bentonitnu matricu koja bi omogućila da elektroda modifikovana ovim materijalima ispolji najbolje elektrohemijske performanse u reakciji elektrooksidacije fenola. S jedne strane ispitan je uticaj različitih načina ugradnje nestrukturnog nikla i njegove interakcije sa gvoždem prisutnim u smektitnoj strukturi, a s druge strane ispitan je uticaj istovremene ugradnje gvožđa i nikla u smektitnu strukturu.

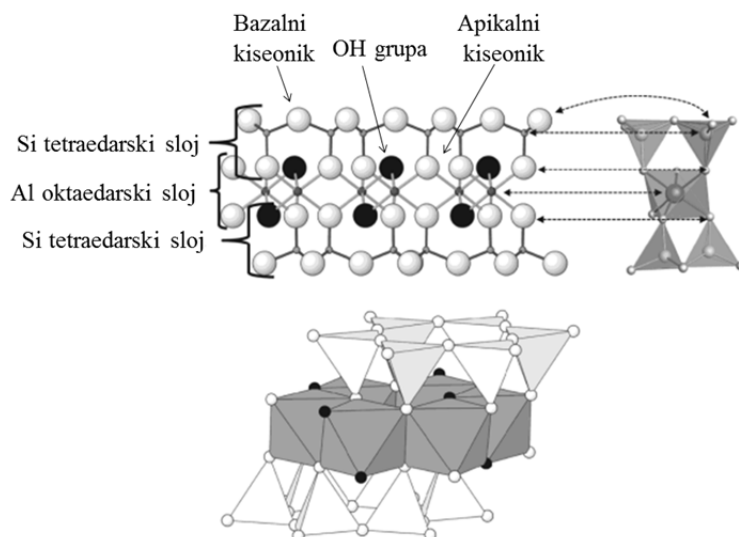
# 1. Teorijski deo

## 1.1. Elektrode modifikovane bentonitom

Konvencionalne elektrode modifikuju se na različite načine s ciljem dobijanja poboljšanih svojstava u odnosu na nemodifikovane elektrode. Elektrode modifikovane glinom dobijaju se nanošenjem tankog sloja gline na površinu čvrste elektrode ili formiranjem ugljeničnih pasta koje sadrže gline [20]. Najčešće korišćene gline su bentoniti. Bentoniti su prirodne gline koje imaju visok sadržaj glinenih minerala iz grupe smektita. Pored smektita bentoniti sadrže i druge prateće minerale kao što su kvarc, feldspat, kristobalit, kalcit i mnogi drugi minerali. Međutim, bentoniti se za modifikaciju površina elektroda koriste pre svega zbog smektitne faze prisutne u bentonitu. Stoga je za razumevanje elektrohemijskog ponašanja elektroda modifikovanih bentonitima kao i za prepoznavanje mogućih primena ovih elektroda neophodno je poznavati strukturu i svojstva smektita.

### 1.1.1. Struktura smektita

Smektiti su glineni minerali koji pripadaju 2:1 filosilikatima, što znači da su izgrađeni od dva tetraedarska sloja između kojih se nalazi jedan oktaedarski sloj (TOT struktura) [23]. TOT struktura predstavlja osnovnu strukturnu jedinicu smektita i naziva se lamela, slika 1.1.



**Slika 1.1.** Osnovna strukturna jedinica smektita [37].

Tetraedar se sastoji od katjona (najčešće  $\text{Si}^{4+}$ ) koji je koordinisan sa četiri atoma kiseonika koji se nalaze se u rogljevima tetraedra. Tri atoma kiseonika su bazalna, a jedan se u anglosaksonskoj literaturi naziva *apical* (apikalni – onaj koji se uzdiže iznad bazalne ravni). Tetraedri su međusobno povezani preko tri bazalna kiseonika gradeći šestočlane prstenove u jednoj ravni. Svi apikalni kiseonici, koji su smešteni u četvrtom roglju tetraedra, usmereni su u istom pravcu i normalni su na osnovice tetraedara. Preko ovih kiseonika vrši se povezivanje tetraedara i oktaedara [38].

Svaki oktaedar se sastoji od katjona (najčešće  $\text{Al}^{3+}$ ) koji je koordinisan sa šest atoma kiseonika (ili hidroksilnih grupa). Oktaedri u oktaedarskom sloju međusobno su povezani preko svojih ivica. Postoje dve vrste oktaedarskih slojeva: dioktaedarski i trioktaedarski [23]. Kod trioktaedarskih smektita su svi oktaedri u oktaedarskom sloju popunjeni katjonima, dok je kod dioktaedarskih smektita katjonima popunjeno dve trećine oktaedara u oktaedarskom sloju. Popunjenost oktaedara zavisi od valence katjona koji se nalaze u oktaedrima. Ako se u oktaedarskom sloju pretežno nalaze dvovalentni katjoni, kako bi se postigla elektroneutralnost, svaki oktaedar mora biti popunjen dvovalentnom katjonom. Ako se u oktaedarskom sloju pretežno nalaze trovalentni katjoni onda se elektroneutralnost postiže popunjavanjem dve trećine oktaedara .

Ravan koja spaja oktaedarski i tetraedarski sloj se sastoji od apikalnog kiseonika koji je zajednički za tetraedarski i oktaedarski sloj i OH grupa koje potiču od oktaedarskog sloja i nisu zajedničke za oktaedarski i tetraedarski sloj, a nalaze se na mestu ortogonalne projekcije centra šestočlanog prstena koje grade tetraedri [38].

Ukupno naelektrisanje slojeva smektita nije jednako nuli već se javlja višak negativnog naelektrisanja. Ovo negativno naelektrisanje je posledica izomorfne supstitucije i prekinutih veza na ivicama lamela oktaedarskih i tetraedarskih slojeva [39]. U prirodnim smektitima dolazi do izomorfne supstitucije silicijuma u tetraedrima i aluminijuma u oktaedrima elementima kao što su Mg, Fe, Li, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn [38]. Najčešće, u tetraedarskom sloju dolazi do izomorfne supstitucije katjona  $\text{Si}^{4+}$  katjonima  $\text{Al}^{3+}$ , a u oktaedarskom sloju dolazi do izomorfne supstitucije katjona  $\text{Al}^{3+}$  katjonima  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  i  $\text{Fe}^{2+}$ . S obzirom na to da se izomorfna supstitucija većim delom vrši katjonima niže valence u poređenju sa valencom katjona koje zamenjuje, u strukturi smektita se stvara permanentno negativno naelektrisanje koji je nezavisno od pH okoline.

S druge strane, naelektrisanje koje potiče sa ivica lamela usled prekinutih veza nije stalno već zavisi od pH sredine i veličine čestica. U zavisnosti od pH vrednosti, OH grupe koje se nalaze na ivicama lamela vezanih za metalne jone ( $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ), mogu biti protonovane ili deprotonovane i stoga ivice mogu biti pozitivno i negativno naelektrisane. Što su čestice smektita manje to je veća ivična površina (na ivicama se nalazi više OH grupa) što znači da je doprinos naelektrisanja, koje potiče sa ivica, ukupnom naelektrisanju smektita znatnije [39].

### 1.1.2. Svojstva smektita

Svojstva smektita posledica su njegove kristalne strukture. Kao što je detaljno objašnjeno u poglavlju 1.1.1, TOT slojevi smektita poseduju višak negativnog naelektrisanja zbog toga što dolazi do izomorfne supstitucije katjona  $\text{Al}^{3+}$  i  $\text{Si}^{4+}$  katjonima niže valence. Višak negativnog naelektrisanja se izražava po jediničnoj formuli tj. polovini jedinične ćelije\* ( $\xi$ ) i određuje jačinu i tip veze između TOT slojeva 2:1 filosilikata. Ukoliko je  $\xi$  jednako nuli, TOT slojevi se drže zajedno preko slabe Van der Valsove (Van der Walls) sile, dok su u slučaju kada je  $\xi$  veće od nule TOT slojevi povezani elektrostatički preko kompenzujućih katjona, koji se nalaze u međulamelarnom sloju [37]. Katjoni koji najčešće omogućavaju kompenzovanje ovog naelektrisanja su:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  i  $\text{K}^+$  [39].

Kod smektita, vrednost  $\xi$  se kreće u opsegu 0,2–0,6. Pri ovakvim vrednostima  $\xi$  veza između TOT slojeva smektita je relativno slaba. Sa druge strane, kompenzujući katjoni koji se nalaze u međulamelarnom sloju smektita imaju sposobnost vezivanja vode i drugih polarnih molekula, kao što su etilen-glikol i glicerol. Stoga u prisustvu vode dolazi do solvatacije ovih katjona, pri čemu u zavisnosti od vrste katjona, odnosno njihove energije hidratacije može nastati monosloj, dvosloj ili trosloj hidrata. Solvatacija katjona dovodi do povećanja rastojanja između TOT slojeva smektita. Ova pojava se naziva bubrenje i karakteristična je za smektit. Drugi 2:1 filosilikati ili ne poseduju negativno naelektrisanje te stoga ne poseduju ni kompenzujuće katjone zbog čega nemaju sposobnost bubrenja (kao što su pirofilit i talk), ili poseduju suviše veliko

---

\* Polovina jedinične ćelije strukture smektita zavisi od tipa oktaedarskog sloja. Ukoliko se radi o dioktaedarskom smektitu jedinična ćelija se sastoji od dva oktaedarska mesta i četiri tetraedarska mesta, dok se u slučaju trioktaedarskih smektita polovina jedinične ćelije sastoji od tri oktaedarska i četiri tetraedarska mesta.

naelektrisanje ( $\xi$  veći od 0,6) tako da su sile, koje elektrostatički preko kompenzujućih katjona, povezuju TOT slojeve jake pa sprečavaju ulazak vode u međulamelarni sloj i time onemogućavaju bubrenje minerala (kao što su vermikulit i liskun) [37,39]. 2:1 filossilikati koji ne poseduju sposobnost bubrenja nazivaju se još i „nebubreći“ minerali.

Solvatizovani katjoni koji se nalaze u međulamelarnom prostoru veoma lako podležu reakcijama jonske izmene. Sposobnost 2:1 filossilikata da vrši katjonsku izmenu određuje se veličinom koja se naziva kapacitet katjonske izmene (*eng. Cation exchange capacity, CEC*) i izražava se milimolovima izmenjivih katjona na 100 g osušene gline. Postojanje naelektrisanja na ivicama lamela takođe doprinosi ukupnoj vrednosti CEC-a [39]. Smektiti, zbog sposobnosti bubrenja, imaju značajan kapacitet katjonske izmene (CEC vrednost se kreće u intervalu 80–120 mmol/100 g gline) u poređenju sa „nebubrećim“ mineralima (npr. ilit kod kojeg se CEC vrednost kreće u intervalu 10–40 mmol/100 g gline [37]), s obzirom na to da solvatizovani katjoni lakše podležu katjonskoj izmeni od nesolvatizovanih katjona [37].

Važno svojstvo smektita je i kiselost njihove površine. Smektiti poseduju i Bronštedove (Brønsted) i Luisove (Lewis) kisele centre. Kiselost smektita potiče od specifičnih mesta na ivicama lamela nastalih usled prekinutih veza. Na dehidratisanom smektitu, Luisovi kiselici centri potiču od nepotpuno koordinisanih jona  $Al^{3+}$  ili  $Fe^{3+}$ , dok se na hidratisanom smektitu usled adsorpcije vlage na istim tim centrima stvaraju Bronštedovi kiselici centri [39,40]. Kiselost smektita, takođe može poticati i od molekula vode polarizovanih izmenjivim katjonima zbog toga što metalni joni privlače elektronski par kiseonika iz vode i na taj način slabe O-H vezu zbog čega dolazi do oslobađanja protona [40,41].

Lamele imaju tendenciju da se slažu u veće agregate. Lamele se prvo slažu u čestice (taktoide), a čestice dalje u agregate. Postoji tri načina slaganja lamela u čestice: (1) bazalna površina na bazalnu površinu (*eng. face-to-face*) (2) ivica na ivicu (*eng. edge-to-edge*) i (3) bazalna površina na ivicu (*eng. face-to-edge*) [23]. Različit način slaganja lamela, čestica i agregata, ima za posledicu stvaranje poroznog materijala koji sadrži pore različitih veličina i oblika [23].

Filosilikati se mogu klasifikovati prema svim navedenim [37] osobinama. U tabeli 1.1. data je klasifikacija minerala iz grupe smektita prema tipu oktaedarskog sloja,

položaju naelektrisanja kao i hemijskom sastavu oktaedarskog sloja, a date su i njihove idealne hemijske formule.

**Tabela 1.1.** Idealne hemijske formule glinenih minerala iz grupe smektita [39].

<b>Mineral</b>	<b>Tip oktaedarskog sloja</b>	<b>Položaj naelektrisanja</b>	<b>Idealna formula</b>
Monmorijonit	Dioktaedarski	Oktaedar	$M_x(Al_{2-x}Mg_x)Si_4O_{10}(OH)_2nH_2O$
Bajdelit	Dioktaedarski	Tetraedar	$M_x(Al_2)(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2nH_2O$
Nontronit	Dioktaedarski	Tetraedar	$M_x(Fe_2^{3+})(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2nH_2O$
Saponit	Trioktaedarski	Tetraedar	$M_x(Mg_3)(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2nH_2O$
Hektorit	Trioktaedarski	Oktaedar	$M_x(Mg_{3-x}Li_x)Si_4O_{10}(OH)_2nH_2O$

gde su:  $M_{izm.}$ - izmenjivi katjoni u međulamelarnom prostoru,  $M_{okt.}$ - katjoni u oktaedarskom sloju,  $M_{tetra.}$ - katjoni u tetraedarskom sloju.

Mogućnosti zamene kompenzujućih jona koji se nalaze u međulamelarnom sloju smektita drugim jonima daje skoro neogranične mogućnosti za modifikaciju svojstva smektita. Ovo je važno svojstvo jer se na veoma lak i brz način mogu dizajnirati materijali željenih svojstava. Ovo otvara nove mogućnosti da se od jeftinog materijala dobije veoma vredan i koristan materijal.

### 1.1.3. Modifikacija bentonita

Bentoniti kao materijali koji sadrže visoki sadržaj smektita mogu se lako modifikovati na različite načine u zavisnosti od kasnije primene modifikovanih bentonita. Modifikovani bentoniti su dobili prednost nad nemodifikovanim bentonitima, zbog raznovrsnih mogućnosti prilagođavanja njihovih svojstava za određenu primenu. Među najrasprostranjenije metode modifikacije spadaju: jonska izmena, impregnacija/termalna degradacija, kisela aktivacija, pilarenje i organomodifikacija [23,39].

### 1.1.3.1. *Tretiranje bentonita neorganskim kiselinama*

Postupak modifikacije bentonita neorganskim kiselinama, obično HCl ili H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, podrazumeva mešanje fino sprasenog uzorka bentonita u rastvoru kiseline na povišenoj temperaturi u definisanom vremenskom intervalu [23,36]. Modifikacija bentonita neorganskim kiselinama se u literaturi naziva kisela aktivacija i obično se vrši na temperaturama iznad 80 °C tokom najmanje 2h. Procesom kisele aktivacije modifikuju se fizičko-hemijska svojstva smektita kao što su struktura, hemijski sastav, kapacitet katjonske izmene, poroznost, kiselost površine, adsorpciona, katalitička i elektrokatalitička svojstva [28,29,42-46]. Kiseloaktivirane gline su do sada ispitane kao katalizatori [47], nosači katalizatora i sredstva za beljenje. Kiseloaktivirane gline su veoma malo ispitivane kao elektrodni materijali [28].

U ovom radu korišćeni su mnogo blaži uslovi od uobičajenih uslova kisele aktivacije (kraće vreme i niža temperatura aktivacije). Stoga, modifikacija neorganskim kiselinama koja je vršena u ovom radu nije nazvana „aktivacija“ već je nazvana „tretman“ kako bi se naglasilo da nije u pitanju prava kisela aktivacija koja se uobičajeno nalazi u literaturi.

U literaturi je poznato da kisela aktivacija bentonita utiče kako na smektit tako i na prateće minerale. Ukoliko su u uzorku bentonita prisutni lako rastvorni minerali (kao što je kalcit) doći će do njihovog uklanjanja dejstvom kiselina [46,48]. U interakciji kiselina sa smektitom, dolazi do izmene katjona u međulamelarnom prostoru H<sup>+</sup> jonima koji dalje prodiru u lamelarne slojeve smektita napadajući strukturne OH grupe [49]. Na ovaj način dolazi do narušavanja koordinacije oko oktaedarskih katjona, kao i Al<sup>3+</sup> iz tetraedarskih slojeva, što uzrokuje „otvaranje“ slojevite strukture i otpuštanja oktaedarskih i tetraedarskih katjona. Redosled otpuštanja oktaedarskih katjona je sledeći: Mg<sup>2+</sup> > Fe<sup>2+</sup> > Fe<sup>3+</sup> > Al<sup>3+</sup> [50]. Luka (Luca) i autori [51] su pokazali, da tokom kisele aktivacije nontronita, otpuštanje Fe<sup>3+</sup> jona iz oktaedarskih i tetraedarskih sloja dešava gotovo istovremeno. Tkač i autori [52] su našli da se otpuštanje Al<sup>3+</sup> jona iz tetraedarskih i oktaedarskih slojeva monmorijonita takođe dešava istovremeno. Takođe je nađeno da nakon kisele aktivacije monmorijonita i pirofilita (filosilikata kod koga je  $\xi$  jednako nuli) dolazi do procentualno većeg izluživanja Al<sup>3+</sup> iz strukture kod monmorijonita [53]. U literaturi [42,54] potvrđeno da brzina rastvaranja smektita raste sa povećanjem izomorfne supstitucije Al<sup>3+</sup> u oktaedarskom sloju jonima Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup> i

Mg<sup>2+</sup>, kao i da stepen bubrenja značajno utiče na brzinu rastvaranja slojevite strukture smektita. Minerali koji su izgubili svojstvo bubrenja ili ne spadaju u bubreće minerale sporije se rastvaraju u kiselinama u poređenju sa bubrećim mineralima [53]. Na osnovu ovih dokaza može se konstatovati da je manja brzina rastvaranja katjona u pirofilitu, u poređenju sa monmorijonitom, posledica manjeg sadržaja jona gvožđa i magnezijuma u oktaedrima kao i odsustvo svojstva bubrenja.

Narušavanje smektitne strukture se dešava postepeno uz povećanje specifične površine i formiranja, uglavnom, Bronštedovih kiselih centara [47,55,56].

Kao krajnji reakcioni proizvod kisele aktivacije smektita dobija se amorfna, parcijalno protonovana, silikatna faza [52]. Međutim, bilo da se kiselooaktivirani bentonit koristi u industrijske ili naučne svrhe, potpuno narušavanje slojevite strukture smektita nije poželjno [57].

Veliki broj radova ukazuje na to da fizičko-hemijska svojstva smektita zavise od reakcionih uslova kisele aktivacije kao što su: koncentracija i vrsta korišćene kiseline, temperatura na kojoj se vrši aktivacija, vreme kontakta smektita i kiseline kao i odnos njihovih količina [28,29,42-46]. Prilikom izbora parametara aktivacije, važno je znati tip i sastav smektita, s obzirom na to da oni značajno utiču na brzinu narušavanja slojevite strukture. Trioktaedarski smektiti se brže rastvaraju od dioktaedarskih smektita pri konstantnim parametrima kisele aktivacije [57]. Takođe veći sadržaj oktaedarskih katjona magnezijuma i gvožđa [48] povećava brzinu razgradnje smektita u kiselinama [54].

U ovom radu bentonitna glina je tretirana kiselinom u cilju povećanja dostupnosti gvožđa prisutnog u strukturi smektita. S obzirom na to da su uslovi ovog tretmana blaži nego što je slučaj kod kisele aktivacije, promene u strukturi materijala razmatranih u ovoj tezi su daleko manje, nego što je to opisano u ovom poglavlju. Takođe, uslovi kiselog tretmana koji su primenjeni u ovom radu, prema našim saznanjima, nisu u literaturi obrađivani.



### 1.1.3.2. Formiranje metalnih klastera na bentonitima

Pod imenom metalni klasteri podrazumevaju se grupe od dva ili više atoma istih ili različitih metala, raspoređenih na način koji odgovara hemijskim vezama u molekulu. Po ovoj „molekulske“ strukturi metalni klasteri se razlikuju od agregata, kristalita i manjih čestica metala na nosaču, koji nemaju molekularnu strukturu, i neuniformni su, ali se ponekad nazivaju klasterima [40].

Korišćenje metala u formi klastera ima izuzetnu važnost sa stanovišta katalize i elektrokatalize. Kada se određena zapremina ili masa „bulk“ metala podeli na manje delove povećava se relativna površina metala u odnosu na datu zapreminu. Na taj način korišćenje metala postaje efikasnije i isplativije. Ovo je posebno važno jer se u mnogim reakcijama koriste veoma skupi metalni katalizatori [58].

U katalizi se metali u formi klastera obično disperguju na čvrste porozne nosače kao što su  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , zeoliti i gline [40,58]. Amorfni porozni materijali ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ) se odlikuju nedostatkom uređenog rasporeda atoma i stoga se na tim materijalima formiraju metalni klasteri neuniformni po veličini i obliku. Problem neuniformnosti metalnih klastera moguće je prevazići korišćenjem materijala uređene strukture sa tačno definisanim dimenzijama pora kao što su zeoliti i gline [58].

Metalni klasteri se mogu na različite načine ugraditi u alumosilikatnu strukturu. Najneposredniji način ugradnje metalnih klastera u strukturu bentonita je proces jonske izmene [40,59,60]. Ovaj proces podrazumeva mešanje rastvora soli, koji sadrži katjon željenog metala i bentonita pri čemu se katjoni koji se nalaze u međulamelarnom prostoru smektita izmenjuju željenim katjonom metala. Kako bi se uneti katjon preveo u željeni oblik (metal u elementarnom stanju ili metalni oksid), koriste se različite metode. Najčešće su korišćene termička degradacija/dekompozicija unetih soli (uglavnom soli nitrata) [61] i poliol postupak [62]. Poliol postupkom se metalni joni redukuju različitim polihidroksilnim alkoholima, najčešće etilen glikolom i dietilen glikolom kao i njihovom smešom [61]. Mala (Malla) i autori [59] su uspešno sintetisali klastere bakra u međulamelarnom sloju smektiti *in situ* redukcijom bakar acetat hidroksi hidrata unetog procesom jonske izmene, pomoću etilen glikola na oko 195 °C u toku 2–6 h.

Kada se jonskom izmenom u alumosilikatnu strukturu ne može uneti potrebna količina metala često se vrši impregancija termodegradabilnim solima (kao što su

acetilacetonatne soli), a potom se vrši njihova degradacija na povišenoj temperaturi [31,63-65].

Pinavia (Pinnavia) i autori su u smektitne i pilarene gline ugrađivali klasterne metal-karbonilnih kompleksa [66,67]. Neki metalni karbonilni kompleksi su većih dimenzija od dimenzija ulaza u poru i ne mogu direktno ući u pore oblika bočice za mastilo (*eng. ink bottle*) [68,69] koje su karakteristične za neke alumosilikate. Zbog toga se u ovim slučajevima karbonilni kompleksi sintetisu *in situ*, tehnikom brod-u-boci (*eng. ship-in-bottle*), koja omogućava sintezu unutar pore [70].

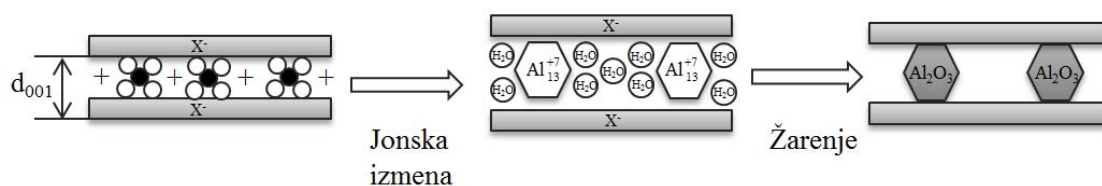
Uloga nosača je evoluirala od prvobitne ideje da je to inertna supstanca, koja treba da obezbedi dobre fizičke osobine katalizatora i omogući njegovo formiranje, do saznanja o višestrukome uticaju nosača na osobine katalizatora i na odigravanje katalitičke reakcije [40]. Poseban slučaj nosača katalizatora je kada nosač istovremeno predstavlja jednu od aktivnih komponenata, učestvujući sa svojim aktivnim centrima u katalisanju pojedinih stupnjeva reakcije. Takođe, dodatak male količine neke sekundarne komponente (ove supstance se obično nazivaju promotorima) mogu značajno doprineti aktivnosti, selektivnosti i stabilnosti katalizatora [40]. Pored toga u katalitičkom sistemu mogu postojati dva tipa interakcija: (i) interakcija između reaktanata i aktivnih centara na površini katalizatora i (ii) interakcija između komponenata katalizatora. Interakcije između komponenata katalizatora nisu direktno povezane sa katalitičkim dejstvom, ali mogu znatno da utiču na svojstva katalizatora [40].

U elektrokatalitičkim reakcijama na modifikovanim elektrodama takođe dolaze do izražaja navedene interakcije vezane za nosač katalizatora-elektrodu. Ksijang (Xiang) i Vijmur (Villemure) [34] su testirali elektrode modifikovane sintetičkim smektitima koje su sadržale ili gvožđe ili nikl ili njihovu kombinaciju. Našli su da elektroda koja sadrži i gvožđe i nikl, pokazuje bolje elektrokatalitičke performanse od elektroda koje sadrže ili samo gvožđe ili samo nikl. Iako nikl nije pokazao elektroaktivnost, u prisustvu nikla došlo je do višestrukog povećanja struje koja potiče od  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  oksidaciono-redukcionog procesa. Polazeći od ovih literaturnih podataka, koji se odnose na sintetičke smektite, jedan od ciljeva ove doktorske disertacije je bio da se ispita uticaj dodatog nikla na elektrohemijsko ponašanje elektroda modifikovanih bentonitima, odnosno da li nestrukturani nikl dodat u smektitnu strukturu koja sadrži gvožđe ima isti efekat. Očekivalo se da nestrukturani nikl u interakciji sa strukturnim gvožđem utiče na

elektrohemijsko ponašanje elektroda modifikovanih bentonitima. Zbog toga je nestrukturani nikel u kiselotretirane bentonite uveden na dva načina: procesom jonske izmene uz termičku degradaciju  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  i metodom impregnacija/termalna degradacija nikel(II) acetilacetonata ( $\text{Ni}(\text{acac})_2$ ).

### 1.1.3.3. Pilarenje bentonita polihidroksi katjonima

Reč pilar potiče od latinske/engleske reči za stub. Pilarenje je proces kojim se slojevito jedinjenje transformiše u termički stabilan mikro- i/ili mezoporozan materijal uz očuvanje slojevite strukture [71]. Postupak pilarenja polihidroksi katjonima se sastoji od tri koraka: (a) polimerizacije multivalentnih katjona (kao što su  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  i  $\text{Cr}^{3+}$ ) pri čemu nastaju polihidroksi katjoni (b) interkalacije ovih polihidroksi katjona u međulamelarni prostor smektita<sup>†</sup> i (c) žarenja na umereno povišenoj temperaturi [72] slika 1.2.



**Slika 1.2.** Shematski prikaz procesa pilarenja [73].

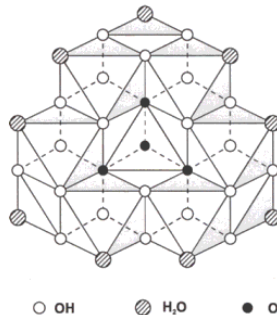
U literaturi je najviše proučavan proces pilarenja Al-polihidroksi katjonima i stoga se on uzima kao model za opisivanje procesa pilarenja kao i opisivanje svojstava pilarenih glina [74].

Al polihidroksi katjoni se najčešće dobijaju rastvaranjem soli aluminijuma u vodi uz postepenu neutralizaciju bazom (npr.  $\text{NaOH}$ ) [75]. U zavisnosti od pH rastvora Al se u vodi može naći u različitim formama [74]  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  (heksa-akva Al jon) i  $[\text{Al}(\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})_{6-x}]^{(3-x)+}$ . Ove vrste dalje podležu reakcijama kondenzacije u kojima dolazi do povezivanja metalnih centara [76,77] okso ( $\text{Al-O-Al}$ ) ili hidrokso ( $\text{Al-OH-Al}$ ) mostovima i stvarajući na taj način dimere  $[\text{Al}_2(\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})_{10-x}]^{(6-x)+}$  i oligomerne

<sup>†</sup> U međulamelarni sloj pored polihidroksi katjona mogu da se interkaliraju i organski joni (npr. alkilamonijum jon), metalni trihelati, organometalni kompleksi, klasteri metalnih katjona [75]. S obzirom na to da se u ovom radu pilarenje vrši polihidroksi katjonama aluminijuma, gvožđa i nikla, u ovom poglavlju posvećena je pažnja samo procesu pilarenja koji se vrši polihidroksi katjonima.

polihidroksi katjone  $[Al_{13}O_4(OH)_{24+x}(H_2O)_{12-x}]^{(7-x)+}$  – takozvani Kegin (Keggin) jon – kao i polimerne  $Al_{poli}$  forme [76].

Struktura Kegin jona je prikazana na slici 1.3.

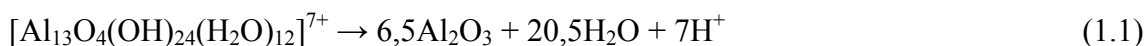


**Slika 1.3.** Struktura Kegin jona [74].

Kegin jon se sastoji od centralnog tetraedarski koordinisanog  $Al^{3+}$  jona vezanog za 4 atoma kiseonika,  $AlO_4$ . Svaki od ovih atoma kiseonika je povezan i sa po tri  $AlO(OH)_4(H_2O)$  oktaedra, koji su spojeni preko svojih ivica [74].

Interkalacija ovih polihidroksi katjona u međulamelarni prostor smektita se zasniva na jonskoj izmeni solvatizovanih kompenzujućih katjona koji se nalaze u međulamelarnom prostoru.

Žarenjem interkaliranih polihidroksi katjona dolazi do transformacije metastabilnih polihidroksi katjona, u termički i hemijski stabilne oksidne strukture u obliku stubića-pilara prema sledećoj reakciji [74]:



Protoni nastali u toku žarenja, migriraju u oktaedarske slojeve smektita, neutrališući prisutno negativno naelektrisanje. Na ovaj način dolazi do opadanja vrednosti CEC-a i povećava se hidrofobnost smektita [29].

Kako su polihidroksi katjoni voluminozni, njihova ugradnja u međulamelarni sloj dovodi do razdvajanja i povećanja rastojanja između TOT slojeva, dok u isto vreme slojevi smektita sprečavaju aglomeraciju pilara tokom kalcinacije, održavajući njihovu disperznost. Na ovaj način, sintetisani pilari u međulamelarnom sloju generišu dvodimenzionalu mrežu pora pri čemu dolazi do povećanja specifične površine [72,75].

Smektitni pilareni Al-polihidroksi katjonima poseduju veći broj kako Bronštedovih tako i Luisovih kiselih centara u poređenju sa polaznim smektitom. Stoga, pilarene gline pored kiselih centara koji potiču od strukture smektita, poseduju i kisele centre koje potiču od samih pilara. Bronštedovi kiselici centri potiču od zaostalih OH grupa na pilarima, dok Luisovi potiču od nepotpuno koordinisanog aluminijuma na površini pilara [78].

Zbog prisustva nove porozne strukture molekulskih dimenzija i interkalacije novih kiselih centara, pilarene gline najveću primenu nalaze u katalizi kiselo-baznih reakcija kao što su reakcija krekinga, alkilacije i disproporcionisanja [79]. Aktivni centri pilarene gline su dostupni samo onim molekulima čije su dimenzije manje ili približno jednake dimenzijama pora. Selektivnost po veličini molekula može se ispoljiti u odnosu na reaktante, intermedijere ili produkte [79].

Poroznost pilarenih glina zavisi od broja i veličine pilara. Broj i veličina pilara se može kontrolisati pažljivim odabirom različitih eksperimentalnih parametara koji se odnose na pripremu rastvora polihidroksi katjona: kao što su koncentracija metalnog jona (M), stepen hidrolize (izražena kao odnos  $\text{OH}^-/\text{M}$ ), metod pripreme, temperatura na kojoj se priprema rastvor, temperatura starenja rastvora, odabir tipa gline koja se podvrgava procesu pilarenja (gustina naelektrisanja, veličina čestica, priroda oktaedarskog sloja) [75,80] i odabir količine metala po gramu gline [81].

U cilju poboljšanja termičkih, katalitičkih i adsorpcionih karakteristika pilarenih glina, u literaturi je prikazano pilarenje mešovitim polihidroksi katjonima koji pored aluminijuma sadrže dva ili više katjona kao što su Zr, Ca, Cr, Fe, Cu, Mo, Ru, La i Si [23].

Gline pilarene prelaznim metalima, posebno sa Fe i/ili Cu, pokazale su se kao perspektivni katalizatori za uklanjanje organskih zagađujućih supstanci iz vode putem katalitičke oksidacije u prisustvu vodonik peroksida [82-84] i putem elektrohemijske oksidacije [30,31,85]. Ugradnjom prelaznih metala u strukturu pilara u velikoj meri sprečava se njihovo izluživanje [86] što je veoma značajno sa katalitičkog stanovišta (hemijski stabilan heterogeni katalizator) i stanovišta zaštite životne sredine (u smislu eventualnog sekundarnog zagađenja).

Sa druge strane, uvođenje drugog metala u pilarenu glinu može se takođe postići jonskom izmenom ili metodom impregnacija/termalna degradacija [31,73] kako je to objašnjeno u poglavlju 1.1.3.2.

Na osnovu svega iznetog može da se uoči da pilarenje predstavlja uspešan i fleksibilan način dizajniranja materijala željenih svojstava. Pažljivim odabirom eksperimentalnih uslova pilarenja, tipa polihidroksi katjona i tipa gline mogu se dobiti čvrsti materijali (i) sa veoma velikom specifičnom površinom, (ii) širokim spektrom različitih strukturnih, hemijskih i katalitičkih svojstava, i (iii) kontrolisanom unutrašnjom strukturom sa reaktivnim centrima izabranim tako da odgovaraju određenim primenama ili obezbeđuju odgovarajuće strukture neophodne za željene hemijske ili fizičke procese [75].

U ovom radu izvršeno je pilarenje bentonita mešovitim Al, Fe, Ni polihidroksi katjonima s ciljem dobijanja strukturnog nikla i gvožđa za koje se očekivalo da će u međusobnoj interakciji ispoljiti poboljšana elektrokatalitička svojstva kada se koriste kao elektrodni materijali.

#### ***1.1.4. Mehanizam transfera naelektrisanja kroz elektrode modifikovane bentonitima***

Mogućnost modifikovanja površina elektroda glinama, bogatih smektitnom fazom, prvi put je prepoznato od strane Goša (Ghosh) i Barda (Bard) 1983. godine [87]. Hemijska i termička stabilnost, niska cena, dobro definisana slojevita struktura, velika specifična površina, veliki kapacitet katjonske izmene i sposobnost adsorpcije kao i mogućnost lake modifikacije čini bentonite izuzetno pogodnim materijalima za izradu elektrodnih materijala.

Iako prirodne gline imaju veoma lošu elektronsku provodljivosti (npr. elektronska provodljivosti Mg-monmorijonita na sobnoj temperaturi i 70% vlažnosti iznosi samo  $10^{-7}$  ( $\Omega \text{ cm}^{-1}$ ) [17] mnoge elektroaktivne vrste  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}$   $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  [88-90]  $\text{ML}_3^{2+}$  (M=Fe, Ru, Os i L=bpy=2,2'-bipiridin),  $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ ,  $\text{MV}^{2+}$  (1,1'-dimetil-4,4'-bipridinijum-metil-viologen) [88,91,92] na elektrodama modifikovanim prirodnim glinama daju veći strujni signal u poređenju sa strujnim signalom dobijenim na nemodifikovanim elektrodama.

Zbog posedovanja velike specifične površine i kapaciteta katjonske izmene, gline mogu da akumuliraju ispitivani analit iz razblaženih rastvora blizu površine elektrode

pre nego što se izvrši njihova elektrohemijaska detekcija i na taj način mogu da povećaju osetljivost elektrode. Akumulacija analita se može odigravati unutar međulamelnog sloja smektita kao i na ivicama oktaedarskih i tetraedarskih slojeva, usled postojanja prekinutih veza koje u zavisnosti od pH mogu da akumuliraju pozitivne i/ili negativne jone [18]. Kako bi se elektroaktivna vrsta, koja se nalazi u elektronskoj neprovodnoj matrici, mogla detektovati, elektroaktivna vrsta mora prvo da difunduje iz neprovodne matrice i dođe do površine elektrode [18,22]. Efikasnost ovog procesa može se ostvariti poboljšanjem teksturalnih svojstava materijala. Povećanjem specifične površine se obezbeđuje dostupnost adsorpcionih mesta, a otvorenom i povezanom poroznom strukturom se obezbeđuje brz transport mase [18,22]. Veličina pora i otvorenost strukture može se kontrolisati različitom pripremom elektroda modifikovanih glinama i njenim predtretmanom [26,87-90,93] kao i različitim modifikacijama gline kao što su kisela aktivacija [28,29] i proces pilarenja [26,29,92,93].

Kvantitativne studije, koje su podrazumevale određivanje koncentracije elektroaktivnih vrsta (kao što je na pr.  $ML_3^{2+}$ ) koje učestvuju u redoks reakciji i ukupne koncentracije ispitivanih vrsta adsorbovanih na površini gline, su ukazale da samo 15–30 % od ukupne količine elektroaktivnih vrsta prisutnih u filmu gline deponovanom na elektrodi učestvuje u redoks reakcijama, a da većina adsorbovanih metalnih kompleksa nije uključena u proces transporta naelektrisanja [26,88]. Ruzdinski i Bard [26] su korelisali izračunatu frakciju elektroaktivnih vrsta koje učestvuju u redoks reakciji (15–30%) sa frakcijom spoljašnje specifične površine u odnosu na ukupnu specifičnu površinu gline (13–14%), ukazujući da prvenstveno elektroaktivne vrste adsorbovane na spoljašnjoj površini gline doprinose transportu naelektrisanja kroz elektrode modifikovane glinama.

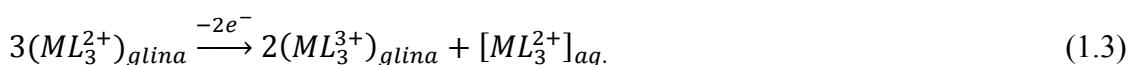
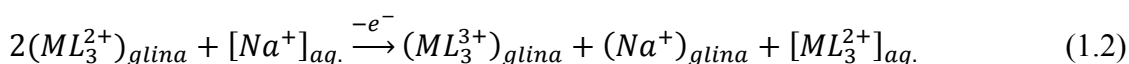
King i saradnici [91] su eksperimentalno dokazali da su vrste kao što su  $ML_3^{2+}$ ,  $Fe(phen)_3^{2+}$  i  $MV^{2+}$  katjoni, elektrostatički vezani za glinu u količini manjoj od vrednosti CEC-a gline, potpuno elektroneaktivne (elektroneaktivnost se uočava odsustvom odgovarajućeg strujnog pika). Međutim, kada su elektroaktivni katjoni prisutni u količini većoj od vrednosti CEC-a, elektroaktivne vrste doprinose pojavi odgovarajućeg strujnog pika na elektrodi.

Kako bi utvrdili koje elektroaktivne vrste, prisutne u glini, učestvuju u redoks procesu, autori su posmatrali ponašanje elektrode modifikovane glinom koja je

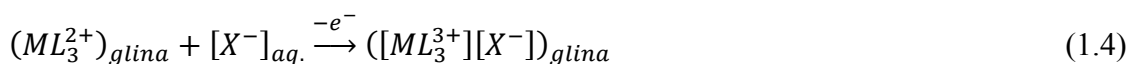
prethodno bila izmenjena  $\text{Os}(\text{bpy})_3^{2+}$  katjonima (u količini od 80% od vrednosti CEC-a), a zatim je tako pripremljena elektoda postavljena u rastvor koji je sadržao  $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$  katjone.

Kako je na ciklovoltamogramu uočen dobro definisan reverzibilan  $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{3+/2+}$  talas uz odsustvo  $\text{EC}^\ddagger$  mehanizma (koji bi ukazivao na dodatni transport naelektrisanja), King i autori su ukazali da  $\text{Os}(\text{bpy})_3^{2+}$  katjoni, koji se nalaze u međulamelarnom prostoru ne učestvuju u prenosu naelektrisanja i da samo vrste prisutne u količini koja odgovara višku u odnosu na CEC vrednosti učestvuju u redoks procesu.

Razlog elektroneaktivnosti vrsta koje se nalaze u međulamelarnom prostoru, King i saradnici su pripisali nedostatku mehanizma koji bi održao elektroneutralnost tokom elektrohemijjskog procesa. Oksidacijom  $\text{ML}_3^{2+}$  katjona nastaje vrsta koja ima veće naelektrisanje  $\text{ML}_3^{3+}$ . Stoga, jedna od mogućnosti da se postigne elektroneutralnost bila bi da dođe do desorpcije nekih katjona iz međulamelarnog prostora (jednačine 1.2 i 1.3).



Međutim, imajući u vidu da se  $\text{ML}_3^{2+}$  katjoni veoma čvrsto vezani za površinu gline, njihova difuzija iz međulamelarnog sloja je otežana i predstavlja nepovoljan proces. Druga mogućnost, da se postigne elektroneutralnost u toku elektrohemijjskog procesa je da na površini gline dođe do adsorpcije anjona koji potiče od rastvora elektrolita. Međutim, difuzija anjona u glinu koja poseduje permanentno negativno naelektrisanje predstavlja takođe nepovoljan proces (jednačina 1.4), zbog međusobnog odbijanja anjona i negativno naelektrisanih slojeva gline.

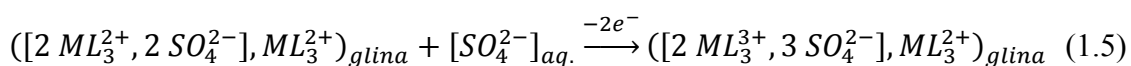


Gde  $\text{X}^-$  predstavlja anjon iz rastvora.

<sup>‡</sup>  $\text{EC}^\ddagger$  mehanizam se sastoji od elektrohemijjske reverzibilne reakcije koja je praćena hemijskom reakcijom u kojoj se dobija početna redukovana vrsta (*eng. Electrochemically reversible reaction at the electrode followed by a chemical reaction that catalytically regenerates the original reduced species*).



Prema Katodajanu i Pinavaji (Kathodayan i Pinnavaia) [94] organski kompleksi, koji se nalaze u višku u odnosu na vrednost CEC-a, za glinu se vežu u formi jonskih parova  $[ML_3^{2+}, X^{n-}]$ . King i autori su ukazali da elektroaktivnost upravo potiče od metalnih kompleksa, koji se nalaze u višku u odnosu na CEC, a vezani su za površinu gline mehanizmom jonskih parova, kako je to predstavljeno jednačinom 1.5:



Takođe su korelisali jačinu struje, koja je odgovarala redukciji  $Os(bpy)_3^{2+}$  katjona i brzinu kojom se dobija strujni odgovor sa veličinom glinenih čestica. Veće struje dobijene su na manjim česticama gline. Pretpostaljavajući da manje čestice imaju veću specifičnu površinu ivica ukazali su da je formiranje jonskih parova (od kojih potiče strujni signal) u korelaciji sa površinom ivica.

Kada se elektroda modifikovana glinom postavi u rastvor koji sadrži elektroaktivne vrste, prema mehanizmu koji su predložili King i autori, dolazi do niza događaja. Prvo elektroaktivne vrste ulaze u film gline procesom jonske izmene ili adsorpcije. Mali organski kompleksi kao što je  $MV^{2+}$  mogu ući u mikropore ili mogu biti adsorbovani na spoljašnjoj površini. Suprotno tome, veliki metalni kompleksi kao što su  $M(bpy)_3^{2+}$  ne ulaze u mikropore i lokalizuju se samo na spoljašnjoj površini. Organski metalni kompleksi na površini gline formiraju hidrofobne oblasti, za koje mogu da se dalje slabo vežu organski metalni kompleksi, prisutni u višku, u formi jonskih parova. Upravo ti jonski parovi mogu slobodno da difunduju kroz praznine i defekte filma gline, stižući do provodnog supstrata gde učestvuju u reakciji transfera elektrona [92].

Veličina pora i otvorenost strukture može se kontrolisati različitom pripremom elektroda modifikovanih glinama i predtretmanom glina [26,87-90,93]. Goš i Bard [87] su pokazali da predtretman glina polivinil alkoholom (PVA) povećava koeficijent difuzije  $Ru(bpy)_3^{2+}$  katjona u filmu gline. Edž (Edge) i autori [88] su povećanje mobilnosti unutar gline tretirane sa PVA objasnili time da PVA dovodi do povećanja međuravanskog rastojanja između TOT slojeva, uzrokujući manju uredenost u slaganju lamela i smanjenje Kulonove (Coulomb) privlačne sile između permanentnog

negativnog naelektrisanja slojeva gline (nastale izomorfnom supstitucijom) i  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ .

Itaja (Itaya) i autori [93] su ukazali da se na transport elektroaktivnih katjonskih vrsta  $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$  i  $\text{Os}(\text{bpy})_3^{2+}$  kroz glinu može uticati i izborom vrste i koncentracije nosećeg elektrolita. U radu nisu dali detaljno objašnjenje razloga za ovo ponašanje, ali su nagovestili da je međuravansko rastojanje od primarnog značaja za transport ovih katjona kroz film gline.

Uticao vrste i koncentracije nosećeg elektrolita na transport jona kroz film gline su detaljno ispitali Fič (Fitch) i autori [90] i Li (Lee) i autori [89]. Za ispitivanje, kao elektroaktivnu vrstu, koristili su anjon  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  zbog toga što nema atraktivnih interakcija sa negativno naelektrisanom glinom pa su autori smatrali da je struja elektrodnog procesa kontrolisana isključivo poroznošću filma gline.

Kao što je ranije rečeno, u zavisnosti od vrste alkalnih i zemnoalkalnih metala koji se mogu naći u međulamelarnom prostoru i zbog njihovih različitih energija hidratacije dobijaju se različita međurastojanja između TOT slojeva smektita. Li i autori [89] su našli dobro slaganje između odnosa redukcionih struja  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ , dobijenih na elektrodi modifikovanoj glinom i čistoj elektrodi ( $I_{p,\text{glina}}/I_{p,\text{čista elektroda}}$ ) i međuravanskog rastojanja koje je bilo kontrolisano prisustvom različitih vrsta elektrolita ( $\text{LiCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CsCl}$ ,  $\text{KCl}$ ) i koncentracije (0,01 M – 4 M). Za veća međuravanska rastojanja dobijen je veći odnos  $I_{p,\text{glina}}/I_{p,\text{čista elektroda}}$ . Na ovaj način su ukazali da se na ukupnu provodljivost anjona  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  kroz film gline može uticati izborom vrste i koncentracije osnovnog elektrolita. Takođe su ukazali da za veoma razblažene rastvore elektrolita, provodljivost  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  zavisi od početne pripreme filma, odnosno od orijentacije koje lamele zauzimaju u nanetom filmu.

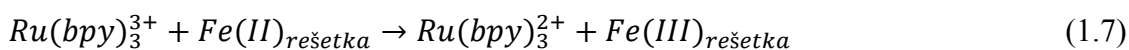
Elektrode modifikovane kiselooaktiviranim glinama kao i silicijum i aluminijum pilarenim glinama su pokazale bolje elektrohemijske performanse kako u odnosu na nemodifikovanu elektrodu tako i u poređenju sa elektrodama modifikovanim netretiranim glinama [28,29,92]. Struje ispitivanih elektroaktivnih vrsta (kao što su  $\text{M}(\text{bpy})_3^{2+}$ ,  $\text{M}=\text{Fe}$ ,  $\text{Ru}$ ,  $\text{Os}$ ) na elektrodama modifikovanim kiselooaktiviranim i pilarenim glinama bile su veće u poređenju sa strujama dobijenim na elektrodama modifikovanim netretiranim glinama. Transport naelektrisanja kroz elektrode modifikovane prirodnom glinom kao i modifikovanim glinama objašnjen je mehanizmom koji su predložili King

i autori [28,92]. Stoga, veće struje na modifikovanim glinama ukazale su da modifikovane gline mogu koncentrovati više elektroaktivnih vrsta blizu površine provodnog supstrata. Razlike u ponašanju prirodnih i modifikovanih glina pripisane su razlici u morfologiji površine, kapacitetu katjonske izmene, kiselosti površine i specifičnoj površini ovih materijala [28,29,92].

Modifikacijom se postiže dobijanje filma gline manjeg stepena uredenosti, što dalje omogućava bolju dostupnost adsorpcionih mesta na kojima mogu da se adsorbuju elektroaktivne vrste u vidu jonskih parova. Vrednost CEC-a gline se drastično smanjuje i procesom kisele aktivacije i procesom pilarenja. S obzirom na to da je manja vrednost CEC-a u korelaciji sa manjim naelektrisanjem slojeva gline, zbog čega se smanjuju Kulonove i privlačne sile između katjona i negativno naelektrisanih slojeva gline i odbojne sile između anjona i negativno naelektrisanih slojeva gline. Zbog manje Kulonove privlačne i odbojne sile transfer katjona i anjona kroz film gline do provodnog supstrata je olakšan. Kisela aktivacija dovodi do povećanja kiselosti površine (uglavnom Bronstedove) koja je povezana sa strukturnim OH grupama smektita koje se nalaze na ivicama oktaedarskih i tetraedarskih slojeva smektita. Protonovana OH grupa može biti novo mesto gde mogu da se koncentruju kako anjoni (elektrostatičko vezivanje) tako i katjoni (katjoni mogu direktno da učestvuju u jonskoj izmeni sa protonom na OH grupi). Kod pilarenih glina, pored strukturnih OH grupa, mesto na kojem mogu da se koncentrišu anjoni i/ili katjoni predstalljaju i OH grupe koje se nalaze na površini pilara [28,29].

Vijmur i saradnici [95] su ukazali na alternativni put prenosa naelektrisanja između ispitivanih elektroaktivnih vrsta adsorbovanih na filmu gline i provodnog supstrata preko redoks vrsta prisutnih u strukturi gline (kao što je gvožđe) [95]. Prvo je monmorijonit tretiran  $\text{Li}^+$  jonima kako bi se kompenzovalo negativno naelektrisanje u oktaedarskom sloju, tako da je glina postala elektroneutralna bez prisustva kompenzujućih katjona u međulamelarnom sloju. Kod tako tretiranog monmorijonita adsorbovane elektroaktivne vrste se nalaze samo na spoljašnjoj površini. Poredeći Li-tretiran i netretiran uzorak dobijeno je da je u oba slučaja približno isti udeo elektroaktivnih vrsta koje učestvuju u redoks reakciji u odnosu na ukupnu adsorbovanu količinu ovih vrsta. Ovakav rezultat nije u skladu sa Kingovom pretpostavkom da je razlog malog udela elektroaktivnih vrsta koje učestvuju u redoks reakciji taj što vrste

koje se nalaze u međulamelarnom sloju nisu elektroaktivne. Pored toga, monmorijonit kod kojeg se  $MV^{2+}$  katjoni nalaze samo u međulamelarnom sloju su bili elektroaktivni, što je takođe u suprotnosti sa Kingovim rezultatima. Takođe su potvrdili i rezultate Ruzdinskog i autora [26] koji su ukazali da se u toku cikliranja elektroda modifikovanih različitim glinama nakon inkorporacije elektroaktivnih vrsta dobijaju veće anodne struje od katodnih. Ruzdinski i autori su pretpostavili da  $Fe(II)$  koja se nalazi u slojevima gline može ponovo stvoriti  $Ru(bpy)_3^{2+}$  ili  $Fe(bpy)_3^{2+}$  nakon njihove elektrohemijske oksidacije u  $Ru(bpy)_3^{3+}$  i  $Fe(bpy)_3^{3+}$  redom (EC'-mehanizam [96], jednačine 1.6 i 1.7):



Stoga su Vijmur i saradnici razvili potpuno nov pristup povećanju frakcije elektroaktivnih vrsta koje učestvuju u redoks reakcijama. Kod ovog pristupa redoks vrste prisutne u strukturi smektita koriste se za prenos naelektrisanja od provodnog supstrata do elektroaktivnih vrsta čvrsto vezanih u međulamelarnom sloju i obrnuto. Vijmur i saradnici su ovaj koncept proširili na sintetičke smektite koji u svojoj strukturi sadrže prelazne metale kao što su Fe, Co i Cu [34,35,97]. Pretpostavka ovih autora je bila da se na ovaj način obezbedio efikasniji način transporta naelektrisanja kroz elektrode modifikovane glinama koji je nezavisan od mobilnosti adsorbovanih vrsta i mesta na kojem su elektroaktivne vrste adsorbovane.

S obzirom na to da je jedan deo ove doktorske disertacije posvećen ispitivanju uticaja tretmana bentonita kiselinom na dostupnost Fe centara kao i ispitivanju efekta ovog tretmana na elektrohemijsko ponašanje elektroda modifikovanih bentonitima, sledeće poglavlje biće posvećeno svojstvima gvožđa prisutnog u smektitu značajnog sa elektrohemijskog stanovišta.

### 1.1.5. Redoks aktivnost smektita

Gvožđe čini 6% Zemljine kore (četvrti element po rasprostranjenosti) te stoga njegovo prisustvo u glinama i u glinenim mineralima nije iznenađujuće. Gvožđe u glinu i glinene minerale može dospeti prirodnim ili sintetičkim procesima. Prirodnim putem, gvožđe u strukturu smektita dospeva izomorfnom supstitucijom katjona alumnijuma i silicijuma. Takođe, gvožđe se može javiti i kao kompenzujući katjon između TOT slojeva. Prirodna ležišta gline obično sadrže i gvožđe oksihidrokside - FeO(OH), nataložene ili adsorbovane na površini glinenih minerala ili se javljaju kao zasebne faze [23].

Sintetičkim procesima gvožđe se u strukturu smektita može ugraditi u vidu pilara ili se može ugraditi u strukturu smektitinih slojeva prilikom sinteze sintetičkih smektita [23].

Ojama (Oyama) i Anson [25] i Ksijang i Vijmur [34] na elektrodama modifikovanim prirodnim smektitima nisu uočili direktan transfer elektrona između gvožđa prisutnog u strukturi smektita i provodnog supstrata na koje je smektit nanet. Odsustvo pika koji bi odgovarao direktnom transferu elektrona između gvožđa i provodnog supstrata pripisali su teško dostupnom gvožđu, koje je smešteno unutar električno izolacione strukture. Sa druge strane, Ksijang i autori [34] su objavili da je direktan transfer elektrona između gvožđa prisutnog u strukturi sintetičkog smektita i provodnog supstrata moguć.

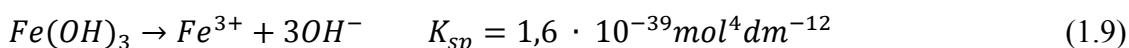
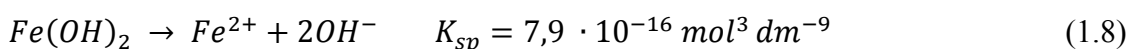
Kako bi se potvrdilo da signal potiče od gvožđa prisutnog u strukturi smektita, a ne od nestrukturnih nečistoća koje sadrže gvožđe, Ojama [25] i Ksijang [34] sa saradnicima su tretirali glinu natrijum ditionitom i natrijum citratom kako bi uklonili sve nečistoće eventualno prisutnog gvožđe oksida. Pre i posle tretmana intenzitet  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  pika je bio isti. Kako je sintetički smektit sadržao samo gvožđe, koje može biti elektroaktivno, dobijeni pik je pripisan gvožđu koji se nalazi u strukturi smektita. Takođe, na elektrodi modifikovanoj prirodnim nontronitom nije uočen pik koji potiče od gvožđa ni kada se doda mala količina gvožđe oksida [34]. Sve ovo je ukazalo da signal potiče od strukturnog gvožđa, a ne od prisutnih nečistoća koje sadrže gvožđe.

Ksijang i autori [34] su ukazali da samo vrste prvobitno prisutne u strukturi smektita kao Fe(II) mogu biti elektroaktivne. Zbog odsustva katodnog pika ukazali su da smektit, prvobitno ne sadrži ni jednu vrstu koja bi mogla da se redukuje, iako je u strukturi smektita bilo prisutno i Fe(III) koje teorijski može da se redukuje. Takođe su testirali

elektrode modifikovane sintetičkim smektitima koje su sadržale ili gvožđe ili nikl ili njihovu kombinaciju. Našli su da elektroda modifikovana sintetičkim smektitom koji je sadržavao i gvožđe i nikl, pokazala bolje elektrokatalitičke performanse od elektroda modifikovanih sintetičkim smektitima koji su sadržali ili samo gvožđe ili samo nikl. Struja, koja je pripisana direktnom transferu elektrona između redoks aktivnog gvožđa i provodnog supstrata, dobijena na elektrodi modifikovanoj sintetičkim smektitom koji je pored gvožđa sadržao i 14% nikla bila je šest puta veća u poređenju sa strujom koja je dobijena na elektrodi modifikovanoj sintetičkim smektitom koji je sadržao samo gvožđe.

Vijmur i autori su objasnili da razlike u ponašanju strukturnog gvožđa prisutnog u prirodnom smektitu i sintetičkom smektitu, verovatno potiču od toga što sintetički smektiti sadrže više gvožđa i imaju manji stepen uređenosti kristalne rešetke od prirodnih. Stoga se najverovatnije više gvožđa može naći na ivicama slojeva smektita i na taj način takvi centri postaju dostupniji, zbog čega je moguće uočiti direktan transfer elektrona između gvožđa prisutnog u strukturi sintetičkog smektita i provodnog supstrata [17].

Kasnije su Šaj (*Shyu*) i autori [98] ispitujući elektrode modifikovane glinom u rastvoru  $K_2SO_4$  koji je sadržao različite koncentracije  $H_2SO_4$  pokazali da je elektroaktivno i Fe(III) i da anodni i katodni pikovi koji odgovaraju oksidaciji i redukciji gvožđa prisutnog u glini strogo zavise od pH vrednosti rastvora u kome se vrši merenje. Snižavanje pH vrednosti rastvora dovodi do povećanja pika. Imajući u vidu konstante rastvorljivosti  $Fe(OH)_2$  i  $Fe(OH)_3$ , datih jednačinama 1.8 i 1.9.



Može se konstatovati da se sa povećanjem pH vrednosti, obe ravnotežne reakcije pomeraju se u pravcu stvaranju nerastvornog hidroksida gvožđa. Stvaranje gvožđe hidroksida može biti razlog za opadanje struje pika. Pored toga,  $Fe(OH)_3$  ima manji proizvod rastvorljivosti u poređenju sa  $Fe(OH)_2$ . Imajući u vidu da su Ksijang i autori

merjenja vršili u neutralnoj sredini razlike u proizvodu rastvorljivosti mogu biti objašnjenje zašto nisu uočili pik koji bi odgovarao redukciji  $\text{Fe}^{3+}$  jona.

Čaradi (Charradi) i autori [99] su ispitivali elektrode modifikovane prirodnim nontronitom, sintetičkim monmorijonitom koji nije sadržao gvožđe, sintetičkim monmorijonitom koji je sadržao Fe(III) u oktaedarskom sloju i sintetičkim saponitom koji je sadržao Fe(III) u tetraedarskom sloju. Ispitivanja su vršena u kiseloj sredini. Pik koji odgovara transferu elektrona između gvožđa i provodnog supstrata nije uočen na monmorijonitu koji nije sadržao gvožđe ni na sintetičkom saponitu kod koga se Fe(III) nalazilo u tetraedarskom sloju. Kod prirodnog nontronita i sintetičkog monmorijonita koji je sadržao Fe(III) u oktaedarskom sloju pik koji potiče od gvožđa je uočen. Ovi rezultati pokazuju da je gvožđe prisutno u tetraedrima manje dostupno od gvožđa koja se nalazi u oktaedrima i zbog toga učestvuje u redoks reakcijama. Ovo je u saglasnosti sa rezultatima koje su dobili i Zen i autori [100].

Pored gvožđa pokazano je da je direktan transfer između drugih prelaznih metala Co ili Cu prisutnih u strukturi sintetičkog smektita i provodnog supstrata takođe moguć [17,35,97].

Gvožđe prisutno u strukturi smektita je pokazalo svoju elektrohemijsku aktivnost u reakcijama kao što su reakcija elektroredukcije vodonik peroksida [25,100] i elektroredukcije kiseonika [101]. Elektrode modifikovane smektitom koji u svojoj strukturi sadrže gvožđe pružaju mogućnost za razvoj veoma osetljivih analitičkih metoda za detekciju  $\text{H}_2\text{O}_2$  [99]. Adsorpcija medijatora za transport naelektrisanja, kao što su  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{3+}$  i  $\text{MV}^{2+}$  ili biomolekula [99,102] značajno je poboljšala osetljivost elektroda modifikovanih smektitom za detekciju  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Razvojem senzora za vodonik peroksid zajedno sa razvojem metoda za imobilizaciju biomolekula [103] na površini gline otvorena su vrata za razvoj biosenzora koji se zasnivaju na praćenju potrošnje kiseonika ili praćenju koncentracije vodonik peroksida, kao što je na primer senzor za glukozu [104].

## 1.2. Elektrooksidacija fenola

Proučavanje procesa elektrooksidacije organskih zagađujućih supstanci, kao jedan od alternativnih načina njihove detekcije i degradacije, prisutno je u svetu u poslednjih nekoliko godina, o čemu svedoči veliki broj objavljenih naučnih radova [6-10]. Fenol je najčešće ispitivano jedinjenje u elektrohemijskim procesima kao model organske zagađujuće supstance. Fenol i njegovi derivati su često zastupljeni u otpadnim vodama u količinama većim od dozvoljenih, iako su štetni po žive organizme, čak i pri veoma niskim koncentracijama [105-107]. To ih čini zagađivačima koji zahtevaju prioritet u uklanjanju [108,109]. Pored toga, mehanizam oksidacije fenola je dobro poznat [12,13], pa je korisno elektrohemijska ispitivanja novih materijala, u procesima oksidacije organskih zagađujućih supstanci, započinjati polazeći od jedinjenja čije je elektrohemijsko ponašanje lakše za definisanje.

### 1.2.1. Reakcioni putevi oksidacije fenola

Prema literaturnim podacima [13,110] elektrooksidacija fenola u kiseloj sredini (pH manji od 9,89, gde je 9,89 pKa fenola) započinje reakcijom:



u kojoj se dešava prenos dva elektrona pri čemu se formira feniloksonijum katjon (reakcija 1.10).

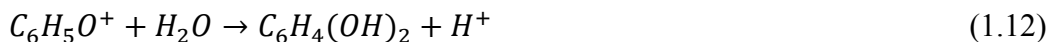
U baznoj sredini (pH veće od 9,89) elektrooksidacija fenola započinje reakcijom [110]:



u kojoj se dešava prenos jednog elektrona pri čemu se formira fenoksidni radikal (reakcija 1.11). U sledećem stupnju fenoksidni radikal otpušta drugi elektron pri čemu nastaje feniloksonijum katjon.

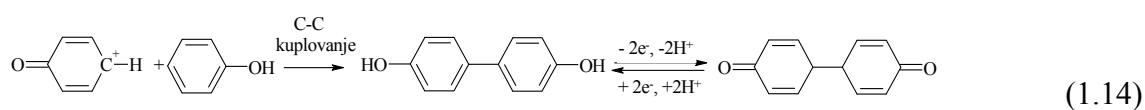
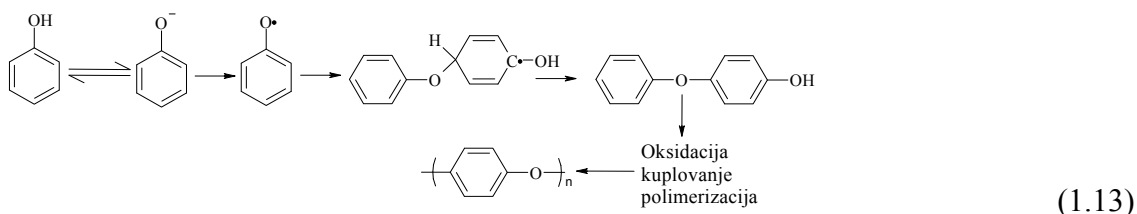
Prema tome i u kiseloj i u alkalnoj sredini nastaje feniloksonijum katjon. Feniloksonijum katjon dalje podleže reakciji hidrolize pri čemu nastaju katehol i hidrohionon (reakcija 1.12) [111].



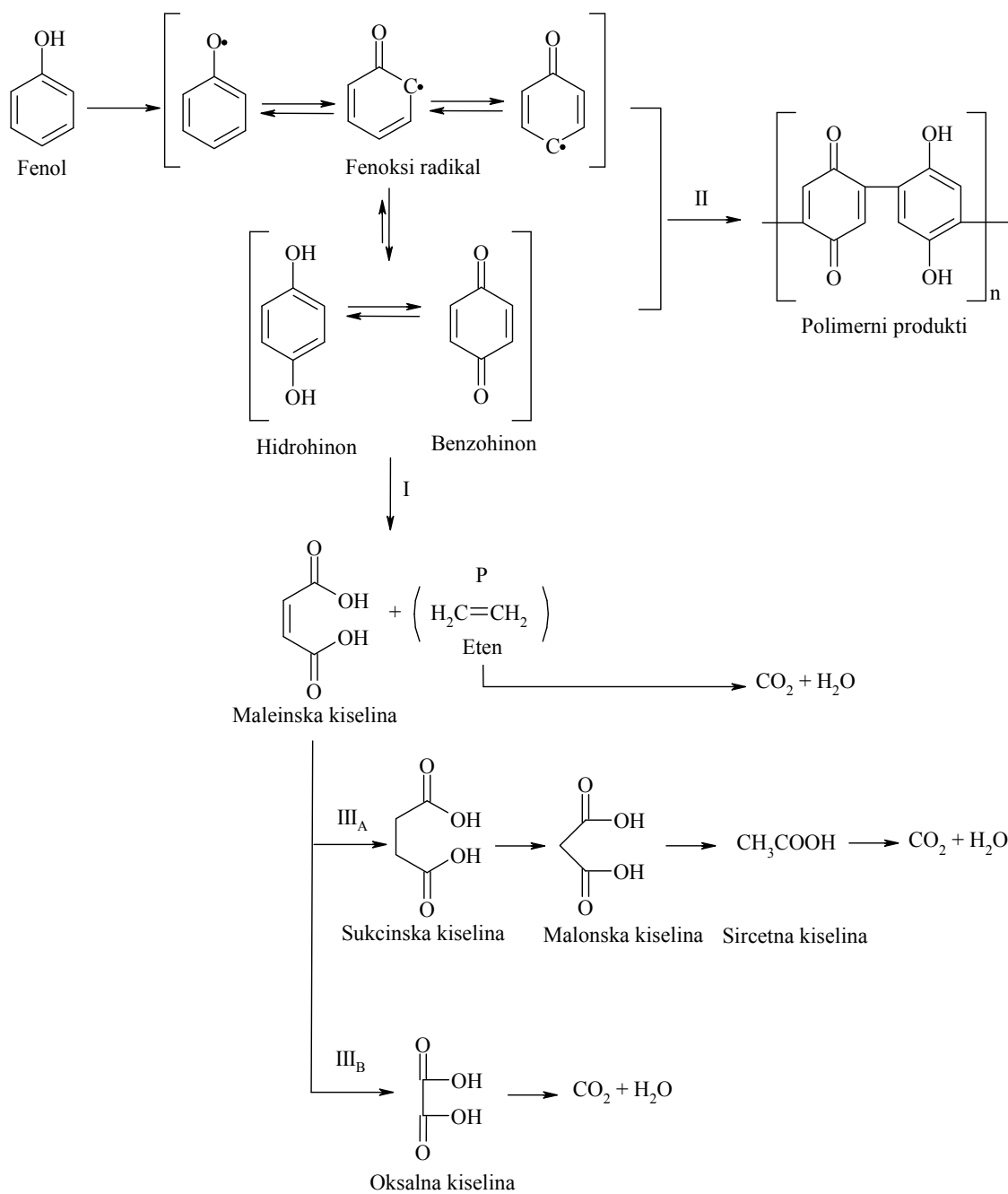


Dalje, katehol i hidrohinon podležu reakciji oksidativne degradacije pri čemu dolazi do otvaranja aromatičnih prstenova i formiranja masnih kiselina koje se potom oksiduju do krajnjih produkata oksidacije,  $CO_2$  i  $H_2O$  [12].

Sa druge strane, feniloksonijum katjoni i fenoksidni radikali, formirani na površini anode, su elektrofilna jedinjenja koja mogu da učestvuju u reakciji C-C ili C-O kuplovanja sa molekulima fenola, katehola i hidrohinona ili sa drugim radikalima pri čemu se formiraju dimeri, oligomeri i na kraju polifenolni filmovi i nerastvorni polimeri [12,13,110].



Reakcioni putevi elektrooksidacije fenola su šematski prikazani na slici 1.4., sa naglaskom na dva glavna reakciona puta: (I) otvaranje aromatičnih prstenova katehola i hidrohinona i (II) formiranje polimera [12].



**Slika 1.4.** Reakcioni put reakcije elektrooksidacije fenola [12].

### 1.2.2. Mehanizmi elektrooksidacije organskih jedinjenja na površini elektroda

Eksperimentalni rezultati ukazuju da elektrooksidacija fenola na različitim anodama može da se odvija različitim reakcionim putevima. Jasno je da različite površine elektroda imaju različitu reaktivnost prema degradaciji fenola i njegovih proizvoda. Tačna katalitička uloga anodne površine u oksidaciji je još uvek predmet diskusije [12]. Međutim, generalno se smatra da se elektrooksidacija organskih zagađujućih supstanci na površini elektrode može odvijati direktnim transferom elektrona između organskog jedinjenja i površine elektrode ili indirektno preko neke *in situ* elektrohemijski generisane elektroaktivne vrste kao što su metalni redoks parovi (Ag(II/I), Ce(IV/III), Co(III/II), Fe(III/II) i Mn(III/II)) ili jaka oksidujuća sredstva (hlor, ozon, vodonik peroksid, persulfat, perkarbonat ili perfosfat) [2,7,9].

#### (a) Direktna oksidacija

Direktna oksidacija podrazmeva direktan prenos elektrona sa, prethodno adsorbovanog, organskog jedinjenja na elektrodu, bez uključivanja drugih vrsta osim elektrona, koji predstavlja „čist reagens“ [2]:



gde  $R$ —predstavlja organsko jedinjenje,  $n$ —broj razmenjenih elektrona i  $P$ —produkt oksidacije organskog jedinjenja.

Direktna elektrooksidacija je teorijski moguća na potencijalima nižim od potencijala izdvajanja kiseonika. Međutim, glavni problem elektrooksidacije organskih jedinjenja na fiksnom anodnom potencijalu, nižem od potencijala izdvajanja kiseonika, je opadanje katalitičke aktivnosti anode zbog formiranja izolacionog polimernog filma koji ne dozvoljava dalju oksidaciju organskih jedinjenja. Ova pojava je poznata kao efekat trovanja (*eng. poisoning effect*) površine anode [7]. Deaktivacija elektrode zavisi od (i) sposobnosti površine elektrode da adsorbuje ispitivano organsko jedinjenje, (ii) koncentracije i (iii) prirode organskog jedinjenja i posebno je izražena u prisustvu aromatičnih organskih jedinjenja kao što je fenol, hlorfenol, naftol i piridin [7].

Efekat trovanja se može izbeći oksidacijom organskih jedinjenja na visokim potencijalima u oblasti potencijala razlaganja vode uz učešće intermedijera nastalih u reakciji izdvajanja kiseonika ili indirektnom oksidacijom preko neke *in situ* elektrohemijski generisane elektroaktivne vrste [2]. U literaturi mehanizam oksidacije organskih jedinjenja na visokim potencijalima uz učešće intermedijera nastalih u reakciji izdvajanja kiseonika se može naći pod nazivom reakcija elektrohemijskog transfera kiseonika (*eng. Electrochemical oxygen transfer reaction–EOTR*) [112] ili elektrohemijska oksidacija organskih jedinjenja sa simultanim izdvajanjem kiseonika (*eng. Electrochemical oxidation with simultaneous oxygen evolution*) [9].

(b) *Elektrohemijska oksidacija organskih jedinjenja sa simultanim izdvajanjem kiseonika*

Elektrooksidacija organskih jedinjenja u vodenom rastvoru EOTR mehanizmom prvi put je predložena od strane Johanson i autora [7].

Prvi korak u ovom mehanizmu predstavlja elektrohemijsko razlaganje vode pri čemu nastaje hidroksilni radikal koji je adsorbovan na površini anode:



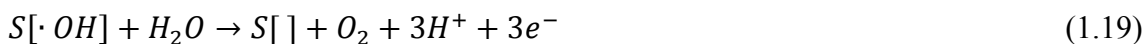
gde S[ ] predstavlja mesto na površini anode na kome se adsorbuju hidroksilni radikali.

Hidroksilni radikal reaguje sa adsorbovanim organskim molekulom ili organskim molekulom koji se nalazi u blizini anode. Oksidacija se odigrava prema jednačini:



Pored toga što hidroksilni radikal reaguje sa organskom supstancom, dešava se i neizbežna ali i nepovoljna reakcija u kojoj jedan hidroksilni radikal reaguje sa drugim hidroksilnim radikalom ili molekulom vode daljući molekul kiseonika.





Komninelis (Comninellis) i autori [7] su našli da priroda elektrodnog materijala značajno utiče i na selektivnost i na efikasnost procesa elektrooksidacije organskih jedinjenja. Na nekim elektrodama favorizovana je parcijalna i selektivna oksidacija dok je na nekim favorizovana potpuna oksidacija do CO<sub>2</sub>. U cilju interpretacije ovih zapažanja, predložili su novi mehanizam elektrooksidacije organskih jedinjenja na elektrodama metalnih oksida uz istovremeno izdvajanje kiseonika koji je zasnovan na Johanson-ovom mehanizmu ali koji u razmatranje uzima i prirodu elektrodnog materijala. Uočene razlike u ponašanju elektroda u reakcijama oksidacije organskih jedinjenja objašnjene su uzimajući u obzir dva granična tipa elektrodnih materijala, tzv. „aktivne“ i „neaktivne“ elektrode.

Prvi korak u Komninelisovom mehanizmu, kao i u Johanson-ovom mehanizmu, predstavlja elektrohemijsko razlaganje vode pri čemu nastaje hidroksilni radikal koji je adsorbovan na površini MO<sub>x</sub> anode, gde MO<sub>x</sub> predstavlja metalni oksid.



Elektrohemijska i hemijska aktivnost adsorbovanog hidroksilnog radikala u velikoj meri zavisi od prirode elektrodnog materijala. Na osnovu ove zavisnosti razlikuju se „aktivne“ i „neaktivne“ elektrode.

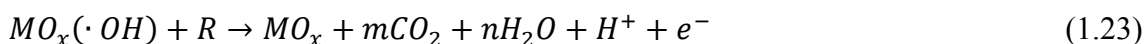
Kod „aktivnih“ elektroda postoji jaka interakcija između hidroksilnog radikala i elektrode. Adsorbovani hidroksilni radikal reaguje sa anodom formirajući tzv. više okside prema jednačini:



Redoks par MO<sub>x+1</sub>/MO<sub>x</sub>, koji se ponekad naziva hemisorbovani „aktivni kiseonik“ može biti iskorišćen kao medijator u konverziji ili parcijalnoj i selektivnoj oksidaciji organskog jedinjenja na „aktivnoj“ elektrodi prema jednačini:



Za razliku od „aktivnih“ elektroda, kod „neaktivnih“ elektroda interakcija između hidroksilnog radikala i elektrode je slaba i ne dolazi do formiranja viših oksida. U ovom slučaju, formirani hidroksilni radikal na površini elektrode, tzv. fizisorbovani „aktivni kiseonik“ može izvršiti neselektivnu i kompletnu mineralizaciju organskog jedinjenja do CO<sub>2</sub>.



Međutim, i hemisorbovan i fizisorbovan „aktivni kiseonik“, takođe učestvuju i u konkurentnoj reakciji, reakciji izdvajanja kiseonika, zbog koje efikasnost anodnog procesa oksidacije organskih jedinjenja može biti smanjena.

Prema ovom mehanizmu, anode na kojima se reakcija izdvajanja kiseonika odvija na niskim potencijalima (tj. anode koje su dobri katalizatori za reakciju izdvajanja kiseonika) kao što su ugljenik, IrO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub> ili Pt ponašaju se kao „aktivne“ elektrode dozvoljavajući samo delimičnu oksidaciju organskih jedinjenja. Sa druge strane, anode kod kojih se reakcija izdvajanja kiseonika odvija na visokim potencijalima, tj. anode koje su loši katalizatori za reakciju izdvajanja kiseonika, kao što su SnO elektroda dopirana antimonom, PbO<sub>2</sub> ili dijamantska elektroda dopirana borom, ponašaju se kao „neaktivne“ elektrode na kojima je favorizovana oksidacija do CO<sub>2</sub>.

U praksi, većina elektroda pokazuje mešoviti karakter, s obzirom na to da se obe reakcije, reakcija oksidacije organskih jedinjenja i reakcija izdvajanja kiseonika dešavaju istovremeno.

### (c) Indirektna oksidacija

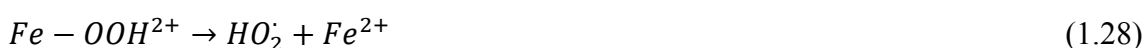
Indirektnom oksidacijom se izbegava da se oksidacija dešava na površini elektrode i na takav način je moguće sprečavanje trovanja elektrode produktima oksidacije [2] Indirektna oksidacija može da se izvrši pomoću metalnih redoks parova kao što su Ag(II/I), Ce(IV/III), Co(III/II), Fe(III/II) i Mn(III/II), ili jakih oksidujućih sredstava kao što su hlor, ozon, vodonik peroksid, Fentonov reagens (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), persulfat, perkarbonat ili perfosfat.

Princip primene metalnih redoks parova u oksidaciji organskih jedinjenja podrazumeva oksidaciju metalnih jona  $M^{n+}$  na površini anode pri čemu nastaje  $M^{n+1}$  koji u kontaktu sa organskim jedinjenjem prima elektron pri čemu prelazi u  $M^{n+}$ . Potom  $M^{n+}$  prenosi ovo naelektrisanje do anode pri čemu prelazi u oblik  $M^{n+1}$  koji može ponovo da primi elektron od organskog jedinjenja [2].

Dobro je poznato da se hidroksilni radikali u elektrohemijском sistemu mogu proizvesti i pomoću *in situ* generisanog  $H_2O_2$  na površini katode iz molekuskog kiseonika (jednačina 1.24) u prisustvu Fe(II) jona u kiseloj sredini prema klasičnom Fentonovom mehanizmu [113-115] (jednačina 1.25). Jednačina 1.25 ukazuje na to da je prisustvo  $H^+$  neophodno za dekompoziciju  $H_2O_2$ .



Stvaranje hidroksilnog radikala prema Fentonovom mehanizmu uključuje niz reakcija u vodenom rastvoru [115], datih jednačinama 1.26–1.32.



Hidroksilni radikali mogu oksidovati organsko jedinjenje preuzimanjem vodonikovog atoma ili se mogu adirati na aromatične ili heterociklične prstenove. Preuzimanje vodonikovog atoma inicira reakciju oksidacije radikalskim mehanizmom.



Slobodni organski radikal nastao u reakciji 1.33 može zatim biti oksidovan pomoću  $Fe^{3+}$  (jednačina 1.36), redukovan pomoću  $Fe^{2+}$  (jednačina 1.37) ili dimerizovan drugim slobodnim organskim radikalom (jednačina 1.38).



Efikasnost procesa oksidacije organskog jedinjenja, datog jednačinama (1.33)–(1.35) može biti smanjena konkurentnim reakcijama (1.29) i (1.32) u kojima se troši  $OH\cdot$  i  $Fe^{2+}$  jon, ako se  $Fe^{2+}$  jon dalje ne regeneriše iz formiranog  $Fe^{3+}$  jona. Reakcije predstavljene jednačinama (1.27), (1.28) i (1.36) omogućavaju ovu regeneraciju.

### 1.2.3. Oksidacija fenola na elektrodama modifikovanim glinama

Elektrode na bazi staklastog ugljenika (*glassy carbon electrode-GCE*) modifikovane nanošenjem tankog sloja gline na površinu GCE se poslednjih godina intenzivno ispituju u reakcijama elektrooksidacije organskih zagađujućih supstanci. Ispitivani su fenol [30-32,116] nitrofenol [33,117], toluen [85] i tartrazin [83]. Gline su prethodno bile modifikovane pilarenjem (*eng. pillared clay-PILC*) ili organskim molekulima.

Oksidacija fenola ispitana je korišćenjem elektroda modifikovanih glinama koje su prethodno pilarene različitim polihidroksi katjonima [30] kao što su: Al; Al,Cu; Al,Fe i Al,Co. Struje oksidacije fenola dobijene na elektrodama modifikovanim sintetisanim materijalima su bile za red veličine veće u poređenju sa strujom dobijenom na nemodifikovanoj elektrodi, što je pripisano prekoncentraciji molekula fenola u porama bentonita. Gustine struje oksidacije fenola na elektrodama modifikovanim Al-pilarenim bentonitima su bile dvostruko veće u odnosu na struje dobijene na elektrodama na bazi nemodifikovanih bentonita. Uvođenje još jednog katjona metala u strukturu pilara dodatno je povećalo gustinu struje. Ovakvo ponašanje autori su pripisali prisustvu novog tipa aktivnih mesta koji mogu da utiču na elektrokatalitičku aktivnost pilarenih glina. Međutim, strujni signal je opadao tokom cikliranja što je ukazalo da dolazi do deaktivacije ovih elektroda prilikom oksidacije fenola usled stvaranja polimernih produkata. Najveća gustina struje oksidacije fenola dobijena je na elektrodi modifikovanoj Al,Co-pilarenim bentonitom, ali se ova elektroda lako deaktivirala.



Kao najstabilnija elektroda (u smislu najmanje deaktivacije usled stvaranja polimernih produkata), pokazala se elektroda modifikovana Al,Cu-pilarenim bentonitom ali je dala i najmanju struju oksidacije fenola [30,118]. Elektroda modifikovana Al,Fe-pilarenim bentonitom se pokazala kao najoptimalniji izbor za dalja ispitivanja elektrooksidacije fenola.

Takođe, ispitan je i uticaj načina ugradnje prelaznih metala u bentonit različitim metodama (proces pilarenja i metod impregnacija/termalna degradacija). Na primeru kobalta pokazano je da forma prisutnog prelaznog metala u uzorcima bentonta (klasteri u porama ili ugrađeni u strukturu alumosilikata) ne utiče značajno na elektrohemijsko ponašanje elektroda modifikovanih bentonitima u reakciji oksidacije fenola [31,118]. Kod ovih ispitivanja je utvrđeno da priroda alumosilikatne matrice ima značajan uticaj na aktivnost elektroda modifikovanih alumosilikatnim materijalima u reakciji oksidacije fenola [31,118].

Drugim tipom modifikacije, organomodifikacijom, pokušano je rešavanje problema nestabilnosti elektrode u reakciji elektrooksidacije fenola [118]. Ispitan je uticaj različitih alifatičnih lanaca (heksadeciltrimetilamonijum (HDTMA) bromid, dodeciltrimetilamonijum bromid (DDTMA) i tetrametilamonijum (TMA) bromid [116]), uticaj količine prisutnog surfaktanta u bentonitu [32] kao i uticaj pH osnovnog elektrolita [32]. Najveće gustine struje oksidacije fenola dobijene su na GC elektrodi modifikovanoj TMA. Stabilnost elektroda je značajno poboljšana sa povećanjem sadržaja surfaktanta [32]. Bolja stabilnost elektroda modifikovanih organobentonitima je uočena u alkalnom rastvoru. Ovo je u suprotnosti sa ponašanjem elektroda modifikovanih zeolitom kod kojih je dobijena bolja stabilnost u kiseloj nego u alkalnoj i neutralnoj sredini.

Ova doktorska disertacija nadovezuje se na ispitivanja GC elektroda modifikovanih bentonitom sa ciljem poboljšanja stabilnosti ovih elektroda i boljeg objašnjenja mehanizma ispitivanih elektrohemijskih reakcija.

## 2. Eksperimentalni deo

### 2.1. Materijali

Smektitom bogata prirodna bentonitna glina korišćena u ovom radu dobijena je iz ležišta Mečji do, Srbija. Mečji Do se nalazi u Nišavskom okrugu, opština Svrlijig. Položaj nalazišta Mečji Do prikazan je na slici 2.1.



**Slika 2.1.** Položaj nalazišta Mečji Do.

Uzorcima bentonitne gline su sušeni na 60 °C, drobljeni i mleveni u kugličnom mlinu 2 h. Metodom sejanja kroz sito, veličine otvora 74 µm, izdvojena je frakcija gline sa dijametrom čestica manjim od 74 µm. Ovako pripremljena bentonitna glina je korišćena kao polazni materijal za modifikaciju i u daljem tekstu je označena kao MD.

U tabeli 2.1 je dat spisak korišćenih hemikalija za modifikaciju MD, pripremu elektroda i za elektrohemijsku karakterizaciju.

**Tabela 2.1.** Spisak korišćenih hemikalija.

<i>Reagens</i>	<i>Formula</i>	<i>Proizvođač</i>
Natrijum hlorid	NaCl	HeMOS
Natrijum hidroksid	NaOH	HeMOS
Aluminijum nitrat-9-hidrat	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ×9H <sub>2</sub> O	Kemika
Nikal nitrat-9-hidrat	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ×9H <sub>2</sub> O	Kemika
Gožđe (III) nitrat-9-hidrat	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ×9H <sub>2</sub> O	Centrohem
Azotna kiselina	65 % HNO <sub>3</sub>	Zorka Pharma
Hlorovodonična kiselina	35 % HCl	Lach-ner
Sumporna kiselina	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Lachema
Srebro nitrat	AgNO <sub>3</sub>	Alkaloid
Nikl(II) acetilacetat	Ni(acac) <sub>2</sub>	IHTM
Nafion®*	C <sub>7</sub> HF <sub>13</sub> O <sub>5</sub> S·C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	Sigma-Aldrich
Ugljenično crno- Vulcan XC72		Cabot Corporation
Fenol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	Prolabo

\* Nafion® (sulfonovani tetrafluoroetilen kopolimer) je nabavljen od proizvođača kao 5 mas. % rastvor Nafiona u nižim alifatičnim alkoholima i vodi, pri čemu je sadržaj vode 15–20%, po specifikaciji Sigma-Aldrich.

Sve korišćene hemikalije bile su analitičke čistoće. Nikl (II) acetilacetat je sintetisan za potrebe ovog rada.

## 2.2. Modifikacija bentonita

Jedna grupa materijala je dobijena modifikovanjem bentonita rastvorima hlorovodonične kiseline različitih koncentracija. Drugu grupu materijala čine niklom modifikovani odabrani kiselotretirani uzorak. (Kiselotretirani uzorak je na osnovu rezultata elektrohemijske karakterizacije odabran za dalju modifikaciju niklom.) Modifikacija niklom je vršena na dva načina: procesom jonske izmene i metodom impregnacija/termalna degradacija. Treća grupa materijala je dobijena modifikovanjem bentonita polihidroksi katjonima postupkom pilarenja. Pilarni rastvori su bili ili dvokomponentni (Al<sup>3+</sup> i Fe<sup>3+</sup>) ili trokomponentni (Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> i Ni<sup>2+</sup>). Svaki pojedinačni proces modifikacije će biti objašnjen u zasebnom poglavlju.

### **2.2.1. Bentonit tretiran kiselinom**

Bentonit je tretiran hlorovodoničnom kiselinom različitih koncentracija, 0,5 M; 1,0 M; 1,5 M; 2,0 M; 3,0 M i 4,5 M, na atmosferskom pritisku u staklenom reaktoru sa refluksom, sa centralno postavljenom mešalicom. Odnos gline prema rastvoru kiseline bio je 1:5. Suspenzija je zagrevana do 70 °C, brzinom od 1,0 °C/min – 1,5 °C/min. Nakon dostizanja željene temperature, suspenzija je ostavljena da se meša još 30 min na zadatoj temperaturi.

Odvajanje čvrste faze (za sve modifikovane bentonite) od tečne faze (rastvora korišćenog za modifikaciju) obično se vrši filtriranjem kroz Bihnerov levak, a zatim se dobijena filtraciona pogača ispirira velikom količinom destilovane vode kako bi se uklonio višak modifikacionih vrsta. Međutim, odvajanja čvrste faze filtriranjem za bubreće materijale je veoma otežano i dugotrajno zbog formiranja skoro nepropusne filtracione pogače. Sa druge strane, ispiranje uzoraka velikom količinom vode uzrokuje neželjenu peptizaciju glinenih mineralnih čestica [23]. Stoga je u ovom radu odvajanje čvrste faze od tečne nakon modifikacije vršeno centrifugiranjem na 6000 rpm u toku 30 min (Centrifuge Hettich EBA 21), a ispiranje je vršeno postupkom dijalize u dejonizovanoj vodi (otpornost vode je bila 12 MΩ).

Dijaliza je trajala sve do negativne reakcije na Cl<sup>-</sup> jone. Test na hloride je urađen pomoću 0,10 M rastvora AgNO<sub>3</sub>. Uzorak je sušen na 110 °C do konstante mase i zatim sprašen u avanu. Uzorci su obeleženi na osnovu koncentracije rastvora HCl korišćene za modifikaciju: 0.5MD; 1.0MD; 1.5MD; 2.0MD; 3.0MD, 4.5MD.

### **2.2.2. Modifikacija kiselotretiranog bentonita niklom**

#### **2.2.2.1. Jonska izmena niklom**

Jonska izmena niklom je podrazumevala pripremu 1% suspenzije 1.0MD u 0,5 M rastvoru Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Nikl je dodat u velikom višku u odnosu na CEC vrednost (više od 30 puta). Pre jonske izmene uzorak 1.0MD je dispergovan u vodi i mešan 24 h. U ovako pripremljenu suspenziju postepeno je ukapavan rastvor Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> dok nije ostvarena koncentracija nikla u rastvoru od 0,5 M. Nakon ukapavanja suspenzija je ostavljena da se meša tokom 24 h. Potom je suspenzija ostavljena da stari 24 h bez mešanja. Nakon odvajanja, ispiranja, sušenja i sprašivanja modifikovanog bentonita uzorak je žaren na

300 °C tokom 2 h. Uslovi žarenja su uspostavljeni na osnovu termogravimetrijske analize [119]  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  i uzorka polazne gline (poglavlje 3.1.5, slika 3.5). Nakon žarenja, hlađenja i sprašivanja ovaj uzorak je označen kao 1.0MD/ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ .

#### **2.2.2.2. Impregnacija/termalna degradacija niklom**

Ugradnja nikla u 1.0MD metodom impregnacija/termalna degradacija je izvršena prema poznatoj proceduri [63,64,120]. Nikl (II) acetilacetonat je rastvoren u acetonu. Uzorak 1.0MD je kvašen rastvorom  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ . Uzorak je potom sušen na 90 °C da bi ispario višak rastvarača, zatim žaren na 400 °C u atmosferi vazduha tokom 15 min. Uslovi razgradnje  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  (temperatura i atmosfera) su uspostavljeni na osnovu rezultata termogravimetrijske analize [120], kao i podatka da je polazni bentonit termički stabilan do 550 °C. Pri ovakvim uslovima žarenja dolazi do razgradnje kompleksnog jedinjenja  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  do NiO i desorpcije produkata razgradnje. Rezultati termogravimetrijske analize su pokazali da u slučaju razgradnje  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  nije neophodno koristiti inertnu atmosferu, već se degradacija do željenih produkata uspešno odvija i u atmosferi vazduha [120,121]. Nakon žarenja uzorak je ohlađen i ponovo kvašen rastvorom  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ . Procedura je ponavljana do dobijanja uzorka sa masenim udelom nikla od 10 %. Uzorak je obeležen kao 1.0MD/ $\text{Ni}(\text{acac})_2$ .

#### **2.2.3. Pilarenje bentonita**

Pre samog procesa pilarenja izvršena je izmena katjona u međulamelarnom sloju smektitne faze polaznog bentonita  $\text{Na}^+$  katjonima. Ovaj postupak se naziva natrijumska izmena (Na–izmena). Proces Na–izmene izvršen je mešanjem MD sa 1,0 M rastvorom NaCl u toku 24 h [122]. Postupak mešanja je tri puta ponovljen svežim rastvorom NaCl. Odvajanje, ispiranje i sušenje uzorka nakon procesa Na–izmene izvršeno je na isti način kao što je prethodno opisano za uzorke tretirane kiselinom. Postupkom Na–izmene dobijena je homojonska glina koja je obeležena kao Na-MD.

Postupak pilarenja se sastojao od 6 faza: pripreme suspenzije Na-MD, dobijanja rastvora za pilarenje, interkalacije, ispiranja, sušenja i žarenja [30,123].

**Priprema suspenzije Na-MD** je podrazumevala dispergovanje 5,0 g Na-MD u 250 ml destilovane vode. Suspenzija je mešana 24 h na sobnoj temperaturi.

**Rastvor za pilarenje** je dobijen rastvaranjem određene količine metalnih katjona  $M^{n+}$  (gde je  $Me^{n+}=Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  i  $Ni^{2+}$ ) u vodi. Pripremana su tri pilarna rastvora različitih molarnih odnosa metalnih katjona: a) 90 % Al, 10% Fe, b) 85% Al, 10% Fe, 5% Ni i c) 90 %Al, 5% Fe, 5% Ni. Količina metalnih katjona je podešena tako da je odnos  $M^{n+}$  prema Na-MD bio 10 mmol  $M^{n+}$ /g bentonita. Dobijeni rastvor je zagrevan do 60 °C uz mešanje na magnetnoj mešalici. Peristaltičkom pumpom, brzinom od 1,0 ml/min, dodavan je rastvor NaOH tako da je odnos  $OH^-$  jona prema  $M^{n+}$  bio 2:1 sa ciljem dobijanja Al, Fe i Al, Fe, Ni polihidroksi katjona. Rastvor je ostavljen da se meša na temperaturi od 60 °C u toku 3 h, a zatim je ostavljen da se meša na sobnoj temperaturi preko noći. pH vrednost rastvora je podešena na vrednost 3,8 korišćenjem rastvora  $HNO_3$ . Uslovi pilarenja su odabrani u skladu sa literarnim navodima [74,79,81] i prethodnim istraživanjima na koja se ova disertacija nadovezuje [121,124].

**Interkalacija** polihidroksi katjona izvršena je postepenim ukapavanjem rastvora za pilarenje (peristaltičkom pumom brzinom od 1,0 ml/min) u prethodno zagrejanu Na-MD suspenziju na 80 °C uz konstantno mešanje. Nakon ukapavanja, mešanje je nastavljeno na 80 °C još 3h, a zatim je suspenzija ostavljena preko noći da se meša na sobnoj temperaturi.

**Ispiranje i sušenje** uzoraka nakon modifikacije izvršeno je na isti način kao što je prethodno opisano za uzorke tretirane kiselinom. S obzirom na to da se pilarenjem uvode nitratni joni, kraj dijalize određen je potpunim uklanjanjem  $NO_3^-$  jona, što je praćeno spektrofotometrijskom analizom dijalizata.

**Žarenje** uzoraka je obuvatala zagrevanje od 60 °C/min, uz zadržavanje na temperaturi od 120 °C 30 min, i dalje zagrevanje istom brzinom do 300 °C uz naknadno zadržavanje na toj temperaturi u trajanju od 2 h. Nakon toga je sledilo spontano hlađenje do sobne temperature.

Uzorci su označeni prema molarnim odnosima metalnih katjona korišćenih za pripremanje rastvora za pilarenje: AlFe10MD, AlFe10Ni5MD i AlFe5Ni5MD.

### 2.3. Metode karakterizacije

U ovom poglavlju opisane su metode pomoću kojih je izvršena termijska, hemijska, fazna i strukturna analiza kao i određivanje teksturalnih svojstava. Poglavlje pored toga obuhvata i način pripremanja bentonitom modifikovanih elektroda, kao i elektrohemijsku karakterizaciju ovih elektroda.

#### 2.3.1. Rendgenostrukturalna analiza

Rendgenostrukturalnom analizom (XRD), metodom rendgenske difrakcije praha na Philips PW 1710 difraktometru uz korišćenje  $\text{CuK}\alpha$  izvora zračenja ( $\lambda=0,154178$  nm), određen je mineralni fazni sastav polaznog i modifikovanih bentonita. Takođe rendgenostrukturalnom analizom, metodom orijentisanih preparata, određene su vrste minerala iz grupe smektita i izvršena je procena udela pojedinih smektitnih minerala u polaznom uzorku. Radni napon na cevi je bio 40 kV, jačina struje je iznosila 30 mA. Polazni uzorak je ispitan u opsegu  $3 - 70^\circ 2\theta$ , dok su modifikovani uzorci ispitan u opsegu  $3 - 50^\circ 2\theta$ . Uzorci su snimani sa korakom  $0,02^\circ$  i vremenskim zadržavanjem od 1 s na svakom koraku.

Na osnovu dobijenih vrednosti intenziteta (I) i položaja difrakcionih maksimuma  $2\theta$  ( $^\circ$ ) i njihovim upoređivanjem sa karticama Međunarodnog komiteta za difrakcione standarde (*eng. JCPDS-Joint Committee on Powder Diffraction Standards – JCPDS*) [125] identifikovane su prisutne kristalne faze.

Smektiti se ne mogu posmatrati kao pravi kristali [23], ali zbog svoje specifične slojevite strukture imaju jasno izražene difrakcione maksimume [126]. Međutim, detekcija smektita može biti otežana zbog toga što se njegova najjača refleksija, koja odgovara refleksiji sa 001 ravni, nalazi na niskim vrednostima  $2\theta$ . Ova oblast predstavlja osetljivo područje zbog instrumentalnih ograničenja snimanja [127]. Pored toga, ostale *hkl* refleksije smektita se često preklapaju sa refleksijama drugih mineralnih vrsta. Stoga se rade dodatni testovi koji omogućuju precizno određivanje smektita kao i određivanje vrsta minerala iz grupe smektita. Testovi se zasnivaju na promenama međuravanskog rastojanja između 001 ravni čije se vrednosti pomeraju u zavisnosti od strukture određene mineralne vrste i vrste tretmana [128,129]. Zbog toga se prave orijentisani preparati koji ističu 001 refleksije [126].

Vrednosti međuravanskog rastojanja se preračunavaju iz položaja difrakcionih maksimuma prema Bragovom (Bragg) zakonu [130]. ( $\lambda = 2d\sin\theta$ , gde je  $d$  – međuravansko rastojanje,  $\lambda$  – talasna dužina X-zraka, a  $\theta$  upadni ugao X-zraka).

### 2.3.1.1. Identifikacija glinenih minerala

Smektiti pripadaju bubrećim mineralima, odnosno katjoni koji se nalaze u međulamelnom prostoru imaju sposobnost zadržavanja polarnih molekula. Ovo svojstvo razlikuje smektite od drugih minerala i koristi se za preciznije određivanje smektita [126]. Zasićenje smektita parom etilen-glikola dovodi do povećanja međuravanskog rastojanja 001 ravni, čija vrednosti iznosi 1,7 nm [131]. Isto tako prilikom žarenja,  $d_{001}$  vrednost se kod smektitnih minerala smanjuje na oko 1,0 nm [23]. Ove promene vrednosti  $d_{001}$  rastojanja se lako mogu utvrditi rendgenskom analizom. Do porasta  $d_{001}$  vrednosti prilikom tretiranja smektita parom etilen-glikola dolazi zbog toga što veći polarniji molekuli etilen-glikola zamenjuju molekule vode u međulamelnom sloju. Sa druge strane smanjenje  $d_{001}$  vrednosti pri žarenju dešava se zbog uklanjanja molekula vode iz međulamelnog sloja. Osim promena u pravcu c (00l refleksija), mogu se zapaziti i one finije koje se odnose na veličinu ose u pravcu b (0k0 refleksija). Različite vrednosti osa u pravcu b ukazuju na različiti tip strukture (dioktaedarski i trioktaedarski) [126]. Veličina ose u pravcu b zavisi od veličine katjona koji se nalaze u oktaedarskom sloju. Dioktaedarski minerali u oktaedarskim slojevima sadrže trovalentne katjone, dok trioktaedarski minerali sadrže dvovalente katjone [23]. Povećanje naelektrisanja katjona dovodi do smanjenja njihovih jonskih radijusa [130]. Stoga, dioktaedarski smektiti imaju niže vrednosti  $d_{060}$  (0,149 nm – 0,150 nm) od  $d_{060}$  vrednosti trioktaedarskih smektita (0,152 nm – 0,154 nm) [128,129].

Grin-Keli (Greene-Kelley) test omogućava razlikovanje minerala iz grupe smektita prema položaju negativnog naelektrisanja u smektitu, koje može da se nalazi u oktaedarskom ili tetraedarskom sloju [131,132]. Ovaj test se zasniva na Hofman-Klemen (Hofmann–Klement) efektu, tj. kompenzaciji viška negativnog naelektrisanja koje potiče iz oktaedarskih slojeva, nakon zasićenja jonima malih dimenzija (kao što su  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$ ) i naknadnim žarenjem. Na ovaj način gubi se svojstvo bubrenja i dolazi do ireverzibilnog spajanja TOT slojeva. Kod smektitnih minerala kod kojih višak



negativnog naelektrisanja potiče iz tetraedarskih slojeva, svojstvo bubrenja se ne gubi nakon tretmana jonima malih dimenzija i naknadnog žarenja [23].

**Priprema uzoraka:** Orijetisani preparati pripremljeni su nanošenjem kapi vodene suspenzije polaznog uzorka na mikroskopske staklene pločice. Suspenzija je, potom, ostavljena da se suši na sobnoj temperaturi sa ciljem da minerali sa slojevitom strukturom spontano zauzumu paralelnu orijentaciju koja za posledicu ima višestruko pojačanje 001 difrakcionih maksimuma.

**Test 1: Test bubrenja:** Snimljena su tri difraktograma orijentisanog preparata: (1) netretiranog uzorka, (2) zasićenog parom etilen-glikola i (3) žarenog na 450°C.

**Test 2: Grin-Keli test:** Zasićenje polaznog uzorka jonima  $\text{Li}^+$  izvršeno je mešanjem polaznog uzorka sa 1,0 M rastvorom LiCl, prema ranije opisanoj proceduri za natrijumsku izmenu. Uzorak je potom žaren na 300 °C u toku 12 h. Od tako dobijenog uzorka pripreman je orijentisani preparat. Test bubrenja je sproveden pre samog snimanja, zasićenjem orijentisanog preparata etilen-glikolom.

### 2.3.2. Hemijska analiza

Thermo Scientific iCPA 6500 Duo ICP spektrometar je korišćen za hemijsku analizu svih ispitivanih uzoraka. Spektrometar je opremljen jednim monohromatorom i četiri polihromatora od kojih je jedan vakuumski, za talasne dužine ispod 200 nm. Kao generator plazme služio je RF generator frekvencije 27,12 MHz sa maksimalnom izlaznom snagom od 2,5 kW. Pre analize, uzorci su rastvoreni pomoću mikrotalasnog digestora (ETHOS1, Advanced Microwave Digestion System–Milestone S.r.l., Italija) Digestija uzoraka je rađena po metodi Digestion Application Note DG-CE-23. Količina uzorka je bila 100,0 mg, a za rastvaranje su korišćeni sledeći reagensi: 5,0 cm<sup>3</sup> H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85 mas. %, 3,0 cm<sup>3</sup> HCl 37 mas. % i 0,5 cm<sup>3</sup> HF 40 mas. % (svi p.a. čistoće). Mikrotalasni program je podrazumevao režim zagrevanja od 22 °/min do 220 °C uz zadržavanje na 220 °C u trajanju od 20 minuta.

### 2.3.3. Određivanje kapaciteta katjonske izmene

Kapacitet katjonske izmene određivan je standardnom amonijum-acetatnom metodom [133]. Po ovom metodu glina se prevodi u amonijačni oblik tretiranjem sa rastvorom amonijum-acetata u višku. Zatim se dodavanjem NaOH iz gline oslobađa

vezani amonijak (istiskivanje slabe baze jačom). Amonijak se zatim predestiliše i uvodi u kiselinu poznate koncentracije. Višak kiseline se određuje volumetrijskom metodom kiselo-bazne titracije standardnim rastvorom NaOH.

#### **2.3.4. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom**

Infracrveni spektri sa Furijeovom transformacijom (*eng. Fourier transform infrared spectroscopy – FTIR*) su snimljeni u intervalu talasnih brojeva od 4000 do 400  $\text{cm}^{-1}$  sa rezolucijom od 2  $\text{cm}^{-1}$  u režimu transmisije, korišćenjem Thermo Nicolet 6700 FTIR spektrometra. Ispitivani uzorci su pripremani tehnikom KBr pastile. KBr pastile su pripremane presovanjem smeše 200 mg fino sprasenog, spektroskopski čistog KBr prethodno osušenog na 120 °C i 2 mg sprasenog ispitivanog uzorka. Ovako dobijene pastile uzoraka su sušene na 120 °C u toku 6 h i hladene u eksikatoru pre snimanja FTIR spektara.

#### **2.3.5. Termogravimetrijska analiza**

Termogravimetrijskom analizom (TGA) na uređaju SDT Q600 (TA Instruments) ispitana je termička stabilnost polaznog uzorka u cilju utvrđivanja temperaturnog intervala u kome se mogu izvoditi različite modifikacije, a da pritom ne dolazi do promena u strukturi smektita. Analiza je vršena u temperaturnom intervalu od 25 do 1000 °C. Uzorak je zagrevan u struji vazduha, brzinom od 10 °C/min.

#### **2.3.6. Elektronska paramagnetna rezonancija**

Snimanje EPR spektara svih ispitivanih praškastih uzoraka vršeno je na EPR spektrometru Bruker Elexsys II E540 u X-oblati od 9,5 GHz na sobnoj temperaturi. Magnetno polje modulirano je frekvencijom 100 kHz i amplitudom 2G. Korišćena je snaga mikrotalasa od 6,3 mW, oblast skeniranja 5140 G i vreme skeniranja 4 min. Dobijeni spektri su analizirani korišćenjem Xepr softvera (Bruker BioSpin Germany).

### 2.3.7. Niskotemperaturna fizisorpcija azota

Niskotemperaturne adsorpciono-desorpcione izoterme azota (-196 °C) su snimljene korišćenjem Sorptomatic 1990 Thermo Finnigan sorptomata za sve ispitivane uzorke. Pre snimanja uzorci su degazirani na 160 °C u toku 20 h na pritisku od  $10^{-1}$  Pa radi uklanjanja svih primesa sa površine uzoraka. Za obradu podataka dobijenih na osnovu adsorpciono-desorpcionih izoterma azota korišćen je softver WinADP i pomoću različitih metoda [68,134-136] određivani su sledeći parametri porozne strukture: specifična površina uzoraka, ukupna zapremina pora, zapremina mikropora i zapremina mezopora, kao i raspodela pora po prečnicima pora.

Ukupna zapremina pora,  $V_{0,98}$ , izračunata je prema metodi Gurviča (Gurvich) [134,136] na osnovu vrednosti zapremine azota na relativnom pritisku  $p/p_0=0,98$  i gustini tečnog azota na 77 K koja iznosi  $0,88 \text{ g/cm}^3$ .

Ukupna zapremina mezopora,  $V_{\text{mes}}^{\text{BJH}}$ , određivana je prema modelu Baret, Džojner, Halenda (Barrett, Joyner, Halenda) (BJH metod) [135].

Kao posledica raznovrsnosti u načinu slaganja lamela, čestica i agregata, u glinenim uzorcima se javljaju mikro, mezo i makro pore. Pri određivanju specifične površine BET metodom tačnost zavisi od porozne strukture adsorbensa i intenziteta interakcije adsorbens-adsorbat. Najtačnijim se smatraju rezultati dobijeni adsorpcijom azota na materijalima koji imaju makro i mezo pore ili su neporozni [40]. Kada se ispituju materijali u kojima se javljaju i mikro pore, za procenjivanje zapremine i površine mikro pora i specifične spoljašnje površine koja uključuje mezo i makro pore, pogodnije je koristiti metod t-dijagrama ili  $\alpha_s$ -metod [136-139].

Prema modelu Brunauer, Emet, Teler (Brunauer, Emmett, Teller) je dobijena dobro poznata dvoparameterska BET jednačina [68,135,136], koja se najčešće koristi za određivanje ukupne specifične površine mezoporoznih materijala. Utvrđeno je da je za materijale koji pored mezoporoznosti poseduju i mikoporoznost za određivanje ukupne specifične površine primerenije koristiti troparametersku BET jednačinu [136]. S obzirom na to da su neki od ispitivanih materijala, u ovom radu, pored mezoporoznosti posedovali i značajnu mikroporoznost, specifična površina svih uzoraka,  $S_{\text{BET}} [\text{m}^2\text{g}^{-1}]$ , je izračunata iz linearnog dela krive u oblasti relativnog pritiska od 0,05 do 0,35 kako za dvoparametersku –  $S_{\text{BET}}(2)$  tako i za troparametersku –  $S_{\text{BET}}(3)$  BET jednačinu.

Za određivanja parametara porozne strukture korišćen je i t-metod, koji su razvili Lipens i De Bur (Lippens i De Boer) [137]. Pomoću ove metode određenja je *specifična površina*,  $S_t$ . Uspešnost t-metoda zavisi od izbora referentne izoterme, a u ovom radu korišćena je izoterma po modelu Harkins-Jura, za koju je utvrđeno da se može uspešno primenjivati za glinene uzorke [139].

*Površina mikropora*,  $S_{mic}$ , izračunavana je kao razlika specifične površine  $S_{BET}$  (3) korišćenjem i spoljašnje površine  $S_{mic} = S_{BET} (3) - S_t$ .

### **2.3.8. Elektrohemijska karakterizacija**

#### **2.3.8.1. Priprema elektroda**

Elektroda od staklastog ugljenika modifikovana je različitim materijalima na bazi bentonita. Svaki pojedinačni praškasti uzorak bentonita je dispergovan u 5% rastvoru Nafiona pomoću ultrazvučnog kupatila. Odnos svih uzoraka modifikovanih bentonita prema rastvoru Nafiona® bio je 5 mg: 0,1 cm<sup>3</sup>. Po 10 µl tako pripremljene suspenzije je nanošeno na rotirajuću disk GC elektrodu sa aktivnom površinom od 0,0314 cm<sup>2</sup>. Nakon isparavanja rastvarača, čestice bentonitne gline su bile uniformno raspoređene u obliku tankog filma na površini elektrode. Elektrode su merene pre i posle nanošenja gline. Masa tankog filma je iznosila približno 0,7 mg za sve ispitane elektrode. GCE sa nanetim tankim slojem bentonita korišćena je kao radna elektroda u tro-elektrodnoj elektrohemijskoj ćeliji. Sve elektrode modifikovane bentonitom označavane su kao GC-oznaka za korišćeni modifikovani bentonit.

#### **2.3.8.2. Elektrohemijska merenja**

Ispitivanje uticaja modifikacije bentonita na elektrohemijsko ponašanje GC-bentonitnih elektroda vršeno je u kiseljoj sredini. Korišćena je metoda ciklične voltametrije i vodeni rastvor H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> koncentracije 0,10 M. Sva snimanja su vršena na sobnoj temperaturi u intervalu potencijala između potencijala izdvajanja vodonika (-0,3 V) i izdvajanja kiseonika (1,1 V), pri brzini polarizacije od 10 mV s<sup>-1</sup>, bez rotacije elektrode. Elektrode modifikovane bentonitom su porozne elektrode na kojima se javlja velika kapacitivna struja, koja raste sa brzinom polarizacije. Za merenja je stoga odabrana mala brzina polarizacije, kako bi se smanjila pojava kapacitivne struje [140].

Elektrohemijska ispitivanja sprovedena su na potenciostatu proizvođača Methrom AG Switzerland model Methrom 797 VA Computrace. Kao referentna elektroda korišćena je Ag/AgCl elektroda, a kao kontra elektroda korišćena je platinska žica prečnika 0,5 mm.

#### **2.4. Elektrohemijska ispitivanja u kiselom rastvoru fenola**

Jedan od ciljeva ove disertacije bio je da se utvrdi koji od modifikovanih bentonita predstavlja materijal kojim treba modifikovati GC elektrodu da bi se dobila elektroda koja se pouzdano može koristiti za detekciju i degradaciju fenola u vodenim rastvorima. Sve elektrode su ispitane u reakciji elektrooksidacije fenola. Rastvor koji je korišćen za ova ispitivanja bio je 0,01 M rastvor fenola u 0,10 M rastvoru H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Za svaki ciklus ispitivanja pripremane su sveže elektrode.

Pre ispitivanja modifikovanih bentonita kao elektrodnih materijala u reakciji elektrooksidacije fenola, ispitan je uticaj Nafiona®. Takođe, ispitan je i uticaj ugljeničnog crnog u formi kompozitnih elektroda. Kompozitne elektrode su pripremane dispergovanjem smeše bentonita i ugljeničnog crnog (*eng. Carbon black – CB*) u 5 mas% rastvoru Nafiona® u ultrazvučnom kupatilu. Maseni odnos bentonita i ugljeničnog crnog bio je 9:1 [30,31].

Da bi se kompozitne elektrode razlikovale od elektroda koje ne sadrže ugljenično crno oznakama kompozitnih elektroda dodata je zvezdica (\*). S obzirom na to da su sve elektrode sadržale Nafion®, prisustvo Nafion® je radi jednostavnosti označavanja izostavljeno iz obeležavanja elektroda.

Svi ciklični voltamogrami snimani su u rastvoru (0,10 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,01 M fenol) pri istim eksperimentalnim uslovima koji su korišćeni pri elektrohemijskim ispitivanjima u vodenom rastvoru H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

### **3. Rezultati i diskusija**

#### **3.1. Karakterizacija polaznog materijala**

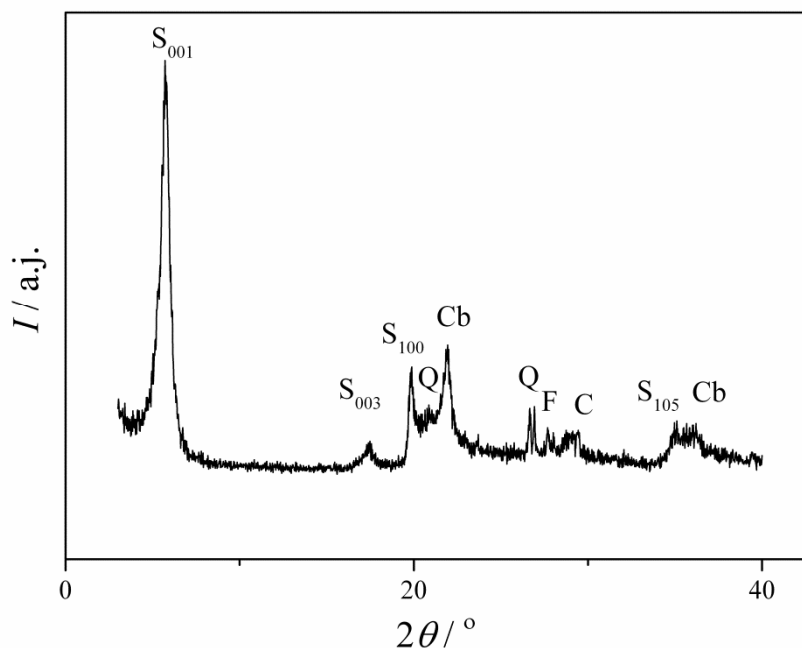
Bentonitne gline su fino disperzne stene smektitnog sastava. Pri obrazovanju ležišta obično su prisutni hidroliskuni (ilit), kaolinit, paligorskit, nontronit, zeolit, kristobalit, kvarc, feldspat i drugi minerali. Najčešće su paragenetski povezani sa tufovima, vulkanogeno-sedimentnim i karbonatnim kompleksima, a često i sa ugljevima. Bentoniti mogu nastati različitim alternacijama vulkanskog stakla, homogenom sedimentacijom u marinskoj sredini i pretaloženjem kora raspadanja ležišta [141]. Zbog različite "istorije" nastanka nemoguće je govoriti o jedinstvenim svojstvima gline. Sa druge strane, često se gline podvrgavaju modifikaciji sa ciljem dobijanja materijala tačno definisanih svojstava. Bez poznavanja hemijskih i fizičkih svojstava gline nije moguće razumeti, predviđati, planirati i modifikovati njena svojstva. Stoga je neophodno izvršiti detaljnu fizičko-hemijsku karakterizaciju gline dobijene iz svakog pojedinačnog ležišta.

U daljem tekstu biće predstavljeni rezultati detaljne fizičko-hemijske karakterizacije bentonitne gline dobijene iz domaćeg ležišta Mečji Do.

##### **3.1.1. Rendgenostrukturalna analiza**

Najefikasniji način da se utvrdi fazni sastav nekog rastresitog materijala kao i da se prate promene u faznom sastavu prilikom modifikacije jeste metoda rendgenostrukturalne analize praha [126]. Smektit se ne mogu posmatrati kao pravi kristali [23], ali zbog svoje specifične slojevite strukture imaju karakteristične difrakcione maksimume [126]. Smektit se u prirodi nikada ne nalaze u čistom obliku već se nalaze u smeši pratećih minerala, kao što su kvarc, feldspat, kalcit, kristobalit, pirit, hlorit, kaolinit, ilit i drugi [142]. Difrakcioni maksimumi smektita često mogu biti preklopljeni difrakcionim maksimuma pratećih mineralnih vrsta prisutnih u uzorku. Stoga se često rade dodatni testovi, koji su detaljno opisani u eksperimentalnom delu, pomoću kojih je moguće razlikovati smektit od drugih mineralnih vrsta prisutnih u uzorku kao i razlikovati različite mineralne vrste iz grupe smektita.

Rezultati rendgenostrukturalne analize polaznog uzorka su prikazani na slikama od 3.1 do 3.3. Na slici 3.1 prikazan je difraktogram praha, dok su difraktogrami orijentisanih preparata prikazani na slikama 3.2 i 3.3 nakon testa bubrenja i Grin-Keli testa, redom.



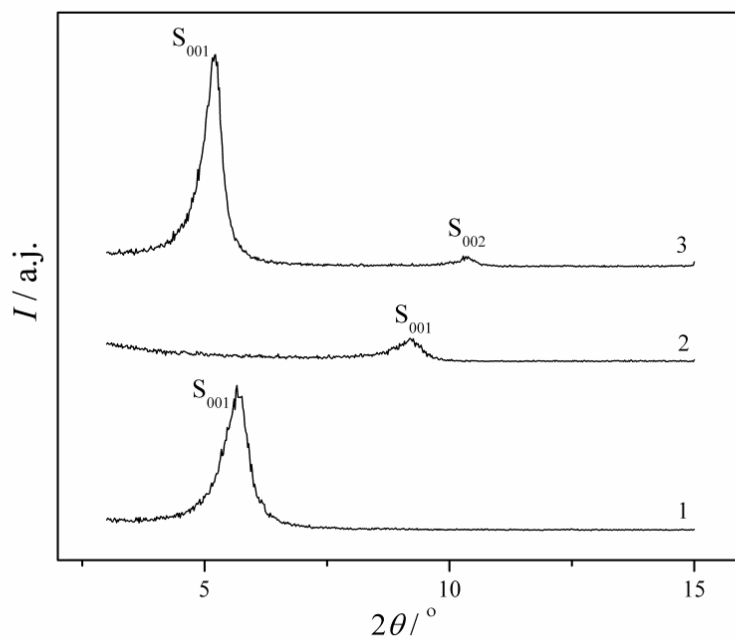
**Slika 3.1.** Difraktogram praha polaznog uzorka (S – smektit, Cb – kristobalit, Q – kvarc, F – feldspat, C – kalcit).

Na osnovu difraktograma praha, identifikovane su sledeće faze u ispitivanom polaznom uzorku [125]: smektit (S), kristobalit (Cb), feldspat (F), kvarc (Q) i kalcit (C).

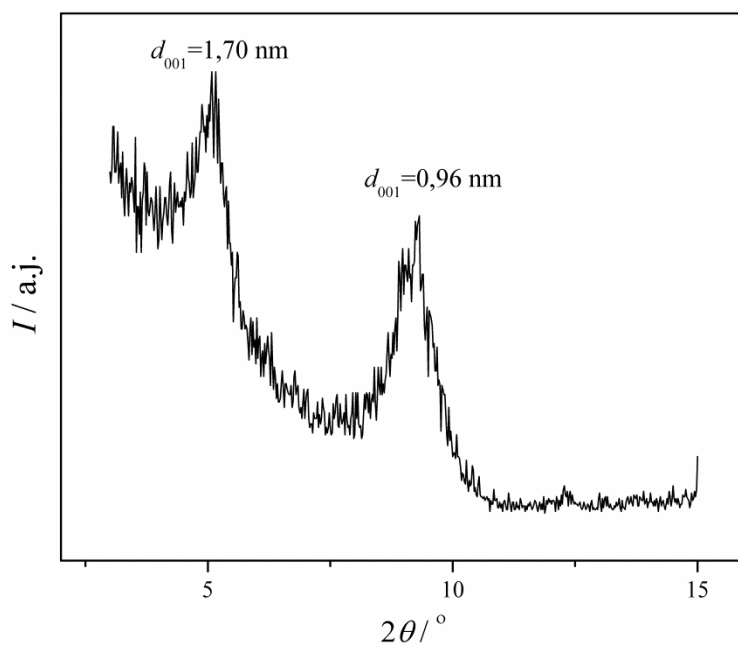
Na slici 3.2. su predstavljeni difraktogrami orijentisanih preparata: (1) netretiran, (2) žaren i (3) nakon zasićenja etilen-glikolom, snimljeni u opsegu  $2\theta$  u kom mogu da se prate promene položaja maksimuma 001 refleksije smektita. Difrakcioni maksimum netretiranog uzorka, koji odgovara međuravanskom rastojanju od 1,52 nm nakon tretiranja etilen-glikolom se pomerio na 1,70 nm, a nakon žarenja na 0,96 nm. Ovakvo ponašanje je karakteristično za bubreće minerale, kao što je smektit, i stoga predstavlja dodatni dokaz prisustva smektita u uzorku [23,126,129,131].

Vrednost međuravanskog rastojanja 001 ravni od 1,52 nm ukazuje na to da je  $\text{Ca}^{2+}$  glavni izmenjivi katjon u smektitu polaznog uzorka [143].

Položaj 060 refleksije smektita (slika 3.1) kome odgovara vrednost međuravanskog rastojanja,  $d_{060}$ , od 0,150 nm, potvrđuje da je jedinična kristalna ćelija smektita, dioktaedarskog tipa [128,129].



**Slika 3.2.** Difraktogrami orijentisanih preparata polaznog uzorka: (1) netretiran; (2) žaren i (3) zasićen etilen-glikolom.



**Slika 3.3.** Difraktogram orijentisanog preparata polaznog uzorka nakon Grin–Keli testa: tretiran LiCl, zagrejan na  $300^\circ\text{C}$  i zasićenih etilen-glikolom.



Na difraktogramu polaznog uzorka nakon Grin–Keli testa, slika 3.3, uočavaju se dva refleksiona maksimuma čiji položaji odgovaraju  $d_{001}$  vrednostima od približno 1,70 i 0,96 nm. Dva difrakciona maksimuma ukazuju da se u polaznom uzorku nalazi više različitih minerala iz grupe smektita.

Difrakcioni maksimum na 1,70 nm odgovara mineralima koji nakon zasićenja LiCl i žarenja na 300°C nisu izgubili svojstvo bubrenja tj. kod kojih višak negativnog naelektrisanja potiče iz tetraedarskih slojeva (bajdelit, nontronit, saponit), dok difrakcioni maksimum na 0,96 nm odgovara mineralima koji su izgubili svojstvo bubrenja nakon zasićenja LiCl, tj. kod kojeg višak negativnog naelektrisanja potiče iz oktaedarskih slojeva (monmorijonit, hektorit) [131,132]. Kako je prethodno utvrđeno da smektit pripada grupi dioktaedarskih smektita, refleksije ne mogu poticati od saponita i hektorita koji pripadaju grupi trioktaedarskih smektita. Hemijska analiza (tabela 3.1) isključuje nontronit koji ima visok sadržaj gvožđa koje je u oktaedarskim slojevima dominantna vrsta u odnosu na aluminijum. Sva ova razmatranja dovode do zaključka da pik koji se javlja na 1,70 nm pripada bajdelitu, dok drugi pik koji se javlja na 0,96 nm pripada monmorijonitu.

Relativne količine smektitnih minerala su određene odnosom površina dobijenih pikova. Utvrđeno je da smektitna faza u polaznom materijalu sadrži približno 60% monmorijonita i 40% bajdelita [117].

### **3.1.2. Hemijska analiza**

Kako fazni sastav bentonite gline (vrsta i udeo svih minerala prisutnih u uzorku) varira u zavisnosti od porekla gline tako varira i njen hemijski sastav [144]. Najveći značaj hemijske analize glinenih minerala je taj što daje informacije o prirodi izomorfni supstituenata i na taj način može dati informacije o poreklu i mestu naelektrisanja u rešetki. Međutim, zbog prisutnih nečistoća u uzorku kao i prisutnih izmenjivih katjona koji mogu da sadrže katjone koji se izmorfno izmenjuju u kristalnoj rešetki, ova metoda predstavlja samo dopunu drugim metodama, posebno XRD analizi [145].

Hemijska analiza u ovom radu rađena je kao dopuna drugim metodama sa akcentom na praćenju promena sadržaja gvožđa i nikla prilikom modifikacije.

Hemijski sastav polazne gline izražen u masenim procentima dat je u tabeli 3.1.

**Tabela 3.1.** Sadržaj oksida metala u polaznom uzorku.

Uzorak	Sadržaj oksida (mas %)								
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	NiO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
MD	66,0	24,6	2,4	2,5	3,1	<0,01	0,5	0,7	0,2

Visok sadržaj silicijuma i aluminijuma, u polaznom uzorku, dobijen hemijskom analizom u skladu je sa XRD analizom koja je potvrdila prisustvo alumosilikata (smektiti i feldspat) i dve alotropske modifikacije silicijum oksida (kvarc i kristobalit). Magnezijum i gvožđe su uobičajene vrste prisutne u strukturi smektita i najvećim delom se nalaze u oktaedarskom sloju umesto jona aluminijuma, koje izmenjuju izomorfnom supstitucijom, a na istim mestima se može naći i Ti<sup>4+</sup> u tragovima [23]. Prisustvo kalcijuma, natrijuma, kalijuma i magnezijuma može da potiče od izmenjivih katjona koji se nalaze u međulamelarnom sloju smektita. Kalcijum potiče i od prisutnog kalcita (CaCO<sub>3</sub>) u uzorku. Pored smektita kalijum, natrijum i kalcijum mogu poticati i od feldspata (KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> i CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>).

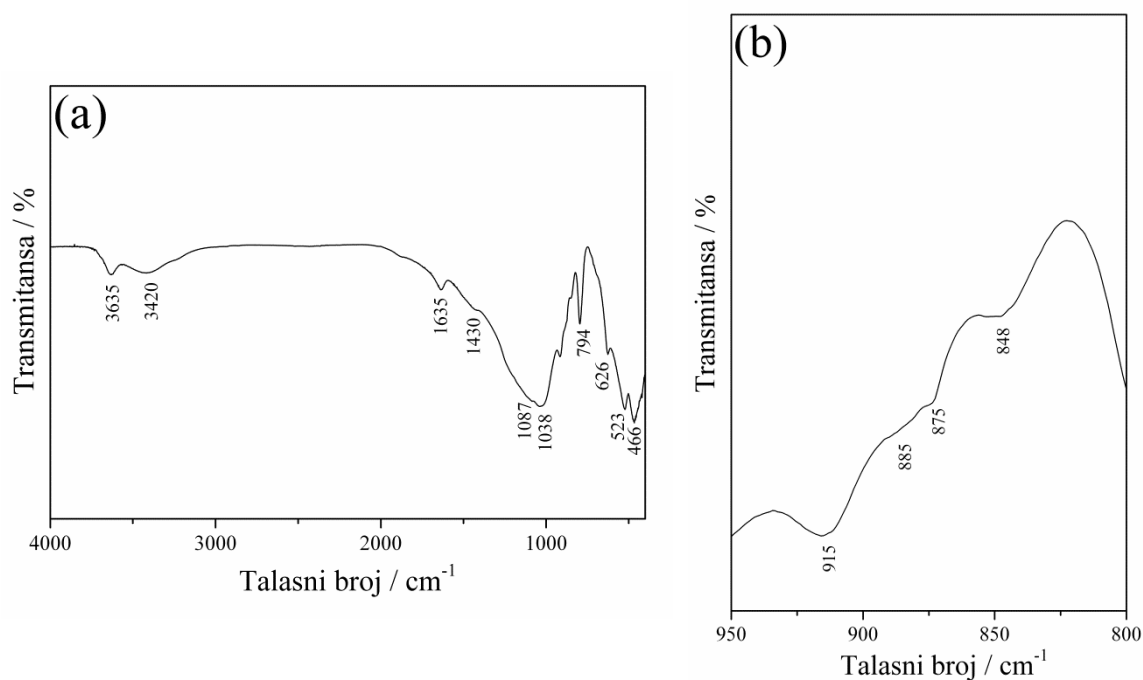
### 3.1.3. Kapacitet katjonske izmene

Od svih prisutnih faza u polaznom uzorku jedino smektiti poseduju svojstvo da izmenjuju katjone. S obzirom na to da modifikacija smektita korišćena u ovom radu počinje izmenom katjona u međulamelarnom sloju, poznavanje vrednosti kapaciteta katjonske izmene je veoma važno u planiranju eksperimenta. Pomoću amonijum-acetatne metode [133] određen je kapacitet katjonske izmene (*eng. cation exchange capacity, CEC*) polaznog bentonita. Za polazni uzorak, frakcije manje od 74 µm, vrednost CEC iznosi **79,5 mmol/100 g** osušenog bentonita.

### 3.1.4. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom

Metoda infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom (FTIR), kao metoda komplementarna metodi rendgenostrukturne analize, se primenjuje u analizi glina i glinenih minerala [49,146-148]. Spektri glina se najčešće snimaju u srednjoj infracrvenoj oblasti ( $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ ) [148] tehnikom KBr pastile [49]. Dobijeni FTIR spektri pružaju značajne informacije o uređenosti strukture, prirodi izomornih supstituenata, pružaju mogućnost razlikovanja molekula vode od strukturnih hidroksilinih grupa, kao i prisustva kristalnih i amornih nečistoća [147]. Istežuće OH vibracije, većine slojevitih silikata, se nalaze u oblasti  $3400\text{--}3750\text{ cm}^{-1}$ . Metal-OH deformacione vibracije se nalaze u oblasti  $600\text{--}950\text{ cm}^{-1}$ . Istežuće Si-O i Al-O vibracije se nalaze u oblasti  $700\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ , dok se deformacione Si-O i Al-O nalaze u oblasti  $150\text{--}600\text{ cm}^{-1}$  [146]. Na osnovu položaja i oblika OH i Si-O vibracija moguće je razlikovati strukturne karakteristike silikata: slaganje slojeva (1:1 i 2:1 silikati) i tip jedinične kristalne ćelije (dioktaedar ili trioktaedar) kao i hemijski sastav oktaedarskih slojeva. Na položaj i oblik istežućih i deformacionih OH vibracija utiče uglavnom priroda oktaedarskih katjona koji su vezani za OH grupu. U manjoj meri na istežuće OH vibracije utiču i izmenjivi katjoni zbog razlika u njihovom radijusu, valenci i energiji hidratacije. Na oblik i poziciju istežućih i deformacionih Si-O vibracija kao i na deformacione OH vibracije utiče način slaganje slojeva i tip jedinične kristalne rešetke [147].

Na slici 3.4 a je prikazan FTIR spektar polaznog uzorka snimljen u opsegu  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ . U tabeli 3.2 su dati talasni brojevi i asignacija FTIR traka minerala i/ili vrsta koje se javljaju u polaznom materijalu. FTIR spektar polaznog uzorka u opsegu  $950\text{--}800\text{ cm}^{-1}$  posebno je izdvojen na slici 3.4 b, jer se u toj oblasti vide trake koje potiču od strukturnog gvožđa.



**Slika 3.4.** FTIR spektri polaznog uzorka: (a) 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  oblast i (b) 950–800  $\text{cm}^{-1}$  oblast.

**Tabela 3.2.** Karakteristične FTIR trake za polazni uzorak [147].

<i>Mineral/ vrsta</i>	<i>Odgovarajuće trake</i>	<i>Opseg talasnih brojeva, <math>\text{cm}^{-1}</math></i>
Smektit	OH istežuća, u $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ okruženju	3635
	Si-O-Si istežuća tetraedarskog sloja	1038
	OH deformaciona od strukturnog $\text{AlAlOH}$	915
	OH deformaciona od strukturnog $\text{AlMgOH}$	848
	OH deformaciona, od strukturnog $\text{AlFeOH}$	885
	Al-O-Si deformaciona iz oktaedarskog sloja	523
	Si-O-Si deformaciona u smektitu i/ili amorfnoj fazi	466
Kalcit	$\text{CO}_3$ istežuća	1430
	savijajuća	875
Kristobalit	Si-O istežuća	794
	Si-O savijajuća	626
Voda	OH istežuća	3420
	OH deformaciona	1635

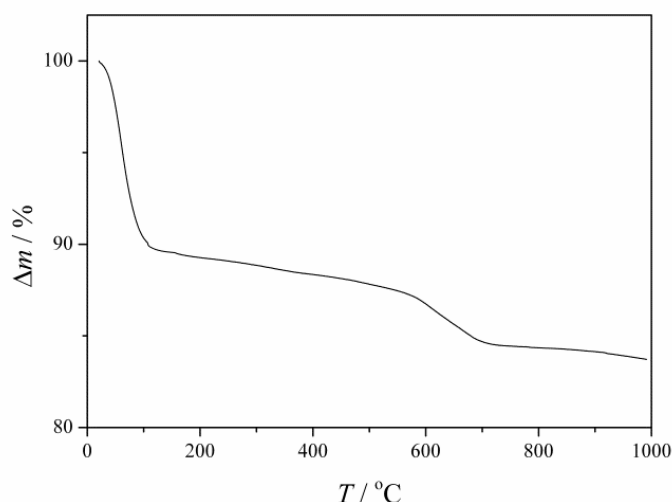
Trake u FTIR spektru polaznog uzorka su pripisane smektitu, vodi, kristobalitu i kalcitu [147]. Široke trake na oko  $3420\text{ cm}^{-1}$  i  $1630\text{ cm}^{-1}$  potiču od istežućih i deformacionih vibracija hidroksilne grupe molekula vode prisutne u smektitu [149]. Široka traka koja odgovara istežućim O–H vibracijama u molekulima vode u intervalu  $3400\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$  je uobičajena za dioktaedarske smektite [150]. Široka traka na oko  $3635\text{ cm}^{-1}$  je pripisana istežućoj vibraciji hidroksilne grupe različitog okruženja (AlAlOH, AlFeOH i AlMgOH) [147]. Položaj trake na ovoj frekvenciji karakterističan je za smektite sa visokim sadržajem Al u oktaedarskom sloju [49], a u skladu je i sa rezultatima hemijske analize (tabela 3.1). Tri deformacione vibracione trake hidroksilne grupe pripisane AlAlOH, AlFeOH i AlMgOH su registrovane na  $915\text{ cm}^{-1}$ ,  $885\text{ cm}^{-1}$  i  $848\text{ cm}^{-1}$ , redom. Druge dve vibracije ukazuju da su gvožđe i magnezijum delimično zamenili aluminijum u oktaedarskom sloju [57]. Traka koja potiče od AlFeOH savijajuće vibracije je manje izražena od traka koje potiču od AlAlOH i AlMgOH savijajućih vibracija, zbog manjeg sadržaj gvožđa u polaznom uzorku u poređenju sa sadržajem aluminijuma i magnezijuma (tabela 3.1). Deformacione vibracije OH grupe kod dioktaedarskih minerala se nalaze u oblasti  $950\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ , dok se kod trioktaedarskih minerala nalaze na nižim frekvencijama  $700\text{--}600\text{ cm}^{-1}$  [49]. Položaj deformacionih OH vibracija kod ispitivanog uzorka predstavlja još jednu potvrdu da su smektiti kod ovog uzorka dioktaedarskog tipa. Traka na oko  $1038\text{ cm}^{-1}$  sa ramenom na  $1090\text{ cm}^{-1}$  je pripisana Si-O istežućoj vibraciji dok je traka na  $466\text{ cm}^{-1}$  pripisana Si-O deformacionoj vibraciji tetredarskog sloja [147]. Traka na  $523\text{ cm}^{-1}$  pripisana je Si-O-Al (gde je Al oktaedarski katjon).

Pored svih navedenih traka koje su pripisane dioktaedarskom smektitu još četiri trake su pripisane pratećim mineralima. Trake na  $794\text{ cm}^{-1}$  i  $626\text{ cm}^{-1}$  su pripisane kristobalitu [57], dok su trake na  $1430\text{ cm}^{-1}$  i  $875\text{ cm}^{-1}$  pripisane kalcitu [48].

### 3.1.5. Termijska analiza

Termogravimetrijska analiza (TGA) je jedna od najstarijih analitičkih tehnika koja se koristi u analizi glina i glinenih minerala. Ova metoda zasniva se na praćenju promena mase uzorka koje nastaju kontrolisanom promenom temperature u kontrolisanom okruženju [151,152]. Kod glina i glinenih minerala promena mase je najčešće uzrokovana gubitkom vode i termičkim razlaganjem nečistoća prisutnih u uzorku, kao što su  $\text{CaCO}_3$  i  $\text{CaSO}_4$ , uz oslobađanje gasovitih produkata [151].

Termička svojstva polaznog uzorka su ispitana kako bi se procenili temperaturni intervali u kojima se može izvoditi modifikacija smektita, a da pritom ne dođe do termički izazvanih promena u njegovoj strukturi. Na slici 3.5. je dat TG dijagram polaznog uzorka dobijen pri brzini zagrevanja od  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ .



**Slika 3.5.** TG dijagram polaznog uzorka.

Na TG dijagramu polaznog uzorka uočava se višestepeni gubitak mase. TG kriva ima najveći gubitak mase u temperaturnom opsegu od 20–110 °C koji potiče od izdvajanja vode prisutne u međulamelarnom sloju [23,151,153]. Pri temperaturi od 110–550 °C kriva ima plato, što ukazuje na termičku postojanost materijala u ovom temperaturnom intervalu. Drugi interval 550–700 °C u kom dolazi do značajnijeg gubitka mase potiče od izdvajanja strukturno vezane vode. Ova promena praćena je promenama u kristalnoj strukturi. Literaturni podaci pokazuju da se razgradna kalcijum-karbonata uz oslobađanje  $\text{CO}_2$  dešava u temperaturnom intervalu 600–850 °C [154]. Kako je XRD analiza potvrdila prisustvo kalcita u polaznom uzorku gubitak mase u temperaturnom

intervalu 550–700 °C, može poticati pored izdvajanja strukturno vezane vode i od termičkog razlaganja kalcita.

Na osnovu rezultata termogravimetrijske analize bilo je moguće definisati režime žarenja za koje se može tvrditi da neće dovesti do narušavanja smektitne strukture.

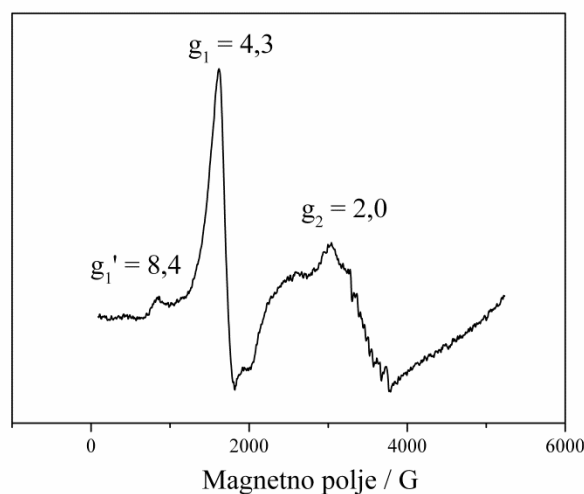
### 3.1.6. Elektronska paramagnetna rezonancija

Gline često sadrže paramagente centre kao što su joni prelaznih metala ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{V}^{4+}$ ,  $\text{VO}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{2+}$ ); strukturni defekti ( $\text{O}^-$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{Al-O}^-$ ,  $\text{Si-O}^-$ ,  $\text{Al-O}^-$ - $\text{Al}$ ) i radikali organskih jedinjenja ( $\text{RCO}\cdot$ ). Stoga, elektronska paramagnetna rezonantna (EPR) spektroskopija predstavlja dopunsku metodu za ispitivanje glina i glinenih minerala, posebno kada je količina ovih vrsta u uzorku mala [155].

U ovom radu EPR spektroskopija je korišćena u cilju dobijanja detaljnih informacija o uticaju kisele modifikacije i prisustva nikla na strukturno gvožđe prisutno u smektitu. Takođe, EPR spektroskopija je korišćena radi utvrđivanja načina ugradnje gvožđa i nikla u pilarene uzorke.

EPR spektri prelaznih metala su veoma osetljivi na svoje lokalno okruženje [156,157]. U uzorku gline, gvožđe se može naći u strukturi glinenih minerala (izomorfna supstitucija) u interlamelarnom prostoru kao i u sastavu faza nezavisnih od smektitne faze (npr. gvožđe oksid). EPR spektroskopijom moguće je razlikovati sve ove vrste.

Na slici 3.6. je dat EPR spektar praha polaznog uzorka.



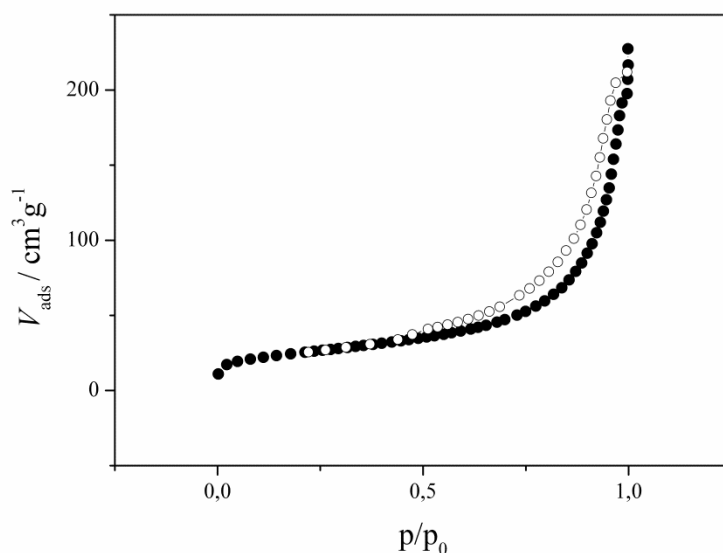
**Slika 3.6.** EPR spektar polaznog uzorka.

Na EPR spektru može se uočiti nekoliko rezonantnih linija:  $g_1'=8,4$ ,  $g_1=4,3$  i  $g_2=2,0$ . Rezonantna linija na  $g_1=4,3$  odgovara izolovanim  $Fe^{3+}$  katjonima u oktaedarskom i tetraedarskom okruženju [158-160]. Pojavljivanje ove trake u EPR spektru polaznog uzorka verovatno je povezano sa  $Fe^{3+}$  jonima koji su izomorfno zamenili  $Al^{3+}$  i u manjoj meri  $Si^{4+}$  jone u strukturi smektita. Rezonantna linija slabog intenziteta na 8,4 je povezana sa rezonantnom linijom na  $g_1=4,3$  [160] i odnosi se na iste vrste.

U oblasti  $g_2=2$  uočava se preklapanje široke rezonantne linije i slabijih „testerastih“ linija koje potiču od hiperfine strukture. Široka rezonantna linija potiče od superparamagnetnih klastera gvožđe oksihidroksida, dok hiperfina struktura potiče od tragova metala kao što su Mn, Ti i V prisutnih u uzorku gline [161].

### 3.1.7. Niskotemperaturna fizisorpcija azota

Bentoniti su materijali koji imaju razvijenu poroznu strukturu. Kod bentonita se javljaju mikro, mezo i makro pore kao posledica različitog načina slaganja lamela, čestica i agregata. Snimanjem adsorpciono-desorpcionih izoterma azota na  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  ispitivana su teksturalna svojstva polaznog bentonita (slika 3.7).



**Slika 3.7** Adsorpciono-desorpciona izoterma azota dobijena za polazni uzorak.

Prema IUPAC-ovoj klasifikaciji dobijena izoterma se može svrstati u izoterme tipa II sa H3 tipom histerezisne petlje. Ovaj tip izoterma je karakterističan za materijale koji imaju čestice ili agregate čestica pločastog oblika koje formiraju pore tipa proreza [68,134,136,162]. Deo izoterme na nižim potencijalima odgovara formiranju monosloja



adsorbovanog gasa. Dalji porast pritiska izaziva formiranje drugog sloja adsorbovanih molekula, zatim trećeg i tako redom (višeslojna adsorpcija) sve dok ravnotežni pritisak ne dostigne vrednost napona zasićene pare gasa koji se adsorbuje ( $p/p_0=1$ ) kada dolazi do njegove kondenzacije. S obzirom na to da je fizisorpcija reverzibilna, to pri opadanju pritiska pri istoj temperaturi, dolazi do desorpcije gasa duž iste izoterme. Odstupanja se javljaju samo u slučaju veoma poroznih adsorpcionih površina koje sadrže veoma fine kapilare u kojima je napon pare manji nego iznad ravne površine, tako da se dešava kapilarna kondenzacija. Desorpcija je tada otežana i kriva adsorpcione izoterme pokazuje histerezis pri desorpciji [163].

U oblasti niskog relativnog pritiska uočava se manji skok u odnosu na x-osu što ukazuje na to da i u polaznom uzorku postoje mikropore. Kada se ispituju materijali u kojima se javljaju i mikro pore pored mezopora umesto klasične dvoparametarske BET jednačine pravilnije je koristiti troparametarsku jednačinu [136]. Iako se vredosti  $S_{\text{BET}}$  (2) i  $S_{\text{BET}}$  (3) dobijene za polazni uzorak nisu razlikovale, radi uporedivosti rezultata specifične površine polaznog uzorka i uzoraka kod kojih je bilo neophodno koristiti troparametarsku BET jednačinu, specifična površina za polazni uzorak je računata i iz troparametarske BET jednačine. Tako dobijena specifična površina –  $S_{\text{BET}}$  (3) iznosila je  **$89 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$** , dok je ukupna zapremina pora –  $V_{0,98}$  iznosila  **$0,288 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$** , što ukazuje na to da i sam polazni bentonit ima razvijenu poroznu strukturu. Detaljniji pregled vrednosti parametara teksturalne strukture dobijenih na osnovu niskotemperaturne fizisorpcije azota dat je u tabeli 3.5, zajedno sa podacima za kiselotretirane uzorke, u okviru čega je ujedno diskutovan i uticaj tretmana kiselinom na teksturalna svojstva uzoraka.

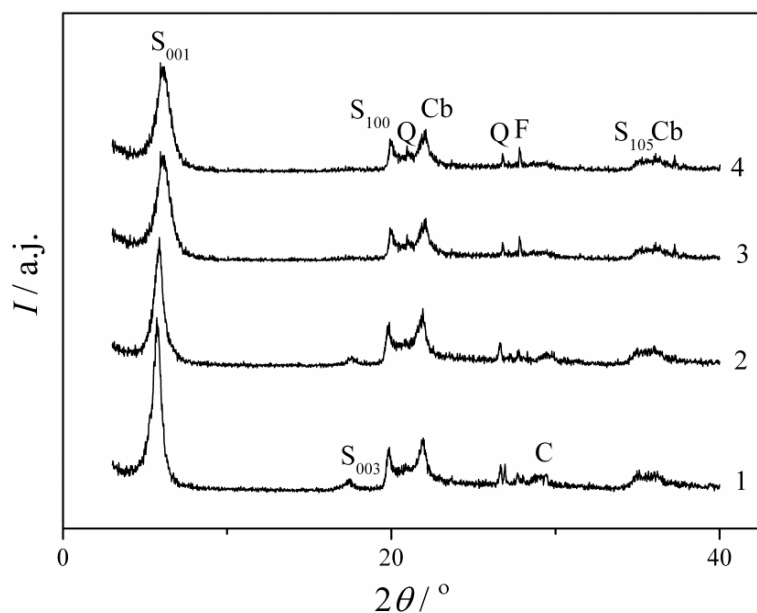
### **3.2. Bentoniti tretirani kiselinom – karakterizacija**

Fizičko-hemijske karakteristike kiselooaktiviranih bentonita zavise od izbora parametara modifikacije i tipa polaznog bentonita. Stoga, kako bi se definisale fizičko-hemijske promene nastale tokom kisele aktivacije ispitan je veliki broj različitih reakcionih uslova na bentonitima dobijenim iz različitih ležišta [57,164,165]. Pokazano je da se kiselom aktivacijom na kontrolisan način mogu dobiti materijali željenih svojstava.

U ovom poglavlju biće data detaljna fizičko-hemijska karakterizacija uzoraka tretiranih hlorovodoničnom kiselinom pri mnogo blažim uslovima, tj. pri nižoj temperaturi i pri kraćem vremenu kontakta bentonita i kiseline, u poređenju sa uslovima koji se obično koriste prilikom kisele aktivacije bentonita. Kod kisele aktivacije temperature su veće od 80 °C, a tretman kiselinom je duži od 2 h [55,56,166]. U ovom radu su uslovi kiselog tretmana izabrani tako da se omogući dobijanje materijala sa većom dostupnošću gvožđa prisutnog u smektitu za elektro-hemijske reakcije.

#### **3.2.1. Rendgenostrukturalna analiza**

Kako bi se procenio uticaj kiselog tretmana na fazni sastav polaznog bentonitnog uzorka, kao i da bi se procenio stepen narušavanja kristalne strukture smektitne faze tokom kiselog tretmana, izvršena je rendgenostrukturalna analiza. Na slici 3.8 su uporedo prikazani difraktogrami polaznog bentonitnog uzorka i kiselotretiranih uzoraka. S obzirom na to da nisu uočene razlike u difraktogramima uzoraka tretiranih kiselinom u opsegu koncentracija od 1,5 M HCl do 4,5 M HCl, radi jasnoće prikaza na slici 3.8 su prikazani samo difraktogrami polaznog uzorka i uzoraka tretiranih HCl sledećih koncentracija: 0,5 M, 1,0 M i 4,5 M.



**Slika 3.8.** Difraktogrami uzoraka: (1) MD; (2) 0.5MD; (3) 1.0MD; (4) 4.5MD (S – smektit, Cb – kristobalit, Q – kvarc, F – feldspat, C – kalcit).

Poređenje ovih difraktograma ukazuje na to da tretman polaznog uzorka hlorovodoničnom kiselinom, čak i rastvorom najveće koncentracije HCl ( $4,5 \text{ mol dm}^{-3}$ ), ne utiče na kvarc, feldspat i kristobalit. Na difraktogramu uzorka 0.5MD uočava se smanjenje intenziteta difrakcionog pika koji odgovara kalcitu na  $29,5^\circ 2\theta$ , dok na difraktogramima koji odgovaraju uzorcima tretiranim rastvorom HCl koncentracije  $\geq 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$  ovaj pik potpuno nestaje. Odsustvo difrakcionog maksimuma koji potiče od kalcita se objašnjava njegovim lakim rastvaranjem već i sa slabo koncentrovanim kiselinama [48].

Intenziteti pikova koji potiču od smektitne faze se menjaju pri kiselom tretmanu. Intenzitet pika koji odgovara 001 refleksiji se smanjuje i dolazi do njegovog širenja kod uzorka tretiranih kiselinom, dok je intenzitet 003 refleksije manji za uzorak 0.5MD i potpuno nestaje sa povećanjem koncentracije kiseline HCl  $\geq 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ . Refleksije 100 i 105 smektita ostaju nepromenjene. Ovo je u saglasnosti sa literaturnim podacima koji su ukazali da kiselna modifikacija u najvećoj meri utiče na 00 $l$  refleksije [46,164]. Blago smanjenje intenziteta i širenje 001 difrakcionog pika i potpuno nestajanje 003 difrakcionog pika ukazuje na to da smektiti u uzorcima tretiranim kiselinama imaju manji stepen kristaliničnosti u poređenju sa smektitom u polaznom uzorku i da dolazi do manjeg narušavanja kristalne strukture smektita [167,168].

### 3.2.2. Hemijska analiza

Hemijski sastav polaznog uzorka i uzoraka tretiranih HCl različitim koncentracijama prikazani su u tabeli 3.3.

**Tabela 3.3.** Sadržaj oksida metala u polaznom i kiselotretiranim uzorcima.

Uzorak	Sadržaj oksida (mas %)							
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
MD	66,0	24,6	2,4	2,5	3,1	0,5	0,7	0,2
0.5MD	65,8	25,9	2,4	1,7	2,9	0,4	0,7	0,2
1.0MD	67,3	25,2	2,3	1,3	2,8	0,3	0,6	0,2
1.5MD	67,8	24,9	2,3	1,2	2,7	0,3	0,6	0,2
2.0MD	66,8	25,9	2,2	1,2	2,8	0,3	0,6	0,2
3.0MD	67,8	25,1	2,2	1,1	2,7	0,3	0,6	0,2
4.5MD	67,3	25,9	2,1	0,9	2,7	0,3	0,6	0,2

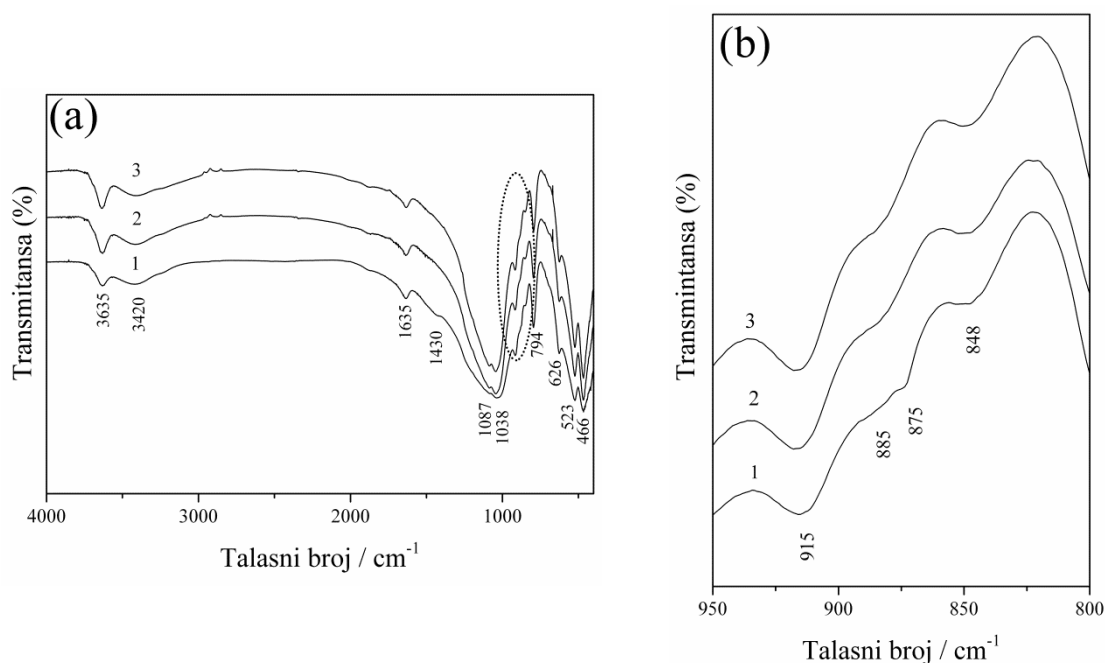
Iz rezultata prikazanih u tabeli 3.3 uočava se relativno povećanje sadržaja SiO<sub>2</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dok sadržaj oktaedarskih katjona (gvožđe i magnezijum) blago opada tokom kiselog tretmana. Mnogo je izraženije smanjenje sadržaja interlamelarnih katjona kao što su Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> i K<sup>+</sup>. Ovo je uglavnom posledica izmene interlamelarnih katjona sa H<sup>+</sup> jonom. Rastvaranje nečistoća, kao što je kalcit [46,48,169] takođe doprinosi smanjenju sadržaja Ca<sup>2+</sup> jona. Međutim, značajna količina katjona Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> i K<sup>+</sup> ostaje prisutna čak i u uzorcima tretiranim rastvorom najveće koncentracijom HCl (4,5 mol dm<sup>-3</sup>). Prisustvo ovih elemenata u kiselotretiranim uzorcima može se pripisati nečistoćama koje su nerastvorljive u kiselim rastvorima, kao što su feldspati [56,170,171].

Kao što se i očekivalo, tretiranje bentonita rastvorom HCl uzrokovalo je blago parcijalno rastvaranje oktaedarskih katjona (magenzijuma i gvožđa) prisutnih u smektitu. Ovaj efekat nije uočen za glavni oktaedarski katjon, aluminijum. Dobijeni rezultati su u skladu sa literaturnim podacima koji ukazuju da rastvaranje aluminijuma postaje uočljivo tek pri korišćenju mnogo agresivnijih uslova kisele aktivacije koji podrazumevaju višu temperaturu, produženo vreme kontakta i veću koncentraciju kiseline u poređenju sa uslovima korišćenim u ovom radu [46,50].

Uočeno povećanje sadržaja  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kod kiselotretiranih uzoraka može biti objašnjeno smanjenjem sadržaja svih oktaedarskih katjona osim aluminijuma. Sa povećanjem koncentracije rastvora HCl, odnos sadržaja  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  prema  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i MgO raste. Ovo je uočeno i kod kiselooaktiviranih uzoraka, ali je efekat daleko izraženiji [56,171,172].

### 3.2.3. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom

FTIR spektri polaznog uzorka i uzoraka tretiranih hlorovodoničnom kiselinom su prikazani na slici 3.9. FTIR spektri svih uzoraka modificovanih kiselinom imaju isti oblik, i radi jasnoće prikazan, na slici 3.9 a. su predstavljeni samo FTIR spektri MD, 1.0MD i 4.5MD.



**Slika 3.9.** FTIR spektri: (1) MD, (2) 1.0MD i (3) 4.5MD u (a) 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  oblasti i (b) 950–800  $\text{cm}^{-1}$  oblasti.

Na FTIR spektrima kiselotretiranih uzoraka uočava se prisustvo traka na 794 i 626  $\text{cm}^{-1}$ , koje odgovaraju kristobalitu i odsustvo traka 1430  $\text{cm}^{-1}$  i 875  $\text{cm}^{-1}$ , koje odgovaraju kalcitu. Ovi rezultati su u saglasnost sa prethodno dobijenim rezultatima XRD analize, koji ukazuju da prilikom tretiranja polaznog uzorka kiselinom, dolazi do rastvaranja kalcita dok na ostale prateće minerale kiselina nema uticaja.

Poređenjem dela spektra polaznog i kiselotretiranih uzorka u oblastima u kojima se nalaze trake koji potiču od Si-O vibracija tetraedarskog sloja smektita (tabela 3.2)

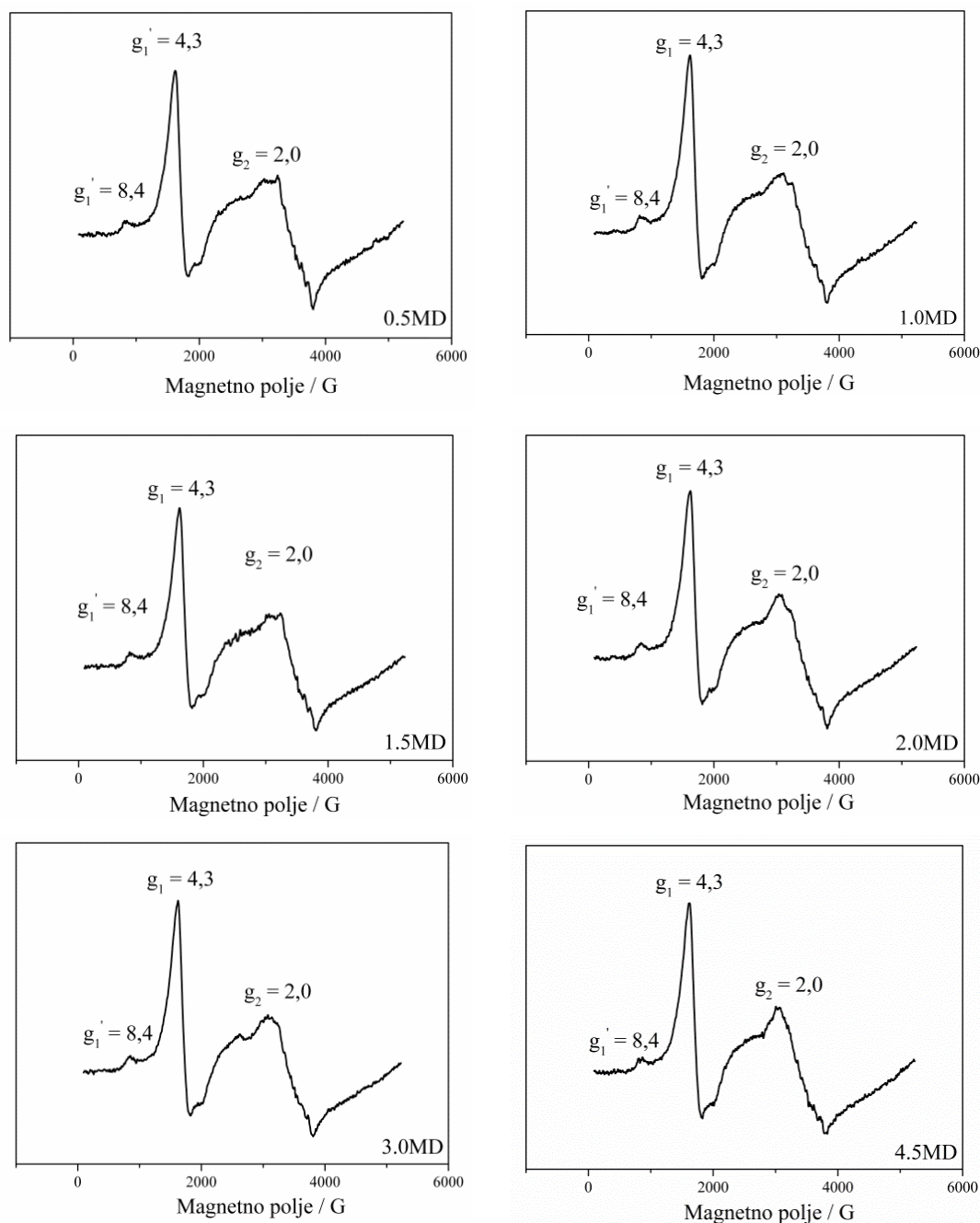
uočava se da su promene zanemarljive pri kiselom tretmanu. Ovo ukazuje na to da kiseli tretman primenjen u ovom radu ne utiče na tetraedarske slojeve smektita. Takođe, promene intenziteta i položaja trake na  $523\text{ cm}^{-1}$  su zanemarljive pri kiselom tretmanu. Ova traka odgovara Si-O-Al (gde je Al oktaedarski katjon) vibraciji smektita i predstavlja najosetljiviji pokazatelj stepena rastvaranja aluminijuma iz oktaedarskih slojeva smektita [56,57]. Zbog toga može da se tvrdi da nije došlo do rastvaranja  $\text{Al}^{3+}$  iz oktaedarskih slojeva čak i u uzorcima tretiranim najvećom primenjenom koncentracijom kiseline ( $4,5\text{ mol dm}^{-3}$ ).

Promene u FTIR spektrima uzoraka tretiranih različitim koncentracijama kiseline u intervalu od  $950\text{--}800\text{ cm}^{-1}$  su izdvojene na slici 3.9 b. Intenzitet trake na  $885\text{ cm}^{-1}$ , koja potiče od vibracije OH grupe u čijoj se okolini nalazi gvožđe (AlFeOH) je slabo izražen zbog malog sadržaja gvožđa u uzorku. Ova traka se vidi u obliku blagog kolena na FTIR spektru polaznog uzorka. Tokom kiselog tretmana ova traka postaje još manje uočljiva. Ovaj efekat je izraženiji kada se koriste veće koncentracije rastvora HCl.

Očekivano je da su promene u intezitetu i položaju trake koja potiče od AlAlOH ( $915\text{ cm}^{-1}$ ) usled dejstva kiseline zanemarljive, jer je već konstatovano da ne dolazi do rastvaranja Al iz oktaedara. Takođe se ne uočavaju značajnije promene u intenzitetu i položaju trake koja potiče od AlMgOH savijajućih vibracija ( $848\text{ cm}^{-1}$ ), što je u skladu sa minimalnom promenom sadržaja magnezijuma tokom tretmana kiselinom (tabela 3.3).

### 3.2.4. Elektronska paramagnetna rezonantna spektroskopija

EPR spektri praškastih kiselotretiranih uzoraka su prikazani na slici 3.10.



**Slika 3.10.** EPR spektri kiselotretiranih uzoraka.

Poređenje EPR spektara dobijenih za kiselotretirane uzorke sa EPR spektrom polaznog uzorka (slika 3.6) ukazuje na to da EPR spektri dobijeni za kiselotretirane uzorke ne pokazuju prisustvo drugih vrsta koje bi mogle da se detektuju ovom metodom. Da bi se istakle promene u spektrima ispitivanih materijala, u tabeli 3.4 su

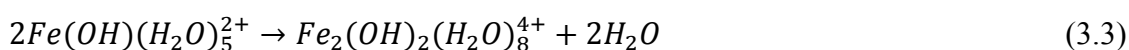
predstavljani intenziteti rezonantnih linija  $g_1=4,3$  i  $g_2=2,0$  normalizovani po masi uzorka,  $I_{g1}$  i  $I_{g2}$ , redom.

**Tabela 3.4.** Karakteristične EPR rezonantne linije polazne gline i uzoraka tretiranih kiselinom.

<i>Uzorak</i>	<i><math>I_{g1} [mg^{-1}]</math></i>	<i><math>I_{g2} [mg^{-1}]</math></i>
MD	2,35	1,09
0.5MD	2,09	1,36
1.0MD	2,28	1,34
1.5MD	1,98	1,16
2.0MD	2,17	1,36
3.0MD	2,15	1,19
4.5MD	2,14	1,25

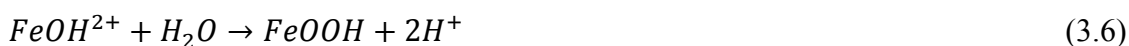
Iz rezultata prikazanih u tabeli 3.4 uočava se porast intenziteta  $g_2$  rezonantne linije koja odgovara prisustvu superparamagnetnih klastera gvožđe oksihidroksida kod kiselinom tretiranih uzoraka u odnosu na polazni uzorak. S druge strane, intenzitet  $g_1$  rezonantne linije, koja odgovara  $Fe^{3+}$  jonima koji su izomorfno izmenili jone  $Al^{3+}$  prisutne u oktaedarskom sloju smektita, se smanjuje kod kiselotretiranih bentonita.

Smanjenje intenziteta  $g_1$  rezonantne linije se najverovatnije dešava zbog toga što  $H^+$  joni iz kiseline napadaju OH grupe koje se nalaze između oktaedarskog i tetraedarskog sloja i na taj način dovode do narušavanja koordinacije oko  $Fe^{3+}$  katjona što uzrokuje „otvaranje“ smektitne strukture i otpuštanja  $Fe^{3+}$  katjona [49]. Povećanje intenziteta  $g_2$  rezonantne linije ukazuje na to da se pri kiselom tretmanu formiraju novi superparamagnetni Fe oksihidroksi klasteri. Moguće objašnjenje za ovu pojavu nalazimo analizirajući ponašanje  $Fe^{3+}$  jona u rastvoru. Kod vrlo niskog pH (manji od 1),  $Fe^{3+}$  ion je u obliku gvožđe(III) heksahidratnog jona. Međutim može doći i do nastajanja drugih jonskih vrsta gvožđa(III) [173]:





Postepeno otpuštanje protona sa 6 molekula vode, koji okružuju centralni Fe katjon, dovodi do formiranja mono i binuklearnih vrsta koje su uključene u hidrolizu. Međudelovanje navedenih vrsta dovodi do polimerizacije i do taloženja produkta, koji može biti više ili manje kristalan. Primeri navedenih reakcija su:

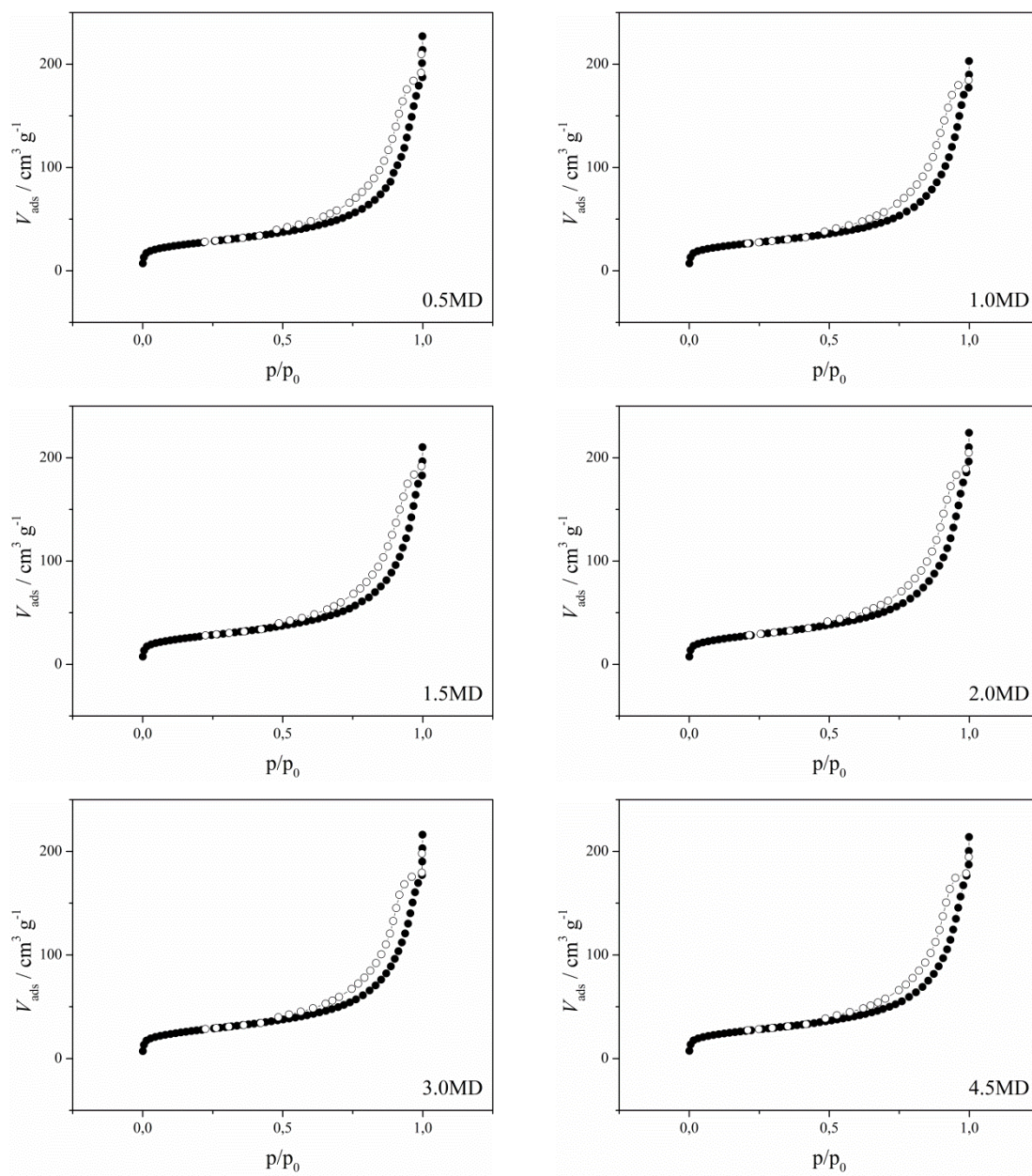


Hidrolizom  $Fe^{3+}$  rastvora moguće je dobiti hematit ( $\alpha$ - $Fe_2O_3$ ), akageneit ( $\beta$ - $FeOOH$ ), getit ( $\alpha$ - $FeOOH$ ) i ferihidrit ( $Fe_3HO_8 \cdot H_2O$ ). Navedeni produkti zavise od pH rastvora, temperature, koncentracije  $Fe^{3+}$  iona i vrsti anjona. Hidroliza se može podstaći dodavanjem baze [173]. S obzirom na to da su se nakon kiselog tretmana uzorci isprani destilovanom vodom do pH 4, ovo povećanje pH vrednosti najverovatnije pomera ravnotežu u pravcu nastajanja gvožđe oksihidroksi klastera.

Takođe na EPR spektrima kiselotretiranih bentonita uočava se nestanak hiperfine strukture u oblasti  $g_2$  koja potiče od metala prisutnih u tragovima (manje od 0,1 %), kao što su Mn, Ti i V. Kiseli tretman bentonita najverovatnije uzrokuje uklanjanje metala prisutnih u tragovima što ima za posledicu nestanak hiperfine strukture sa EPR spektara kiselotretiranih bentonita [174].

### 3.2.5. Niskotemperaturna fizisorpcija azota

Adsorpciono–desorpcione izoterme azota dobijene za kiselotretirane uzorke bentonita prikazane su na slici 3.11 .



**Slika 3.11.** Adsorpciono-desorpcione izoterme azota dobijene za kiselotretirane uzorke.

Opšti izgled adsorpciono-desorpcionih izotermi svih kiselotretiranih uzoraka je isti kao i za polazni uzorak (slika 3.7). Ovo ukazuje na to da nije došlo do promene tipa adsorpcije.

Odabrana teksturalna svojstva ispitivanih uzoraka su prikazana u tabeli 3.5.

**Tabela 3.5.** Teksturalna svojstva polaznog i kiselotretiranih uzoraka.

<i>Uzorak</i>	$S_{BET(2)}$ [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	$S_{BET(3)}$ [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	$V_{0,98}$ [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	$V_{mes}^{BJH}$ [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	$S_t$ [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	$V_{mic}$ [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	$S_{mic}$ [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]
MD	88	89	0,288	0,302	75	0,006	14
0.5MD	95	96	0,267	0,274	76	0,008	20
1.0MD	92	92	0,263	0,267	72	0,009	20
1.5MD	95	95	0,265	0,272	77	0,008	18
2.0MD	97	97	0,275	0,285	79	0,008	18
3.0MD	96	97	0,258	0,261	76	0,009	21
4.5MD	93	94	0,260	0,271	72	0,009	22

gde su:  $S_{BET(3)}$  – specifična površina (troparametarska BET jednačina);  $S_{BET(2)}$  – specifična površina (dvoparametarska BET jednačina);  $V_{0,98}$  – ukupna zapremina pora;  $V_{mes}^{BJH}$  – zapremina mezopora (BJH metod),  $S_t$  – specifična površina mezopora (t-plot metod),  $V_{mic}$  – zapremina mikropora (t-plot metod) i  $S_{mic}$  – specifična zapremina mikropora ( $S_{BET} - S_t$ ).

Pri uobičajenoj kiseloj aktivaciji (temperatura veća od 80 °C, vreme duže od 2 h) dolazi do značajnog povećanja specifične površine i ukupne zapremine pora [175]. Iz tabele 3.5 se uočava da se pri kiselom tretmanu koji je korišćen u ovom radu, teksturalna svojstva ne menjaju značajno. Takođe se uočava da se vrednosti  $S_{BET(2)}$  i  $S_{BET(3)}$  ne razlikuju kod kiselotretiranih uzoraka. Ovo ukazuje na to da nije neophodno koristiti troparametarsku BET jednačinu za izračunavanje specifične površine ovih uzoraka.

U mezoporoznoj oblasti poredeći sve kiselotretirane uzorke sa polaznim uzorkom uočava se smanjenje zapremine pora, dok se specifična površina ne menja. Ovo je najverovatnije uzrokovano različitim slaganjem taktoida. Različito slaganje taktoida može se pripisati protonovanju ivica taktoida pri kiselom tretmanu.

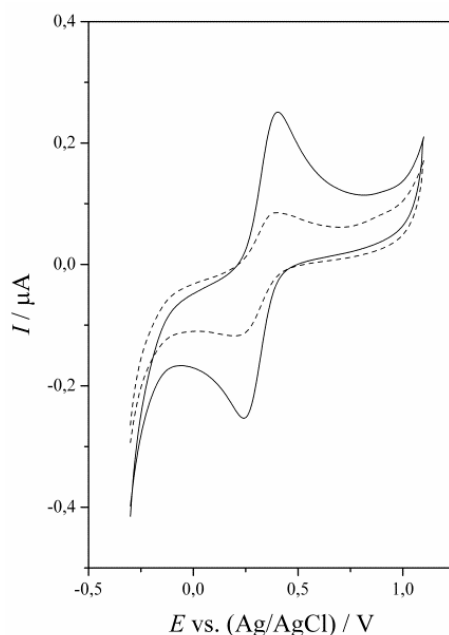
Sa druge strane, poredeći kiselotretirane uzorke međusobno, uočava se da su svi parametri porozne strukture kiselotretiranih uzoraka jednaki unutar eksperimentalne greške primenjene metode i korišćenog modela. Primenjeni tretman kiselinom u ovom radu nije značajno uticao na teksturalna svojstva, kao što se to dešava kod uzoraka koji su kiselooaktivirani.

### 3.2.6. Elektrohemijsko ponašanje elektroda modifikovanih kiselotretiranim uzorcima

Elektrode modifikovane kiselotretiranim bentonitima dobijene su nanošenjem suspenzije tačno određene količine svakog pojedinačnog uzorka u istoj zapremini rastvora Nafiona<sup>®</sup> na površinu elektrode od staklastog ugljenika. Da bi se oznake za elektrode razlikovale od materijala kojima su modifikovane, oznake elektroda koje su uvedene su oblika GC-materijal. S obzirom na to da sve elektrode sadrže Nafion<sup>®</sup> u označavanju elektroda nije naznačeno da sadrže i Nafion<sup>®</sup>.

Elektrohemijsko ponašanje elektroda modifikovanih bentonitima tretiranih različitim koncentracijama kiseline (GC-MD<sub>A</sub>) je ispitano u rastvoru H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> koncentracije 0,10 M. Ciklovoltamogrami su snimljeni pri brzini polarizacije od 10 mV s<sup>-1</sup> u opsegu potencijala od izdvajanja vodonika (-0,3 V) do izdvajanja kiseonika (1,1 V). Kako bi se ispitao efekat kiselog tretmana na elektrohemijsko ponašanje elektrode modifikovane bentonitom (GC-MD), radi poređenja je prvo ispitano elektrohemijsko ponašanje GC-MD pri istim eksperimentalnim uslovima koji su korišćeni pri ispitivanju GC-MD<sub>A</sub>.

Na slici 3.12, uporedo su prikazani prvi ciklusi dobijeni na GC-MD (isprekidana linija) i GC elektrodi modifikovanoj uzorkom bentonita koji je prethodno bio tretiran hlorovodoničnom kiselinom, koncentracije 1,0 M (GC-1.0 MD) (puna linija).



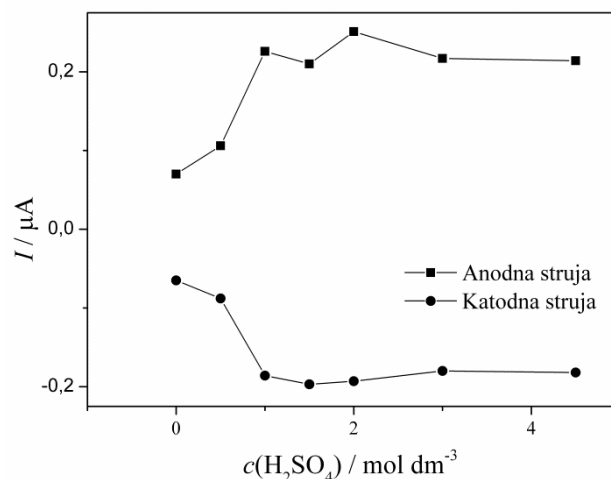
**Slika 3.12.** Ciklovoltamogrami na GC-MD (isprekidana linija) i GC-1.0MD (puna linija) u 0,10 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> snimljena pri brzini polarizacije 10 mV s<sup>-1</sup>.

Na ciklovoltamogramima dobijenim korišćenjem GC-MD i GC-MD<sub>A</sub> elektroda se, pored struja izdvajanja kiseonika i vodonika, uočava par pikova na potencijalima oko 0,40 V za anodni pik i oko 0,25 V za katodni pik. Na osnovu ranije objavljenih radova [30-33] koji se odnose na ispitivanje elektroda modifikovanih bentonitima, ovaj par pikova pripisan je Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> oksidaciono-redukcionom procesu. Kako je cikliranje vršeno u osnovnom elektrolitu, bez prisutnih elektroaktivnih vrsta, pojava Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> pika može se pripisati direktnom transferu elektrona između redoks aktivnog gvožđa prisutnog u strukturi smektita i provodnog supstrata [17].

Vrednosti elektrodnog potencijala oksidaciono-redukcionog procesa gvožđa koje su dobijene na GC-MD i GC-MD<sub>A</sub> elektrodama, imaju niže vrednosti od standardnog elektrodnog potencijala Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> para gvožđa u vodenom rastvoru (+0.77 V vs. SHE tj. +0.57 vs. Ag/AgCl) [17]. Dobijene niže vrednosti elektrodnog potencijala Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> para na GC-MD i GC-MD<sub>A</sub> su u saglasnosti sa ranije dobijenim rezultatima koji ukazuju da elektrodni potencijal Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> para ima niže vrednosti kada je gvožđe vezano za neku čvrstu fazu (Fe(OH)<sub>3</sub>(s), bentonit, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) u poređenju sa potencijalom Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> para kada se joni gvožđa nalaze u rastvoru [17].

Razlike u elektrohemijском ponašanju GC-MD i GC-MD<sub>A</sub> elektroda u 0,10 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se uočavaju u jačini struja pikova koji odgovaraju Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> oksidaciono-redukcionom procesu. Stoga, su na slici 3.13 predstavljene zavisnosti jačine struja anodnih i katodnih Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> pikova od koncentracije hlorovodonične kiseline korišćene za modifikaciju polazne bentonitne gline.

Na GC-MD<sub>A</sub> elektrodama dobijene su veće anodne i katodne struje Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> pikova u poređenju sa strujama dobijenim na GC-MD elektrodi. Jačine struje ovih anodnih i katodnih pikova su rasle po sledećem redosledu: GC-MD < GC-0.5MD < GC-1.0MD. Na GC elektrodama modifikovanim kiselotretiranim bentonitima koncentracije veće od 1,0 M (GC-1.5MD, GC-2.0MD, GC-3.0MD, GC-4.5MD), nije uočen dalji porast struje. Na grafiku su uočene samo fluktuacije u intenzitetu struja kod elektroda modifikovanih kiselotretiranim uzorcima kod kojih su pri tremanu korišćeni rastvori kiseline koncentracije jednake ili veće od 1,0 M.



**Slika 3.13.** Zavisnost jačine struje anodnog i katodnog strujnog pika  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  oksidaciono-redukcionog procesa od koncentracije kiseline korišćene za kiseli tretman bentonita.

Rezultati XRD analize su ukazali da smektitna faza prisutna u  $\text{MD}_A$  ima manji stepen kristaliničnosti od smektitne faze prisutne u polaznom MD, slika 3.8. Iako smektitna faza ima manji stepen kristaliničnosti u  $\text{MD}_A$ , XRD analiza zajedno sa FTIR analizom, slike 3.8 i 3.9, je ukazala da struktura smektita ostaje očuvana čak i pri tretmanu bentonita rastvorom najveće koncentracije hlorovodonične kiseline (4,5 M). Sa druge strane, hemijska analiza je ukazala na veoma blago opadanje sadržaja gvožđa pri kiselom tretmanu, tabela 3.3. Svi ovi rezultati zajedno ukazuju da se pri kiselom tretmanu bentonita najverovatnije stvaraju samo površinski defekti strukture smektita, što za posledicu ima veći broj aktivnih centara gvožđa na ivicama oktaedarskih slojeva smektita tako da su ovi centri dostupniji za elektrohemijske procese. Iako kiseli tretman rastvara neke od aktivnih centara gvožđa istovremeno dolazi do formiranja novih usled rastvaranja alumosilikatne strukture, a dobijeni rezultati ukazuju da je ravnoteža između ova dva procesa pomerena u korist stvaranja većeg broja aktivnih centara gvožđa. Takođe, uklanjanje nečistoća (ka na pr. kalcita) može biti uzrok povećanja dostupnosti aktivnih centara gvožđa. Zbog toga se pretpostavlja da je bolja dostupnost aktivnih centara gvožđa najverovatniji uzrok većeg strujnog signala  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  pikova [35] dobijenim na  $\text{GC-MD}_A$  elektrodama.

Kako bi se ova pretpostavka potvrdila, izračunata je frakcija elektroaktivnog gvožđa u odnosu na ukupno gvožđe. Količina elektroaktivnog gvožđe je izračunata iz količine utrošenog naelektrisanja proteklog tokom anodnog strujnog ( $q_a$ ) odgovora u prvom

ciklusu i Faradejevog zakona. Ukupna količina gvožđa na površini elektrode izračunata je na osnovu hemijskog sastava korišćenog bentonita (tabela 3.3) i načina pripreme (modifikacije) elektrode. U tabeli 3.6 su predstavljene vrednosti količine naelektrisanja utrošene tokom anodnog ( $q_a$ ) i katodnog ( $q_c$ )  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  oksidaciono-redukcionog procesa kao i njihov odnos ( $q_c/q_a$ ), pri čemu se sve vrednosti odnose na prvi ciklus.

**Tabela 3.6.** Količina naelektrisanja kod elektroda modifikovanih kiselotretiranim uzorcima utrošena tokom anodnog ( $q_a$ ) i katodnog ( $q_c$ )  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  oksidaciono-redukcionog procesa.

<i>Uzorak</i>	$q_a$ [ $\mu C$ ]	$q_c$ [ $\mu C$ ]	$(q_c/q_a) \times 100$ [%]
MD	1,86	1,60	86,0
0.5MD	2,72	2,00	73,5
1.0MD	6,24	4,28	68,6
1.5MD	5,13	4,07	79,3
2.0MD	6,64	4,30	64,7
3.0MD	6,00	4,06	67,7
4.5MD	5,38	3,84	71,4

Frakcija elektroaktivnog gvožđa u odnosu na ukupno gvožđe u bentonitnom filmu nanesenom na elektrodu je iznosila 0,01 % za MD. Ova frakcija za kiselinom tretirane uzorke iznosila je približno 0,05 % za sve uzorke, osim uzorka 0.5MD kod koga je samo 0,02 % od ukupnog gvožđa bilo elektroaktivno. S obzirom na to da je specifična površina svih kiselotretiranih uzoraka bila približno jednaka (tabela 3.5), uočeni trend rasta frakcije elektroaktivnog gvožđa kod GC-MD<sub>A</sub> ne može se pripisati poboljšanju teksturalnih svojstava.

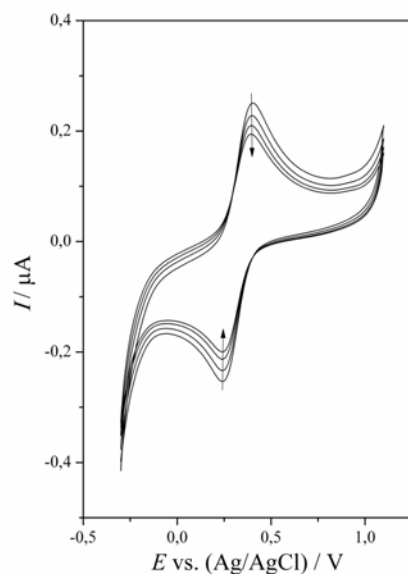
Elektrohemijska merenja, XRD analiza i izračunata frakcija elektroaktivnog gvožđa potvrđuju da blago narušavanje kristalne strukture smektita povoljno utiče na elektrohemijско ponašanje elektroda modifikovanih bentonitima. Svi ovi rezultati ukazuju da pretpostavka o boljoj dostupnosti elektroaktivnog gvožđa ispitivanom elektrolitu može biti prihvatljivo objašnjenje za poboljšanje elektrohemijскоg ponašanja elektroda modifikovanih kiselinom tretiranim bentonitima.

Veća anodna i katodna struja  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  oksidacio-redukcionog procesa na GC-1.0MD u poređenju sa strujama na GC-0.5MD je u saglasnosti sa rezultatima XRD analize i izračunatim frakcijama elektroaktivnog gvožđa u odnosu na ukupno gvožđe. Ovo ukazuje na to da korišćenje 1,0 M rastvora HCl u većoj meri narušava strukturu smektita što za rezultat ima veći broj dostupnih aktivnih centara u poređenju sa smektitnom fazom tretiranom rastvorom kiseline koncentracije 0,5 M. Dalji porast koncentracije kiseline korišćene za modifikaciju (veće od 1,0 M) ne utiče ni na narušavanje smektitne strukture, kao ni na porast frakcije elektroaktivnog gvožđa, pa tako ni na jačinu struje odgovarajućeg pika koji potiče od gvožđa. Sve navedeno ukazuje na to da stepen narušavanja strukture smektita igra važnu ulogu u elektrohemijском ponašanju elektroda modifikovanih bentonitima. Ono što je još važnije, ovi rezultati potvrđuju polaznu hipotezu, da se izborom parametara modifikacije bentonita kiselinom mogu naći optimalni uslovi pri kojima se može uticati na dostupnost gvožđa, kao i da veća dostupnost gvožđa poboljšava elektrohemijske performanse elektroda modifikovanih bentonitima.

Sa druge strane, na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 3.6 uočeno je da se niže vrednosti odnosa  $q_c/q_a$  dobijaju na GC-MD<sub>A</sub> u poređenju sa istim odnosom dobijenim na GC-MD. Literaturni podaci [23,176] su pokazali da je  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  oksidaciono-redukциони proces praćen strukturnom preraspodelom u oktaedarskim slojevima koja je uzrokovana različitom veličinom  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$  jona. Narušavanje alumosilikatne strukture povećava broj jona gvožđa koji se nalaze u nekompletnoj oktaedarskoj koordinaciji, tj. ovakva nekompletna oktaedarska koordinacija prisutnija je kod MD<sub>A</sub> nego kod MD. Posledica narušene oktaedarske koordinacije može biti lakše odvajanje strukturnog gvožđa iz strukture smektita tokom oksidaciono-redukcionog procesa.

Takođe je uočeno da struje koje odgovaraju  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  oksidaciono-redukcionom procesu opadaju tokom cikliranja na svim ispitivanim elektrodama. Ilustracije radi prikazano je samo cikliranje na GC-1.0MD elektrodi (slika 3.14), jer se sve elektrode ponašaju slično.





**Slika 3.14.** Sukcesivni ciklovoltamogram snimljeni na GC-1.0MD u 0,1 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

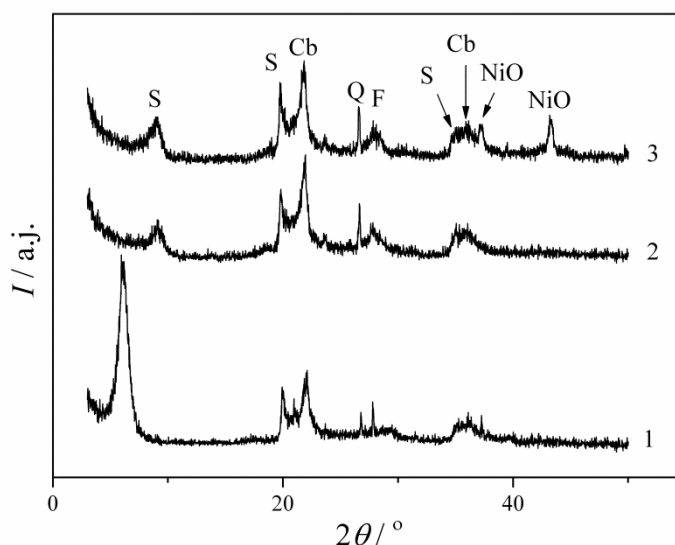
Opadanje struje tokom cikliranja ukazuje na to da je elektroda modifikovana polaznim i kiselinom tretiranim bentonitima u određenom stepenu nestabilna. Moguće je da je ova pojava posledica blagog izluživanja gvožđa ili promene karaktera površine tokom cikliranja.

### 3.3. Bentoniti tretirani kiselinom sa dodatkom nikla - karakterizacija

Na osnovu ispitivanja zavisnosti jačine struja anodnih i katodnih pikova, koji odgovaraju  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  oksidaciono-redukcionom procesu, u zavisnosti od koncentracije rastvora kiseline korišćene prilikom modifikacije, slika 3.13, uočeno je da struje rastu u sledećem redosledu: GC-MD < GC-0.5MD < GC-1.0MD  $\approx$  GC-1.5MD  $\approx$  GC-2.0MD  $\approx$  GC-3.0MD  $\approx$  GC-4.5 MD. Na osnovu ovog zapažanja uzorak 1.0MD je izabran za dalju modifikaciju. Nikl je u 1.0MD ugrađivan ili metodom jonske izmene rastvorom  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  ili metodom impregnacije termodegradabilnog kompleksa,  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ . U daljem tekstu će biti predstavljeni rezultati fizičko-hemijske karakterizacije dobijenih materijala.

#### 3.3.1. Rendgenostrukturalna analiza

Efekat modifikacije niklom uzorka 1.0MD ispitivan je rendgenostrukturnom analizom. Difraktogrami uzoraka 1.0MD, 1.0 MD/ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ , 1.0 MD/ $\text{Ni}(\text{acac})_2$  su predstavljeni na slici 3.15.



**Slika 3.15.** Difraktogrami uzoraka: (1) 1.0MD; (2) 1.0MD/ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ; (3) 1.0 MD/ $\text{Ni}(\text{acac})_2$  (S – smektit, Cb – kristobalit, Q – kvarc, F – feldspat, C – kalcit).

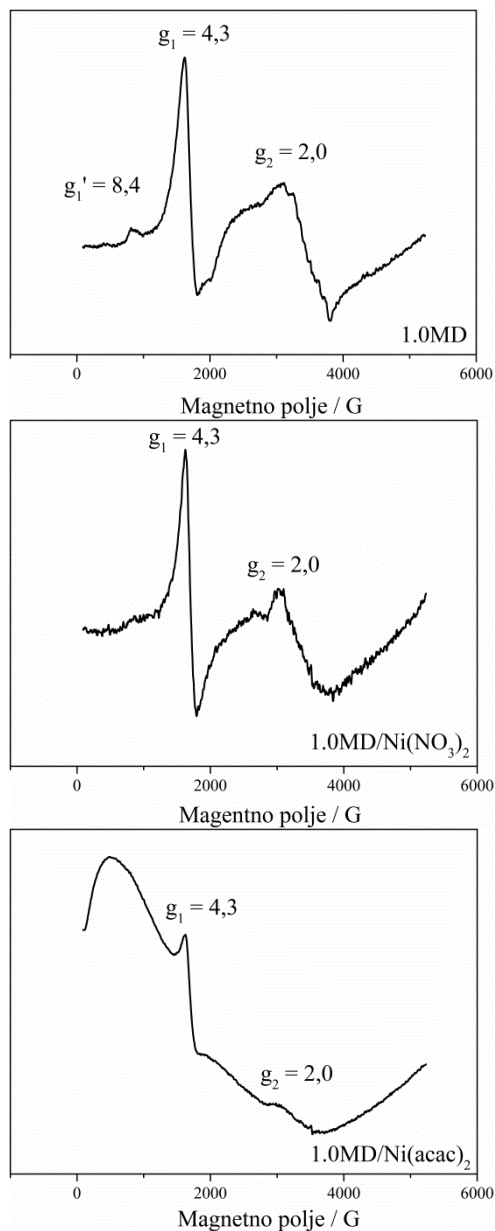
Prikazani difraktogrami pokazuju da modifikacija niklom dovodi do pomeranja difrakcionog maksimuma  $d_{001}$  ka nižim vrednostima i iznosi 0,96 nm. Ovo pomeranje difrakcionog maksimuma je posledica termičkog tretmana koji se primenjuje u toku

modifikacije. Prilikom termičkog tretmana, dolazi do dehidratacije i međulamelarni prostor se smanjuje, što ima za posledicu pomeranje difrakcionog maksimuma  $d_{001}$  na vrednosti u intervalu 0,95 nm i 1,05 nm u zavisnosti od prirode gline [23]. Rendgenostrukturnom analizom polaznog uzorka MD, slika 3.1, potvrđeno je da se vrednost  $d_{001}$  sa 1,52 nm za netretiran uzorak pomera nakon žarenja na 0,96 nm. Vrednost  $d_{001}$  uzorka MD nakon žarenja se poklapa sa  $d_{001}$  vrednostima dobijenim kod uzoraka tretiranih niklom. Ovo je dokaz da je pomeranje pika uzrokovano termičkim tretmanom primenjenim prilikom modifikacije 1.0MD niklom.

S druge strane, nove refleksije na oko  $43,1^\circ$  i  $37^\circ 2\theta$  koje se javljaju na difraktogramu uzorka 1.0MD/Ni(acac)<sub>2</sub> pripisane su, korišćenjem JCPDS kartica, nikl oksidu [125]. Pored nikl oksida nije uočeno da prisustvo nikla dovodi do pojave drugih faza. Prisustvo nikl oksida u uzorku 1.0MD/Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> nije uočeno, što je i očekivano s obzirom da je maksimalna količina nikla koja se može ugraditi u smektit metodom jonske izmene ( $\approx 2,2$  mas. %), što predstavlja količinu koja se može detektovati rendgenostrukturnom metodom samo u specijalnim slučajevima kada je u pitanju kontinualna dobro izražena kristalna struktura što se ne očekuje da je slučaj kod ispitivanog materijala.

### 3.3.2. Elektronska paramagnetna rezonantna spektroskopija

Na slici 3.16 prikazani su EPR spektri 1.0MD, 1.0MD/Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> i 1.0MD/Ni(acac)<sub>2</sub>, dok su u tabeli 3.7 predstavljeni intenziteti normalizovani po masi na rezonantnim linijama  $g_1=4,3$  i  $g_2=2,0$ .



**Slika 3.16.** EPR spektri kiselotretiranog uzorka 1.0MD i kiselotretiranih uzoraka modifikovanih niklom: 1.0MD/Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> i 1.0MD/Ni(acac)<sub>2</sub>.

**Tabela 3.7.** Karakteristične EPR rezonante linije kiselotretiranog uzorka i kiselotretiranog uzorka modifikovanog niklom.

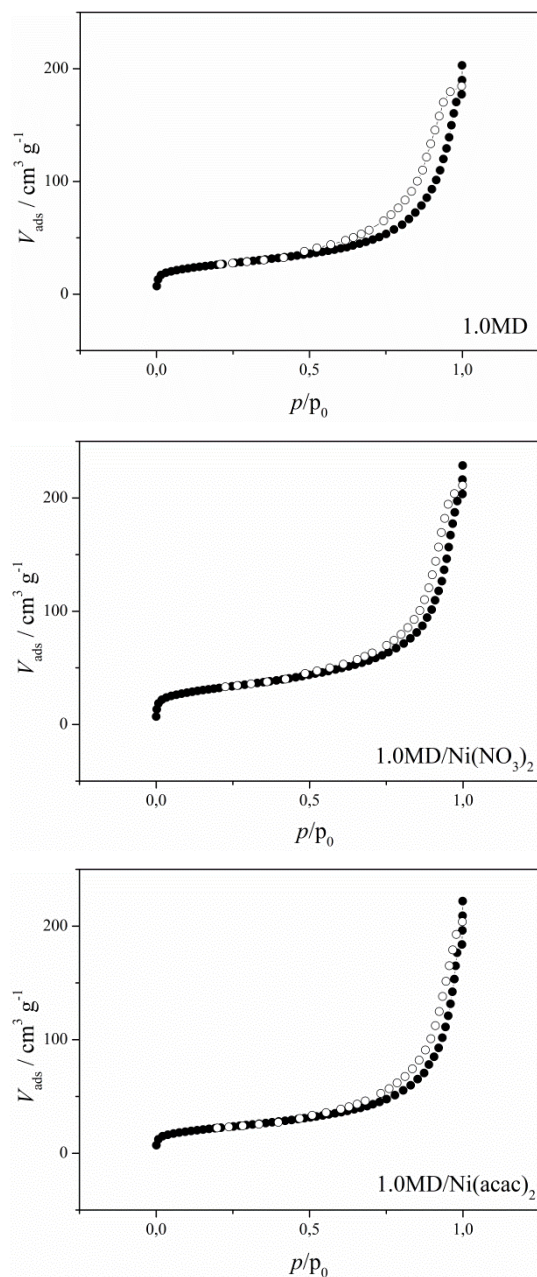
<i>Uzorak</i>	<i>I<sub>g1</sub></i> <i>[mg<sup>-1</sup>]</i>	<i>I<sub>g2</sub></i> <i>[mg<sup>-1</sup>]</i>
1.0MD	2,28	1,34
1.0MD/Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2,55	1,04

Iz tabele 3.7. uočava se da tretman 1.0MD uzorka nikl nitratom dovodi do povećanja normalizovanog intenziteta rezonantne linije na  $g_1=4,3$  koja je pripisana strukturnom Fe. U isto vreme rezonantna linija na  $g_1'=8,4$  nestaje sa ESR spektra. S obzirom na to da su obe rezonantne linije posledica postojanja strukturnog gvožđa, očigledno je da prisustvo nikla utiče na lokalno okruženje gvožđa unutar smektitne strukture i time utiče na EPR spektar strukturnog gvožđa. S druge strane, smanjenje intenziteta  $g_2$  rezonantne linije 1.0MD/Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> u odnosu na 1.0MD, pri čemu je taj intenzitet približno jednak intenzitetu ove linije kod polaznog uzorka kod koga je  $I_{g_2}=1,09$  (tabela 3.4), ukazuje na to da je moguće da dolazi do smanjenja prisutva superparamagnetnih Fe oksihidroksida. Ovo smanjenje može biti posledica jonske izmene superparamagnetnih Fe oksihidroksi klastera koji se nalaze u međulamelarnom sloju jonima nikla ili adsorpcije nikla na Fe oksihidroksi klasterima.

Na EPR spektru uzorka tretiranog Ni(acac)<sub>2</sub> u oblasti niskih magnetnih polja uočava se široki talas. Kako je XRD analiza potvrdila prisustvo NiO u ovom uzorku, uočeni široki talas najverovatnije potiče od NiO [177]. S obzirom na to da ovaj talas pre pokriva pikove koji potiču od gvožđa, vrednosti  $I_{g_1}$  i  $I_{g_2}$  za 1,0 MD/Ni(acac)<sub>2</sub> nisu mogle da se očitaju, te su zbog toga izostavljene iz tabele 3.7.

### 3.3.3. Niskotemperaturna fizisorpcija azota

Adsorpciono–desorpcione izoterme azota dobijene za kiselotretirani uzorak 1.0MD i niklom dodatno modifikovan ovaj uzorak prikazane su na slici 3.17, dok su odabrana teksturalna svojstva ispitivanih uzoraka prikazana u tabeli 3.8.



**Slika 3.17.** Adsorpciono-desorpcione izoterme azota dobijene za kiselotretiran uzorak i kiselotretirane uzorke modifikovane niklom.

**Tabela 3.8.** Teksturalna svojstva kiselotretiranih uzoraka i kiselotretiranih uzoraka modificiranih niklom.

<i>Uzorak</i>	$S_{BET(2)}$ [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	$S_{BET(3)}$ [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	$V_{0,98}$ [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	$V_{mes}^{BJH}$ [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	$S_t$ [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	$V_{mic}$ [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	$S_{mic}$ [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]
1.0MD	92	92	0,263	0,267	72	0,009	20
1.0MD/Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	112	113	0,303	0,290	87	0,011	26
1.0MD/Ni(acac) <sub>2</sub>	79	79	0,271	0,256	68	0,004	11

gde su:  $S_{BET(3)}$  – specifična površina (troparametarska BET jedinačina);  $S_{BET(2)}$  – specifična površina (dvoparametarska BET jedinačina)  $V_{0,98}$  – ukupna zapremina pora;  $V_{mes}^{BJH}$  – zapremina mezopora (BJH metod),  $S_t$  – specifična površina mezopora (t-plot metod),  $V_{mic}$  – zapremina mikropora (t-plot metod) i  $S_{mic}$  – specifična zapremina mikropora ( $S_{BET} - S_t$ ).

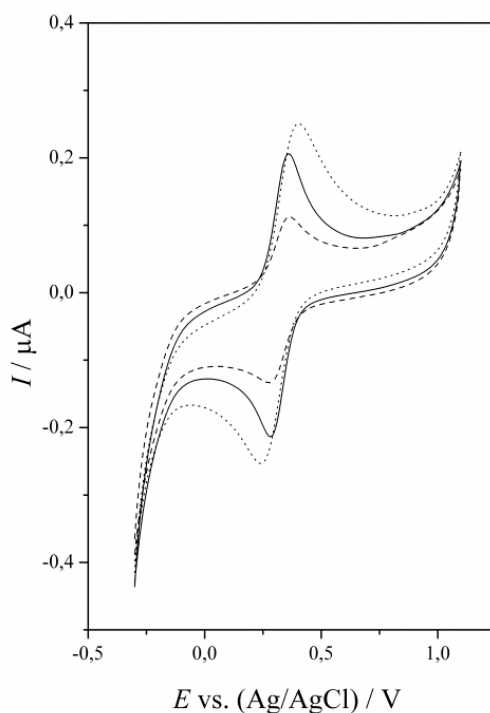
Opšti izgled adsorpciono-desorpcionih izoterma niklom modificiranog kiselotretiranog uzorka je isti kao i kod samog kiselotretiranog uzorka 1.0MD. Iz tabele 3.8 se uočava da ni kod niklom modificiranih kiselotretiranih uzoraka za izračunavanje specifične površine nije neophodno koristiti troparametarsku BET jednačinu. Teksturalna svojstva razlikuju se u zavisnosti od metode primenjene za ugradnju nikla. Kod 1.0MD/Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> dolazi do blagog povećanja svih teksturalnih parametara. S obzirom na to da je količina nikla mala i da primenjenim metodama (XRD, FTIR, EPR) nije moglo da se identifikuje u kom obliku se nalazi nikl, može se pretpostaviti da se nikl u obliku oksida nalazi većim delom u međulamelarnom sloju, a da je moguće da se čestice nikl oksida javljaju i na površini glinenih čestica. Na osnovu rezultata teksturalne analize može se zaključiti da je prisustvo nikla uticalo na način slaganja lamela, taktoida i čestica modificiranog bentonita i primesa te je na taj način došlo do razvijanja porozne strukture.

S druge strane, kod 1.0MD/Ni(acac)<sub>2</sub> dolazi do manjeg smanjenja vrednosti svih teksturalnih parametara. Objašnjenje za ovu pojavu može se naći u načinu modifikacije. Modifikacija impregnacija/termalna degradacija odvija se na višim temperaturama (400 °C) od temperature na kojoj je tretiran 1.0MD/Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (300 °C). Pokazano je da povećanje temperature dovodi do smanjenja vrednosti parametara teksturalnih svojstava kod pilarenih uzoraka [124]. Pretpostavlja se da povećanje temperature modifikacije niklom ima isti efekat na teksturalna svojstva niklom modificiranih kiselotretiranih uzoraka. Ovaj efekat je dodatno izražen zbog višestrukog izlaganja uzorka

1.0MD/Ni(acac)<sub>2</sub> povišenoj temperaturi. Drugi razlog smanjenja vrednosti parametara teksturalnih svojstava kod 1.0MD/Ni(acac)<sub>2</sub> u odnosu na 1.0MD može biti prisustvo NiO (identifikovan XRD analizom) koje verovatno dovodi do popunjavanja dela pora prisutnih u 1.0MD, delom i zbog mogućnosti da se NiO nastao degradacijom Ni(acac)<sub>2</sub> formirao unutar samih pora.

### 3.3.4. Elektrohemijsko ponašanje elektroda modifikovanih kiselotretiranim bentonitima modifikovanim niklom

Kako bi se utvrdio efekat modifikacije niklom na elektrohemijsko ponašanje GC-1.0MD elektroda, ispitane su elektrode GC-1.0MD/Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> i GC-1.0MD/Ni(acac)<sub>2</sub> u rastvoru 0,10 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pri istim eksperimentalnim uslovima pod kojim je ispitana i GC-1.0MD elektroda. Dobijeni ciklovoltamogrami na GC-1.0MD/Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (puna linija) i GC-1.0MD/Ni(acac)<sub>2</sub> (isprekidana linija) su uporedno prikazani sa ciklovoltamogramom dobijenim korišćenjem GC-1.0MD elektrode (tačkasta linija), slika 3.18.



**Slika 3.18.** Ciklovoltamogrami snimljeni na GC-1.0MD (tačkasta linija), GC-1.0MD/Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (puna linija) i GC-1.0MD/Ni(acac)<sub>2</sub> (isprekidana linija) u 0,10 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pri brzini polarizacije od 10 mV s<sup>-1</sup>.



Na ciklovoltamogramima svih ispitivanih elektroda uočavaju se struje izdvajanja kiseonika i vodonika i anodno/katodni pik koji odgovara  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  oksidaciono-redukcionom procesu. Na ciklovoltamogramima GC-1.0MD/Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> i GC-1.0 MD/Ni(acac)<sub>2</sub> nije uočen nijedan pik koji bi ukazivao na redoks aktivnost prisutnog nikla u bilo kojoj formi. Iako nikl formira elektroaktivne okside i hidrokside [178], odsustvo pikova koji potiču od nikla su dobili i Ksijang i Vijmur [34] ispitujući elektrode modifikovane sintetičkim smektitima koji su sadržale nikl ili kombinaciju nikla i gvožđa.

U tabeli 3.9 su dati intenziteti struja anodnih i katodnih  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  pikova, vrednosti potencijala na kojima se ovi pikovi javljaju, razlike potencijala anodnog i katodnog pika ( $\Delta E$ ) kao i odnosi  $q_c/q_a$  dobijeni na osnovu ciklovoltamograma prikazanih na slici 3.18.

**Tabela 3.9.** Poređenje elektrohemijskih parametara elektroda modifikovanih bentonitom koji sadrži nikl.

<i>Elektroda</i>	$I_a$ [ $\mu\text{A}$ ]	$I_c$ [ $\mu\text{A}$ ]	$E_a$ [V]	$E_c$ [V]	$\Delta E$ [V]	$(q_c/q_a) \times 100$ [%]
GC-MD	0,070	0,065	0,380	0,244	0,136	86,0
GC-1.0MD	0,226	0,186	0,395	0,249	0,146	68,6
GC-1.0MD/Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,183	0,160	0,360	0,284	0,076	78,9
GC-1.0MD/Ni(acac) <sub>2</sub>	0,085	0,080	0,360	0,289	0,071	93,6

gde su:  $E_a$  i  $E_c$  – anodni i katodni potencijali;  $I_a$  i  $I_c$  – anodna i katodna struja;  $\Delta E$  – razlika potencijala anodnog i katodnog pika i  $q_c/q_a$  – odnos količine naelektrisanja utrošene tokom anodnog i katodnog  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  oksidaciono-redukcionog procesa.

Iz tabele 3.9 se uočava da se na GC-1.0MD/Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> i GC-1.0MD/Ni(acac)<sub>2</sub> elektrodama dobijaju niže vrednosti anodnih i katodnih struja ispitivanog  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  oksidaciono-redukcionog procesa kao i niža vrednost  $\Delta E$ , dok je odnos  $q_c/q_a$  bio veći u poređenju sa istim elektrohemijskim parametrima dobijenim na GC-1.0MD.

U literaturi je pokazano da se zadržavanje nekih metala, kao što su Cu, Ni i Zn, na glini može dogoditi na različitim mestima kao što je amorfna faza gvožđa, organska materija i glineni minerali [179,180]. Kako su rezultati XRD analize i EPR spektroskopije, potvrdili prisustvo NiO u uzorku 1.0MD/Ni(acac)<sub>2</sub>, može se pretpostaviti da je jedan deo NiO adsorbovan i da može da blokira redoks aktivna mesta gvožđa. Ovo može biti razlog opadanja struje na GC-1.0MD/Ni(acac)<sub>2</sub>. Niža vrednost

struja koja odgovara  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  oksidaciono-redukcionom procesu na GC-1.0MD/Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> elektrodi može da se objasni na isti način kao što je objašnjeno za elektrodu GC-1.0MD/Ni(acac)<sub>2</sub>.

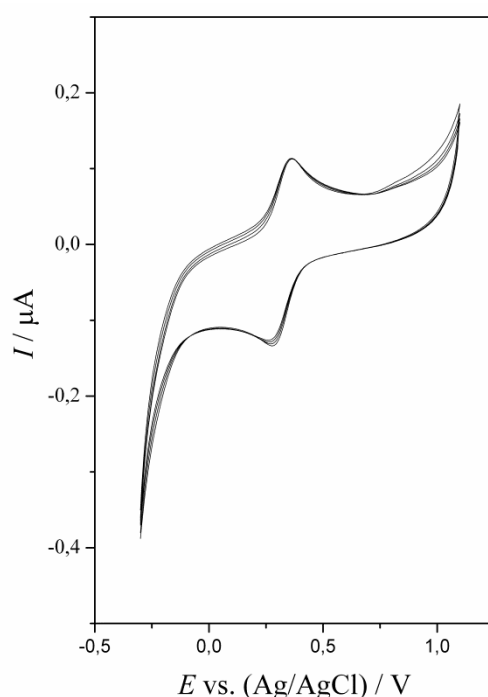
Dobijene vrednosti jačina struje nisu u korelaciji sa specifičnim površinama uzoraka kojima je vršena modifikacija elektrode. Kada su u pitanju elektrode na bazi alumosilikatnih poroznih materijala razvijenost njihove površine nije u direktnoj korelaciji sa jačinom struje pika, kao što je to slučaj kod poroznih metalnih elektroda na pr. sunderasta platina. Kod elektroda modifikovanih poroznim alumosilikatnim materijalima presudni parametar koji utiče na jačinu struje je broj aktivnih centara na površini materijala. Sama specifična površina materijala dolazi do izražaja kod prekoncentracije analita, koja prethodi elektrohemijskom procesu, a raspodela pora po prečnicima pora je ključna za selekciju analita na osnovu veličine i oblika molekula analita. S obzirom na to da se u postupku modifikacije povećanjem specifične površine može, ali ne mora, povećati broj aktivnih centara, ne može se uspostaviti direktna korelacija između jačine struje pika i specifične površine materijala korišćenog za modifikaciju elektroda.

Rezultati XRD analize (slika 3.15) i EPR spektroskopije (3.16) ne ukazuju na prisustvo NiO u 1.0 MD/Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Međutim promene u EPR spektru 1.0 MD/Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> u odnosu na spektar 1.0MD indirektno ukazuju da je u uzorku prisutan nikl koji utiče na lokalno okruženje gvožđa unutar smektitne strukture i time na EPR spektar strukturnog gvožđa.

Opadanje razlike potencijala anodnog i katodnog pika  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  oksidaciono-redukcionog procesa,  $\Delta E$  ukazuje na to da ovaj proces postaje elektrohemijski reverzibilniji tj. da je olakšan transport elektrona kroz GC-1.0MD/Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> i GC-1.0MD/Ni(acac)<sub>2</sub> elektrode u poređenju sa GC-MD i GC-1.0MD elektrodama. Sa povećanjem reverzibilnosti, teorijski se očekuje da dolazi do povećanja jačine struje. Međutim jačina struje je povezana sa površinom elektrode. Kao što je ranije navedeno to se odnosi na materijale kod kojih su svi delovi površine jednako elektroaktivne (elektronski provodnici poput platine i ugljenika). Kod alumosilikatnih poroznih materijala jačina struje srazmerna je broju aktivnih centara na površini.

Slične vrednosti  $\Delta E$  su dobijene za obe elektrode koje sadrže nikl. Ovo ukazuje na to da vrednost  $\Delta E$  ne zavisi od sadržaja nikla. Sadržaj nikla koji se ugrađuje u smektit

procesom jonske izmene ograničen je CEC vrednošću gline (max. 2,3 mas. % Ni u odnosu na glinu). Kod 1.0MD/Ni(acac)<sub>2</sub> ne postoji ograničenje CEC vrednošću gline te je količina nikla u ovom uzorku znatno veća (≈ 10 mas. % Ni u odnosu na glinu). Vrednost  $q_c/q_a$  dostiže skoro teorijsku vrednost od 100% za GC-1.0MD/Ni(acac)<sub>2</sub> elektrodu. Ovo ukazuje na to da dodavanje nikla, posebno u obliku kompleksa, može sprečiti izluživanje gvožđa iz strukture smektita. Pretpostavku da je kod elektroda na bazi kiselotretiranih bentonita modifikovanih niklom manje izluživanje gvožđa iz strukture potvrđuje i to što tokom cikliranja nije došlo do opadanja pika koji odgovara  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  oksidaciono-redukcionom procesu (slika 3.19).



**Slika 3.19.** Sukcesivni ciklovoltamogrami snimljeni na GC-1.0MD/Ni(acac)<sub>2</sub> u 0,10 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. (radi preglednosti izdvojeni su prvi, deseti, dvadeseti i trideseti ciklus).

Ksijang i autori [34] su ispitujući elektrode modifikovane Fe-, Ni-, Fe,Ni- sintetičkim smektitima ukazali da dodati nikl dovodi do višestrukog (šest puta) povećanja struje koja potiče od  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  oksidaciono-redukcionog procesa. Međutim, ove elektrode nisu bile stabilne tokom cikliranja, jer je nakon 50 ciklusa strujni pik iznosio 5 % vrednosti pika za prvi ciklus (slabljenje je 95%). Za razliku od toga GC-1.0MD/Ni(acac)<sub>2</sub> elektroda se pokazala stabilna tokom cikliranja (slika 3.19), struja anodnog pika ne opada, dok struja katodnog pika opada manje od 12 % nakon 30 ciklusa.

Dobijeni rezultati ukazuju da nikel, dodat kao nestrukturna vrsta u prirodne smektite (bentonit) ispoljava pozitivno promotorsko dejstvo na elektrohemijsko ponašanje elektroda modificovanih modificovanim bentonitima. Iako ove elektrode nisu pokazale veći strujni signal  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ , dodati nikel je poboljšao parametre elektrohemijske reverzibilnosti  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  oksidaciono-redukcionog procesa ( $\Delta E$  se smanjuje dok se  $q_c/q_a$  približava teorijskoj vrednosti od 100%) osim toga prisustvo nikla povećalo je stabilnost elektroda modificovanih kiselotretiranim bentonitima tokom cikliranja. Prisustvo nikla i/ili NiO (čije je prisustvo dokazano kod 1.0MD/Ni(acac)<sub>2</sub>) nije dovelo do pojave novih pikova koje bi poticali od oksido-redukcionih procesa nikla, što je u skladu i sa literaturnim podacima ispitivanja Fe,Ni- sintetičkih smektita [34]. Razmatrajući dejstvo nikla na modificovanim elektrodama moglo bi se govoriti, pogotovu u slučaju gde je nikel prisutan u većoj količini, o nastanku novog elektrodnog materijala gde je nikel promotor prenosa naelektrisanja, dok glavni katalitički efekat potiče od gvožđa.

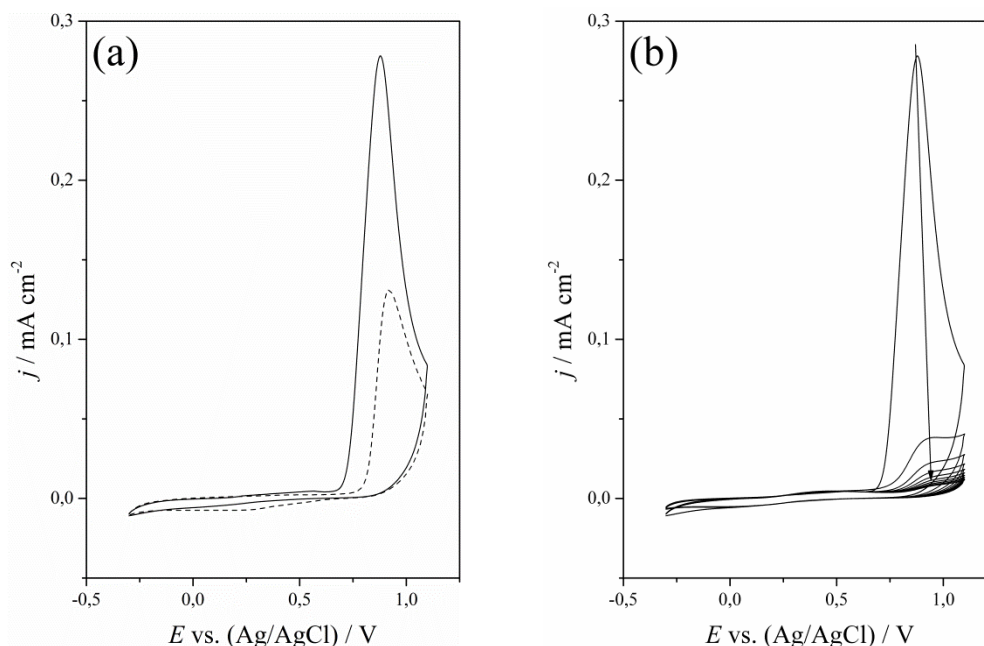
### **3.4. Elektrohemijsko ponašanje odabranih modifikovanih elektroda u kiselom rastvoru fenola**

#### **3.4.1. Uticaj dodatka Nafiona**

Ranija ispitivanja procesa elektrooksidacije fenola na elektrodama modifikovanim alumosilikatima u sredinama različite pH vrednosti su ukazala da reakcioni put kojim će se vršiti oksidacija fenola (glavni reakcioni putevi elektrooksidacije fenola su dati u poglavlju 1.2.1, slika 1.4) zavisi od pH vrednosti rastvora [64]. U alkalnoj i neutralnoj sredini uočena je deaktivacija ispitivanih elektroda, što ukazuje na to da je favorizovano formiranje polimernih produkata. Polimerni produkti formiraju izolacioni film na površini elektrode koji sprečava dalju oksidaciju fenola zbog čega dolazi do opadanja strujnog pika i elektroda se deaktivira. Sa druge strane, formiranje hinona je favorizovano u kiseloj sredini, što poboljšava stabilnost elektroda u smislu manje deaktivacije usled stvaranja polimernih produkata. Na osnovu ovih rezultata, odabrano je da se u ovoj doktorskoj disertaciji reakcija elektrooksidacije fenola ispituje u kiseloj sredini.

GC elektrode modifikovane svakim pojedinačnim uzorkom MD, 1.0MD, 1.0MD/Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> i 1.0MD/Ni(acac)<sub>2</sub> su ispitane u reakciji elektrooksidacije fenola metodom ciklične voltametrije. Kako je već ranije rečeno, s obzirom na to da su uzorci MD, 1.0MD, 1.0MD/Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> i 1.0MD/Ni(acac)<sub>2</sub> praškasti, neophodno je bilo uspostaviti kontakt između tih uzoraka i GC elektrode. U ovom radu kontakt je uspostavljen korišćenjem rastvora Nafiona<sup>®</sup>. Nafion<sup>®</sup> je katjon-izmenjivi polimer koji ima široku primenu kao čvrsti elektrolit u elektrohemijskim izvorima struje zbog svojih svojstava kao što su hemijska inertnost, termička stabilnost, mehanička čvrstoća i visoka protonska provodljivost [181,182]. Pored toga, Nafion<sup>®</sup> je dobro vezivo i stoga se koristi za modifikovanje površina konvencionalnih elektroda [182]. Pre ispitivanja modifikovanih bentonita kao elektrodnih materijala u reakciji elektrooksidacije fenola, ispitan je uticaj Nafiona.

Na slici 3.20a dati su ciklovoltamogrami dobijeni pri brzini polarizacije od 10 mV s<sup>-1</sup> u opsegu potencijala od -0,3 V do 1,1 V na GC i GC-Nafion elektrodama u reakciji elektrooksidacije fenola.



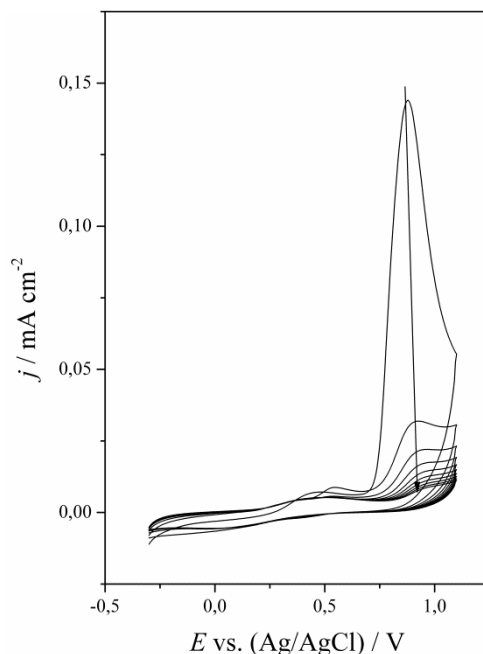
**Slika 3.20.** (a) Prvi ciklovoltamogrami snimljeni na GCE (isprekidana linija) i GC-Nafion elektrodi (puna linija); (b) Sukcesivni ciklovoltamogrami snimljeni na GC-Nafion elektrodi u 0,10 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,01 M fenola pri brzini polarizacije 10 mV s<sup>-1</sup> u opsegu potencijala od -0,3 do 1,1 V. Strelicom je predstavljen trend promene gustine struje.

Na ciklovoltamogramima dobijenim na GC i GC-Nafion elektrodama uočen je dobro definisan oksidacioni pik oko 900 mV koji je pripisan oksidaciji fenola [30,183]. Na GC-Nafion elektrodi se dobija veća gustina struje oksidacije fenola i potencijal početka reakcije oksidacije fenola je pomeren ka nižim vrednostima. Pri kontinualnom cikliranju, na GC i GC-Nafion elektrodama uočava se nagli pad struje oksidacionog pika fenola odmah nakon prvog ciklusa. Ovi rezultati su u saglasnosti sa literaturnim podacima [32,184]. S obzirom na isti trend tokom cikliranja GC i GC-Nafion elektrode, na slici 3.20b ilustracije radi prikazani su sukcesivni ciklusi samo na odabranoj GC-Nafion elektrodi.

Naglo opadanje gustine struje koja potiče od oksidacije fenola ukazuje na to da se GC i GC-Nafion elektroda veoma brzo deaktiviraju usled stvaranja izolacionog polimernog filma.

Elektrode pripremljene dispergovanjem svakog pojedinačnog uzorka (MD, 1.0MD, 1.0MD/Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> i 1.0MD/Ni(acac)<sub>2</sub>) u rastvoru Nafiona<sup>®</sup> nisu pokazale ni bolju

aktivnost ni bolju stabilnost u smislu manje deaktivacije usled stvaranja izolacionog polimernog filma. Na svim elektrodama je uočen nagli pad struje kao i kod čiste GC i GC-Nafion, a ciklovoltamogram GC-1.0MD je prikazan na slici 3.21, pri čemu se isti tip ponašanja javlja kod svih odabranih elektroda.



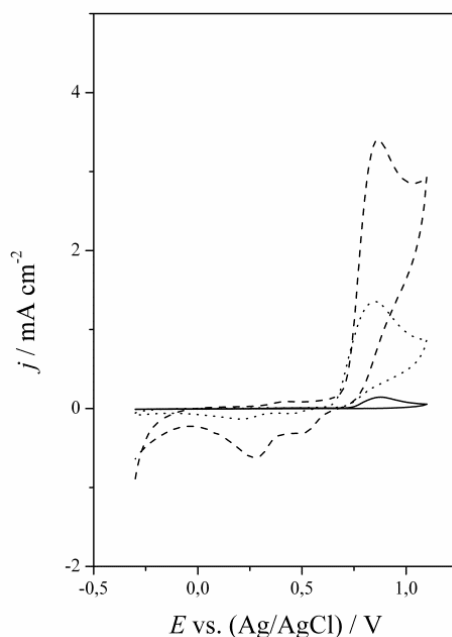
**Slika 3.21.** Sukcesivni ciklovoltamogrami snimljeni na GC-1.0MD u 0,10 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,01 M fenola. Strelicom je predstavljen trend promene gustine struje.

### 3.4.2. Uticaj dodatka ugljeničnog crnog

Zbog loše električne provodljivosti bentonita elektrode modifikovane bentonitima se često ispituju u formi kompozitnih elektroda. U brojnim radovima [30-33,85,116] kompozitne elektrode na bazi bentonita su dobijene dispergovanjem smeše bentonita i ugljeničnog crnog (*eng. Carbon black-CB*) u 5 mas% rastvoru Nafiona (smeša izopropil alkohola i destilovane vode) u ultrazvučnom kupatilu. Na ovaj način su pripremane kompozitne elektrode na bazi MD, 1.0MD, 1.0MD/Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> i 1.0MD/Ni(acac)<sub>2</sub>.

Kako bi se ispitao uticaj ugljeničnog crnog na elektrohemijsko ponašanje elektroda modifikovanih bentonitima u reakciji elektrooksidacije fenola ispitana je GC-1.0MD elektroda kojoj je dodato 10% ugljeničnog crnog (GC-1.0MD\*), GC elektroda modifikovana 1.0MD (GC-1.0MD) i GC elektroda modifikovana čistim ugljeničnim

crnim (GC\*) u rastvoru 0,10 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,01 M fenola [185]. Na slici 3.22 su uporedo predstavljeni ciklovoltamogrami dobijeni na ispitivanim elektrodama.



**Slika 3.22.** Ciklovoltamogrami snimljeni na GC-1.0MD (puna linija), GC\* (tačkasta linija) i GG-1.0MD\* (isprekidana linija) u rastvoru 0,10 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,01 M fenola, brzina polarizacije od 10 mV s<sup>-1</sup>.

Kod kompozitnih elektroda javljaju se veće kapacitivne struje nego kod elektroda bez ugljeničnog crnog. Ova pojava je u vezi sa velikom specifičnom površinom ugljeničnog crnog, jer je poznato da sa porastom specifične površine raste kapacitivna struja kod praškastih elektroda [140]. Daljim povećanjem specifične površine može se objasniti i veća kapacitivna struja kod elektrode modifikovane smešom bentonita i ugljeničnog crnog (GC-1.0MD\* u poređenju sa GC\*).

Na svim ciklovoltamogramima uočen je dobro definisan pik oksidacije fenola, koji je za sve ispitivane elektrode pomeren ka nižim vrednostima potencijala u poređenju sa GC elektrodom i nalaze se na oko 860 mV. Vrednosti gustine struje pika oksidacije fenola su rasle po sledećem redosledu GC-1.0MD < GC\* < GC-1.0MD \*, tabela 3.10.



**Tabela 3.10.** Uticaj ugljeničnog crnog na gustinu struje pika oksidacije fenola.

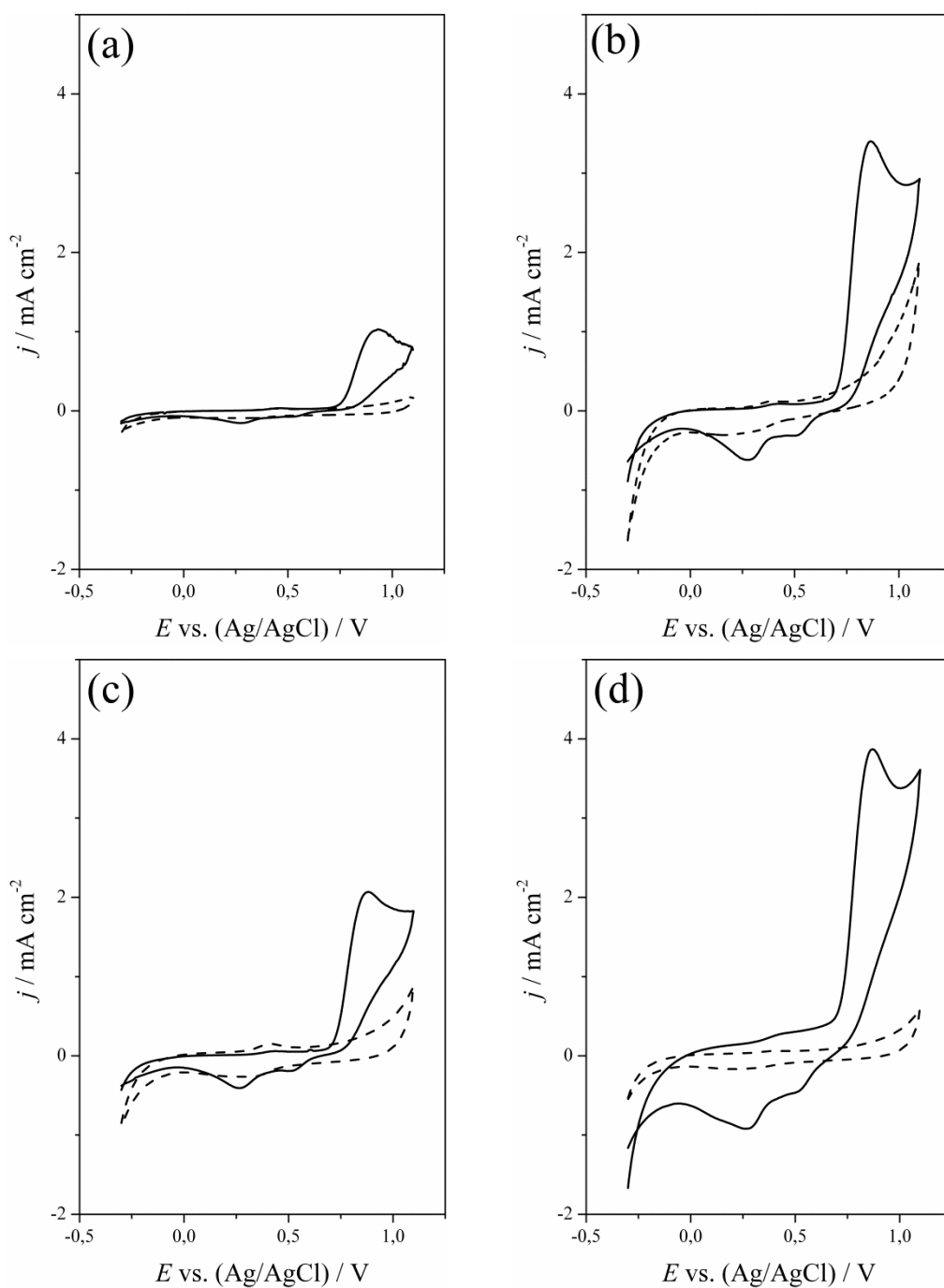
<i>Elektroda</i>	$j_I$ [mA cm <sup>-2</sup> ]	$j_X$ [mA cm <sup>-2</sup> ]	$[(j_I-j_X)/j_I] \times 100$ [%]
GC-1.0MD	0,14	0,01	92,9
GC*	1,35	0,33	75,6
GC-1.0MD*	3,40	2,18	35,9

gde su:  $j_I, j_X$  – gustine struje na potencijalu oksidacije fenola u prvom i desetom ciklusu.

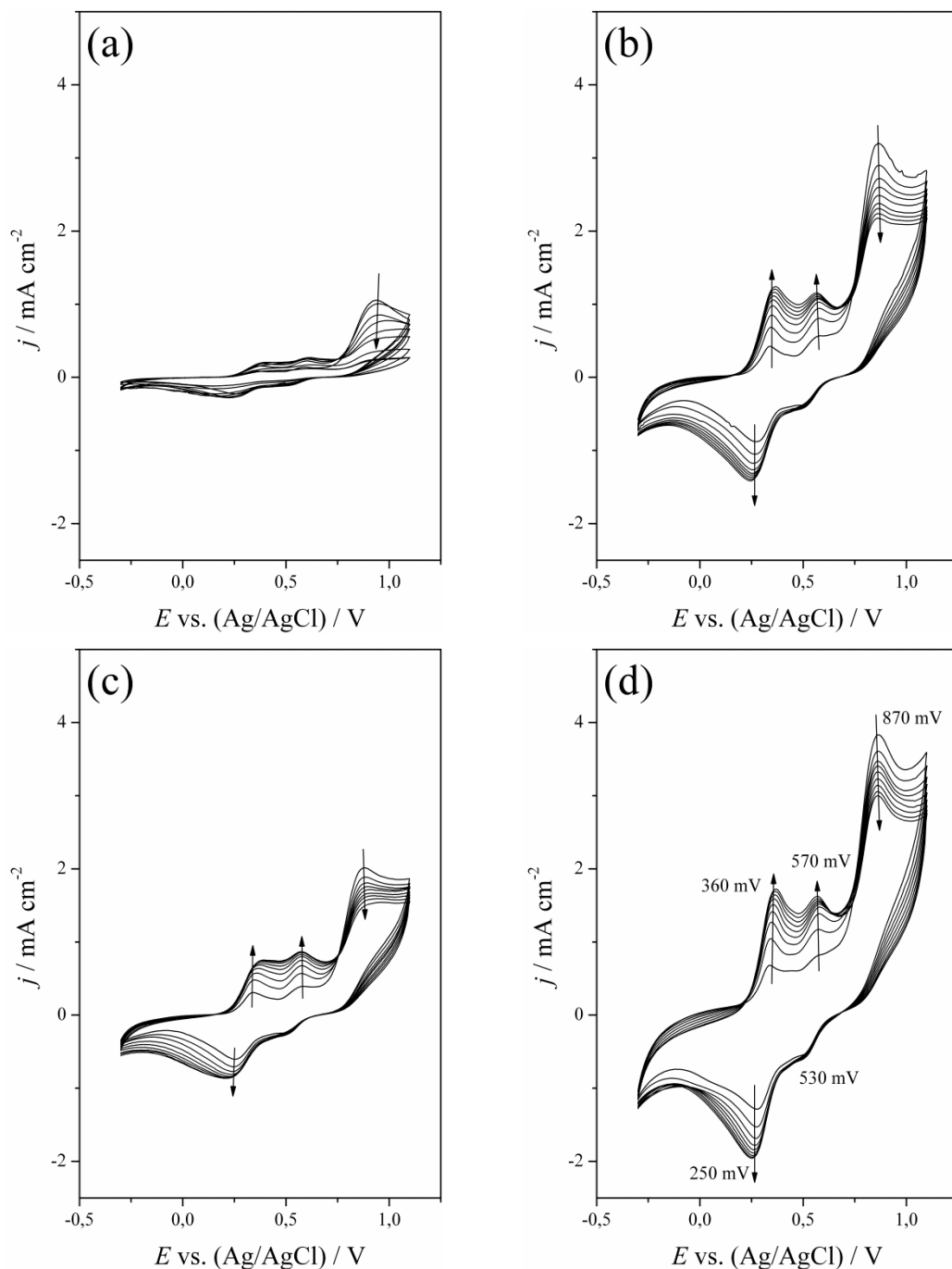
Elektroda GC-1.0MD je praktično neaktivna u ispitivanim uslovima. Elektroda GC\* ima veću gustinu struje pika oksidacije fenola u poređenju sa GC-1.0MD elektrodom. Međutim, ova elektroda se brzo deaktivirala. Kompozitna elektroda GC-1.0 MD\* je pokazala najveću aktivnost i najveću stabilnost u smislu najmanje deaktivacije usled stvaranja polimernih produkata. Ovo ukazuje na to da se kombinacijom ugljeničnog crnog i bentonita dobija kompozitni elektrodni materijal koji poseduje bolje elektrohemijske performanse od svakog od ovih materijala pojedinačno. Stoga su u daljim ispitivanjima korišćene isključivo kompozitne elektrode na bazi modifikovanih bentonita u reakciji elektrooksidacije fenola.

### **3.4.3. Elektrohemijsko ponašanje odabranih kompozitnih elektroda u kiselom rastvoru fenola**

Kompozitne elektrode na bazi MD, 1.0MD, 1.0MD/Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> i 1.0MD/Ni(acac)<sub>2</sub> su prvo ispitane u 0,10 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (osnovnom elektrolitu) pri brzini polarizacije od 10 mV s<sup>-1</sup> u oblasti potencijala od -0,3 V do 1,1 V metodom ciklične voltametrije. Zatim su sveže pripremljene elektrode ispitane u osnovom elektrolitu koji je sadržao fenol koncentracije 10 mM pri istim uslovima kao što su korišćeni pri snimanju u H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bez fenola. Ispitavanja kompozitnih elektroda u reakciji elektrooksidacije fenola su podrazumevala snimanje do deset uzastopnih ciklusa. Stabilni ciklovoltamogrami dobijeni u osnovnom elektrolitu (isprekidana linija na slici 3.23) su predstavljeni zajedno sa prvim ciklusima snimljenim u rastvoru koji je sadržao fenol (puna linija na slici 3.23). Promene I-E krivih tokom cikliranja u rastvoru koji je sadržao fenol za svaku ispitivanu elektrodu su predstavljene na slici 3.24.



**Slika 3.23.** Ciklovoltamogrami snimljeni na (a) GC-MD\*; (b) GC-1.0MD\*; (c) GC-1.0MD/ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2^*$  i (d) GC-1.0MD/ $\text{Ni}(\text{acac})_2^*$  u 0,10 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (isprekidana linija) i prvi ciklovoltamogram snimljeni u 0,10 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,01 M fenola (puna linija).



**Slika 3.24.** Sukcesivni ciklovoltamogrami snimljeni na (a) GC-MD\*, (b) GC-1.0MD\*, (c) GC-1.0MD/Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>\* i (d) GC-1.0MD/Ni(acac)<sub>2</sub>\* u rastvoru 0,10 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,01 M fenola. Strelicama su predstavljene trendovi promena gustina struja tokom cikliranja.

Ciklovoltamogrami svih ispitivanih elektroda imaju isti oblik, što ukazuje na istu prirodu procesa koja se na njima odvija. U prvom ciklusu elektrooksidacije fenola (puna

linija slika 3.23), uočava se na svim ispitivanim kompozitnim elektrodama, dobro definisan, anodni pik na oko 870 mV koji odgovara oksidaciji fenola. U katodnom smeru pojavljuju se dva katodna pika na oko 250 mV i 530 mV. Daljim cikliranjem (od drugog do desetog ciklusa na slici 3.24) uočavaju se dva dodatna anodna pika na 360 mV i 570 mV.

Dobro je poznato da elektrooksidacija fenola u kiseloj sredini započinje formiranjem feniloksonijum katjona [13,110] koji u reakcije hidrolize daje katehol i hidrohion čije je prisustvo mnogo puta potvrđeno na različitim elektrodama [183,186]. Poredeći ciklovoltamograme dobijene na GC-MD\*, GC-1.0MD\*, GC-1.0MD/Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>\* i GC-1.0MD/Ni(acac)<sub>2</sub>\* sa ciklovoltamogramima dobijenim na elektrodama modifikovanim sličnim materijalima [30], uočeni parovi katodno/anodnih pikova na 250 mV/360 mV i 530 mV/570 mV pripisani su oksidaciji/redukciji hidrohiona i katehola.

Tokom cikliranja, kod svih elektroda uočava se opadanje gustine struje pika koji odgovara oksidaciji fenola zbog formiranja izolacionog polimernog filma koji sprečava dalju oksidaciju fenola i dovodi do deaktivacije elektrode.

U tabeli 3.11 dati su potencijali početka reakcije (*eng. onset potential*) oksidacije fenola, gustine struja pikova oksidacije fenola u prvom i desetom ciklusu kao i opadanje struje tokom cikliranja izražene u procentima za sve ispitane elektrode.

**Tabela 3.11** Elektrohemijski parametri kompozitnih elektroda na bazi kiselotretiranih i niklom modifikovanih bentonita u rastvoru fenola.

<i>Elektroda</i>	<i>E</i> [V]	<i>j<sub>I</sub></i> [mAcm <sup>-2</sup> ]	<i>j<sub>X</sub></i> [mAcm <sup>-2</sup> ]	<i>[(j<sub>I</sub>-j<sub>X</sub>)/j<sub>I</sub>]*100</i> [%]
GC-MD*	0,76	1,06	0,24	77,4
GC-1.0MD*	0,72	3,40	2,18	35,9
GC-1.0MD/Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *	0,72	2,07	1,49	28,0
GC-1.0MD/Ni(acac) <sub>2</sub> *	0,71	3,87	2,99	22,7

gde su: *E* – početak reakcije oksidacije fenola; *j<sub>I</sub>*, *j<sub>X</sub>* – gustine struje na potencijalu oksidacije fenola u prvom i desetom ciklusu.

Na kompozitnim elektrodama na bazi ispitivanih modifikovanih bentonita uočava se pomeranje potencijala početka reakcije oksidacije fenola ka nižim vrednostima kao i povećanje gustine struje pika oksidacije fenola u poređenju sa GC-MD\* elektrodom.

Gustine struje na potencijalu elektrooksidacije fenola povećavaju se u sledećem redosledu: GC-MD\* < GC-1.0MD/Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>\* < GC-1.0MD\* < GC-1.0MD/Ni(acac)<sub>2</sub>\*.

Veće gustine struja pikova oksidacije fenola kod elektrode modifikovane kiselotretiranim uzorcima (sa i bez nikla) u odnosu na polazni uzorak mogu se povezati sa boljom dostupnošću aktivnih centara [28] za oksidaciju fenola, a ne sa razvijenošću površine. Poredeći međusobno pikove oksidacije fenola kod elektroda modifikovanih uzorcima 1.0MD, 1.0MD/Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> i 1.0MD/Ni(acac)<sub>2</sub> nije uočena korelacija između razvijenosti porozne strukture i gustine struje oksidacionog pika fenola.

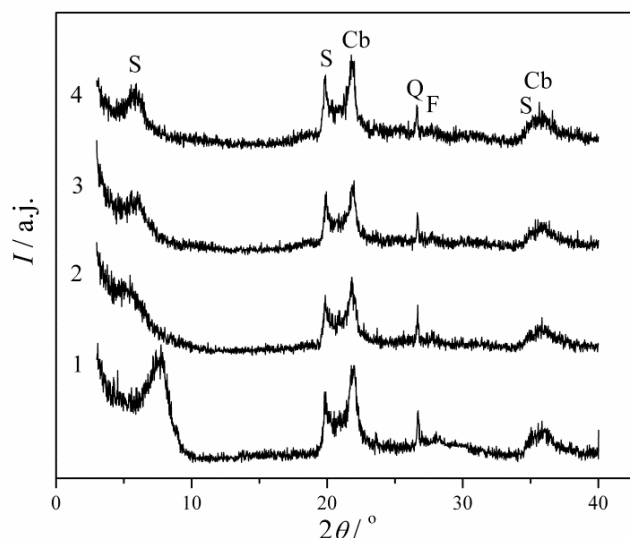
Takođe je uočeno da reakcija oksidacije fenola na GC-MD\* elektrodi počinje na potencijalu 0,762 V dok se na GC kompozitnim elektrodama na bazi ispitivanih modifikovanih bentonita potencijal početka reakcije oksidacije fenola pomera ka nižim vrednostima. Ovo ukazuje na to da su kompozitne elektrode na bazi modifikovanih bentonita aktivnije za reakciju oksidacije fenola. Tokom cikliranja na svim elektrodama se uočava opadanje struje pika oksidacije fenola usled stvaranja polimernih produkata koji blokiraju aktivna mesta za dalju oksidaciju fenola i na taj način smanjuju stabilnost posmatranih elektroda. Na elektrodama kod kojih je prisutan i nikl (GC-1.0MD/Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>\* i GC-1.0MD/Ni(acac)<sub>2</sub>\*) opadanje struje pika oksidacije fenola dešava se u manjoj meri. Povećana stabilnost kompozitnih elektroda kod kojih je prisutan nikl ukazuje na značaj sastava elektrode na elektrohemijско ponašanje kompozitnih elektroda na bazi bentonita u reakciji oksidacije fenola [187]. Analiza elektrohemijških parametara dobijenim na obe elektrode koje sadrže nikl, ali koje se razlikuju u načinu ugradnje nikla, zapaža se da veću aktivnost i stabilnost u reakcije oksidacije fenola pokazuje elektroda GC-1.0MD/Ni(acac)<sub>2</sub>\* elektroda [187]. Ovo ukazuje na to da način ugradnje nikla takođe imati važnu ulogu u dobijanju materijala željenih karakteristika. Stoga su dalja ispitivanja išla u pravcu dobijanja Fe,Ni-modifikovanih bentonita procesom pilarenja kod kojih se i gvožđe i nikl istovremeno ugrađuju u strukturu smektita.

### 3.5. Pilareni bentoniti – karakterizacija

Polazni bentonitni uzorak je, prema ranije prikazanoj proceduri, podvrgnut procesu pilarenja kojem je prethodila izmena izmenjivih katjona  $\text{Na}^+$  katjonima (uzorak NaMD). Pilarenje je vršeno Al,Fe,Ni polihidroksi katjonima različitih molarnih odnosa: a) 90 % Al, 10% Fe, b) 85% Al, 10% Fe, 5% Ni i c) 90 %Al, 5% Fe, 5% Ni. Pilareni uzorci su označeni prema molarnim odnosima metalnih katjona korišćenih za pripremanje rastvora za pilarenje: AlFe10MD, AlFe10Ni5MD i AlFe5Ni5MD.

#### 3.5.1. Rendgenostrukturalna analiza

Na slici 3.25. dat je uporedni prikaz difraktograma dobijenih rendgenostrukturnom analizom uzorka NaMD i serije pilarenih uzoraka.



**Slika 3.25.** Difraktogrami praškastih uzoraka: (1) NaMD; (2) AlFe10MD; (3) AlFe10Ni5MD i (4) AlFe5Ni5MD (S-smektit, Cb-kristobalit, Q-kvarc, F-feldspat).

Na osnovu difraktograma prikazanih na slici 3.25 uočava se samo pomeranje difrakcionog maksimuma koji odgovara 001 refleksiji smektita, dok kvarc, feldspat i kristobalit ostaju nepromenjeni. Na osnovu položaja difrakcionih maksimuma koji odgovaraju 001 refleksijama smektita izračunate su vrednosti  $d_{001}$  međuravanskih rastojanja za sve ispitivane materijale: 1,14 nm za NaMD, 1,75 nm za AlFe10MD, 1,50 nm za AlFe5Ni5MD, dok su za AlFe10Ni5MD dobijene dve vrednosti, 1,58 nm i 1,43 nm. Niže vrednosti  $d_{001}$  dobijene za NaMD u poređenju sa polaznim uzorkom (1,52 nm)

ukazuju na to da su joni  $\text{Na}^+$  dodati u višku izmenili jone  $\text{Ca}^{2+}$  što je objašnjeno činjenicom da je hidrataciona sfera  $\text{Na}^+$  manja od hidratacione sfere jona  $\text{Ca}^{2+}$  [123]. Veće  $d_{001}$  vrednosti dobijene za pilarene uzorke u poređenju sa uzorkom NaMD, su u saglasnosti sa literaturnim podacima koji ukazuju da dolazi do izmene  $\text{Na}^+$  jona znatno većim polihidroksi katjonima [123]. Nakon izlaganja pilarenih uzoraka parama etilen-glikola nisu uočene promene u vrednostima  $d_{001}$ , što ukazuje na to da su pilareni uzorci izgubili svojstvo bubrenja. Promene  $d_{001}$  vrednosti nakon pilarenja u odnosu na  $d_{001}$  vrednosti dobijene za NaMD zajedno sa gubitkom svojstva bubrenja potvrđuje uspešnu modifikaciju uzorka pilarenjem, odnosno da je došlo do ugradnje pilara između TOT sloja [123].

Bergaja (Bergaya) i saradnici [188] su prvi pokazali da u mešovitim rastvorima (AlFe) za pilarenje dolazi do izomorfne supstitucije aluminijuma gvožđem u Kegin jonu. Kanizares (Cañizares) i saradnici [189] su našli da struktura mešoviti pilara zavisi od odnosa Al/metal i da vrednosti  $d_{001}$  zavise od vrste polihidroksi katjona korišćenog pri modifikaciji. Stoga, različite  $d_{001}$  vrednosti za AlFe i AlFeNi pilarene uzorke ukazuju da se formiraju pilari različitog tipa.

Na difraktogramu uzorka AlFe10Ni5MD uočena su dva pika na položaju 001 refleksije. Javljanje većeg broja refleksija u okolini 001 refleksije kod pilarenih uzorka ukazuje, prema literaturnim podacima [123,188], na prisustvo više različitih polihidroksi-katjonskih vrsta koje međusobno konkurišu u stvaranju pilara.

### 3.5.2. Hemijska analiza

Rezultati hemijske analize polaznog uzorka, NaMD uzorka i svih pilarenih uzoraka su prikazani u tabeli 3.12.

**Tabela 3.12.** Hemijski sastav polaznog, Na-izmenjenog i pilarenih uzoraka.

Uzorak	Sadržaj oksida (mas %)								
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	NiO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
MD	66,0	24,6	2,4	2,5	3,1	<0,01	0,5	0,7	0,2
NaMD	68,6	21,8	2,4	0,5	2,5	<0,01	3,4	0,6	0,2
AlFe10MD	56,5	31,3	9,2	0,1	1,9	<0,01	0,4	0,5	0,1
AlFe10Ni5MD	56,4	31,9	8,9	0,1	1,6	0,1	0,4	0,5	0,1
AlFe5Ni5MD	61,1	31,3	4,8	0,1	1,6	0,1	0,4	0,5	0,1

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 3.12 uočava se povećanje sadržaja natrijuma uz istovremeno smanjenje sadržaja kalcijuma i blago smanjenje sadržaja magnezijuma kod NaMD uzorka u poređenju sa uzorkom MD. Značajnije smanjenje sadržaja kalcijuma od smanjenja sadržaja magnezijuma je uslovljeno time što je kalcijum glavni izmenjivi katjoni u polaznom uzorku. Povećanje sadržaja natrijuma na račun smanjenja sadržaja izmenjivih katjona prisutnih u polaznom uzorku potvrđuje rezultate dobijene XRD analizom, da je natrijumska izmena uspešno izvršena.

U svim pilarenim uzorcima uočava se porast sadržaja aluminijuma i gvožđa u odnosu na polazni i Na-izmenjeni uzorak. Kod uzoraka u čiju je modifikaciju pored aluminijuma i gvožđa bio uključen i nikl, uočava se prisustvo nikla i u pilarenim materijalima. Uporedo sa porastom sadržaja Fe, Al i Ni smanjuje se sadržaj natrijuma što ukazuje na to da su AlFe i AlFeNi polihidroksi katjoni istisnuli jone Na<sup>+</sup> iz međulamelnog sloja smektita [123]. Zaostala mala količina jona Na<sup>+</sup> u pilarenim uzorcima, pripisana je pratećem mineralu – feldspatu. Veći sadržaj gvožđa kod AlFe10MD i AlFe10Ni5MD u odnosu na AlFe5Ni5MD je u skladu sa literaturnim podacima koji ukazuju da se sadržaj gvožđa u pilarenim uzorcima povećava kako se povećava udeo gvožđa u pilarnom rastvoru [123]. Kod AlFeNi pilarenih uzoraka povećanje sadržaja nikla je manje izraženo u odnosu na gvožđe.



Dobra ugradnja gvožđa može biti objašnjena oslanjajući se na ranije radove Sanabria (Sanabria) i Parkera (Parker) [190,191] koji su ukazali da može doći do zamene jona aluminijuma jonima gvožđa u Keggin jonu. Međusobna zamena ovih jona je olakšana zbog sličnih jonskih radijusa  $\text{Fe}^{3+}$  i  $\text{Al}^{3+}$  u oktaedraskom okruženju, tabela 3.13.

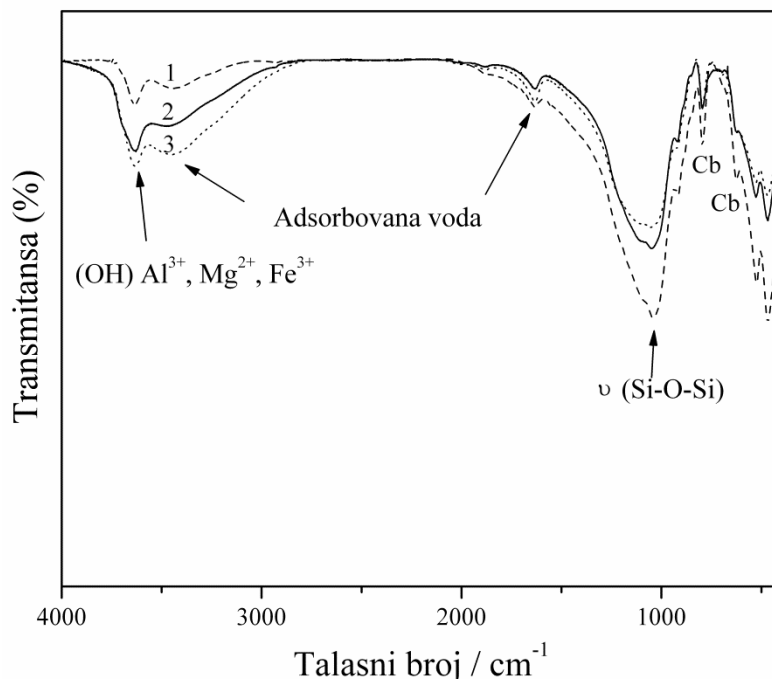
**Tabela 3.13.** Jonski poluprečnici,  $r_M$ , odabranih dvovalentnih i trovalentnih katjona oktaedarske koordinacije [192].

<i>Jon</i>	<i><math>r_M</math> (nm)</i>
$\text{Al}^{3+}$	0,054
$\text{Fe}^{3+}$	0,065
$\text{Cu}^{2+}$	0,073
$\text{Co}^{2+}$	0,074
$\text{Ni}^{2+}$	0,069

Raniji radovi su pokazali da se  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Co}^{2+}$  mnogo manje ugrađuju od gvožđa [30,31,193,194] u pilarene uzorke. Galeano i saradnici [194] su na osnovu vrednosti jonskih radijusa za  $\text{Cu}^{2+}$ , koji je veći u poređenju sa  $\text{Fe}^{3+}$  ukazali da je ugradnja  $\text{Cu}^{2+}$  jona u Keggin jon takođe moguća, iako je manje verovatna u poređenju sa  $\text{Fe}^{3+}$ . Pored većeg jonskog radijusa, uzrok manje ugradnje jona  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$  u odnosu na  $\text{Fe}^{3+}$  može biti i njihova valenca koja je niža od valence  $\text{Al}^{3+}$  jona. Ovo može biti uzrok da su dobijeni polihidroksi katjoni tipa Keggin jona manje stabilni, a time i u manjoj meri sposobni da se ugrađuju u stabilne strukture pilara [124]. Očekuje se da predloženo objašnjenje za manju ugradnju jona  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$  u pilarne strukture, kod kojih je  $\text{Al}^{3+}$  osnovni katjon, može biti primenjeno i u slučaju korišćenja jona  $\text{Ni}^{2+}$  u procesu formiranja AlFeNi pilarenih smektita.

### 3.5.3. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom

FTIR spektar NaMD i pilarenih glina dat je na slici 3.26. Sa slike je izostavljen spektar AlFe10Ni5MD jer se njegov spektar preklapa sa spektrom AlFe10MD.



**Slika 3.26.** FTIR spektar: (1) NaMD (isprekidana linija); (2) AlFe5Ni5MD (puna linija) i (3) AlFe10MD (tačkasta linija); (Cb – kristobalit).

Oblik FTIR spektara je veoma sličan za sve ispitivane uzorke. Na spektrima nisu uočene nove trake u odnosu na trake polaznog uzorka (date u tabeli 3.2). Metodom bazne linije [195], kod pilarenih uzoraka u poređenju sa uzorkom NaMD, utvrđen je porast intenziteta traka koje odgovaraju istežućim vibracijama hidroksilne grupe (u različitim okruženjima AlAlOH, AlMgOH, AlFeOH i H<sub>2</sub>O) prisutnih u smektitu. Razlog povećanja intenziteta ovih traka može se pripisati prisustvu pilarenjem dodatih katjona aluminijuma i gvožđa koji su koordinisani molekulima vode i/ili hidroksilnim grupama [149]. Povećanje intenziteta traka u oblasti 3000–3800 cm<sup>-1</sup> takođe je nađeno u FTIR spektru Al<sub>13</sub>-pilarenog monmorijonita [196].

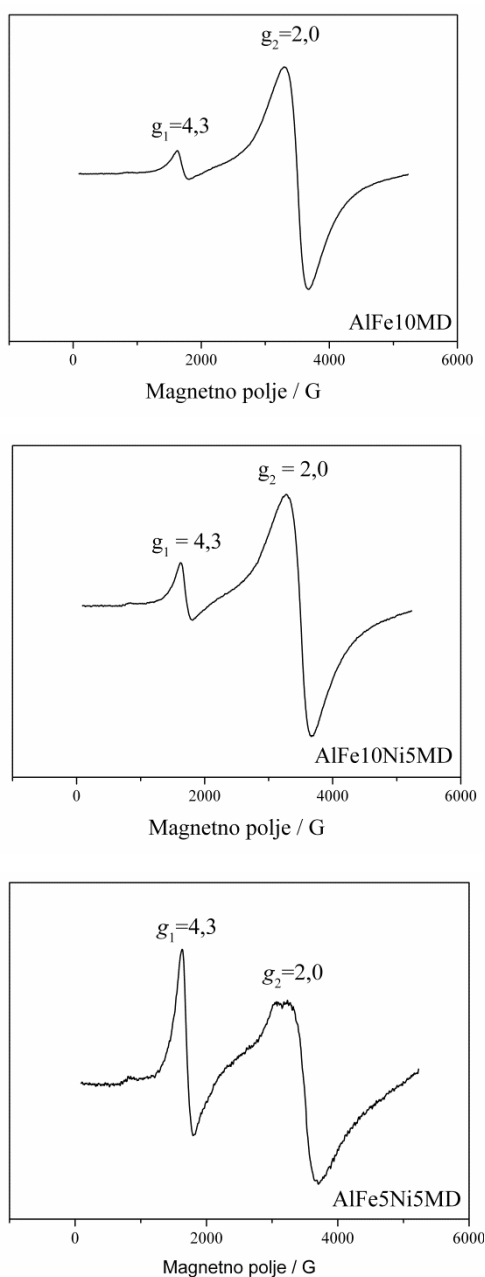
Sa druge strane, trake koje odgovaraju istežućim i deformacionim Si-O-Si vibracijama kod pilarenih uzoraka su manjeg intenziteta u poređenju sa NaMD. Manji intenzitet istežuće i savijajuće Si-O-Si vibracije u pilarenim uzorcima može biti

posledica relativnog opadanja odnosa Si/(Al+Fe), tabela 3.12, koji je uzrokovan ugradnjom aluminijuma i gvožđa pri procesu pilarenja.

Kako je ugradnja nikla u pilarenim uzorcima bila manje izražena u poređenju sa gvoždem i aluminijumom, uticaj nikla na FTIR spektar bio je zanemarljiv.

### 3.5.4. Elektronska paramagnetna rezonantna spektroskopija

Na slici 3.27 prikazani su rezultati elektronske paramagnetne rezonantne spektroskopije pilarenih uzoraka.



**Slika 3.27.** EPR spektri pilarenih bentonita.

Na EPR spektrima pilarenih uzoraka uočavaju se iste rezonantne linije na  $g_1=4,3$  i  $g_2=2,0$ , koje se javljaju i na EPR spektru polaznog bentonita. Nove rezonantne linije na EPR spektrima pilarenih uzoraka se ne uočavaju, ali linija na  $g_1'=8,4$  nestaje sa EPR spektra. S obzirom na to da su i rezonantne linije  $g_1'$  i  $g_1$  posledica postojanja gvožđa unutar smektitne strukture odsustvo linije  $g_1'$  u spektru pilarenih uzoraka ne ukazuje na odsustvo nekih vrsta gvožđa.

Da bi se istakle promene u EPR spektrima pilarenih bentonita u odnosu na EPR spektre polaznog bentonita, vrednosti intenziteta, normalizovanih po masi uzorka, rezonantnih linija  $g_1=4,3$  i  $g_2=2,0$  predstavljene su u tabeli 3.14.

**Tabela 3.14.** Normalizovani intenziteti na karakterističnim EPR rezonantnim linijama polaznog i pilarenih uzoraka.

<i>Uzorak</i>	<i>I<sub>g<sub>1</sub></sub></i> <i>[mg<sup>-1</sup>]</i>	<i>I<sub>g<sub>2</sub></sub></i> <i>[mg<sup>-1</sup>]</i>
MD	2,35	1,09
AlFe10MD	2,50	19,43
AlFe10Ni5MD	2,32	9,73
AlFe5Ni5MD	2,52	2,44

Iz tabele 3.14 se ne uočavaju značajne promene rezonantne linije na  $g_1=4,3$  u poređenju sa polaznim bentonitom. Sa druge strane, poređenjem rezonantne linije na  $g_2=2,0$ , koja potiče od superparamagnetnog gvožđe oksihidroksi klastera, uočavaju se promene u intenzitetu pilarenih uzoraka u odnosu na polazni bentonit. Intenziteti  $g_2$  rezonantne linije rastu po sledećem redosledu: MD < AlFe5Ni5MD < AlFe10Ni5MD < AlFe5Ni5MD. Kod AlFe10MD uzorka uočava se da se intenzitet  $g_2$  rezonantne linije značajno povećava u odnosu na MD. Ranija ispitivanja [160] koja su se odnosila na EPR karakterizaciju bentonitnih glina pilarenih Al, AlFe i AlFeCe su takođe ukazala da dolazi do povećanja intenziteta  $g_2$  rezonantne linije sa povećanjem sadržaja gvožđa koji se uvodi u glinu procesom pilarenja. Ovo povećanje je pripisano pojavi nanoklastera oksida i/ili oksihidroksida gvožđa u pilarenim uzorcima. Sa druge strane, za AlFe pilarene uzorke utvrđeno je da je struktura ugrađenih AlFe pilara najbližnja kristalnim strukturama  $\gamma$ -FeOOH ili  $\beta$ -FeOOH [123]. Na osnovu rezultata dobijenih u ovoj

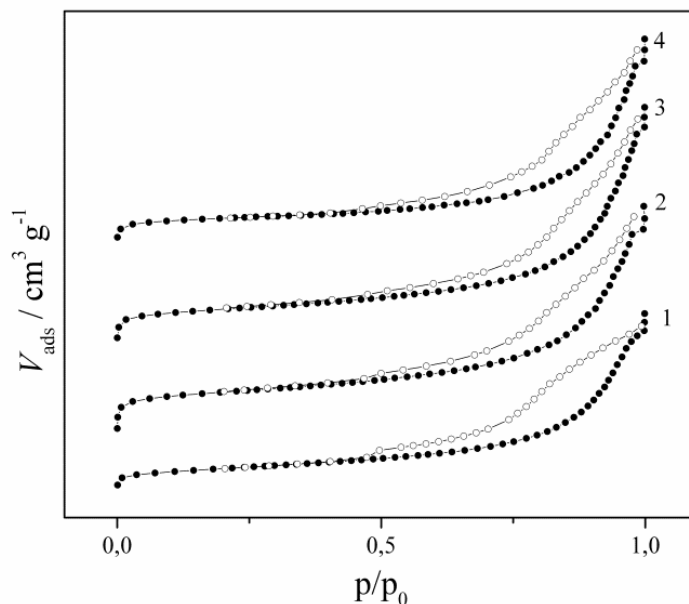
disertaciji (XRD, EPR i mikroporoznost) i literaturnih podataka može se zaključiti da su pilarene vrste ugrađene između TOT slojeva AlFe10MD po svojoj strukturi superparamagnetni gvožđe oksihidroksidni klasteri slični  $\gamma$ -FeOOH ili  $\beta$ -FeOOH strukturama.

Kod uzoraka AlFe10Ni5MD i AlFe5Ni5MD se takođe uočava porast intenziteta  $g_2$  rezonantne linije u poređenju sa MD, ali je taj porast manji nego kod AlFe10MD. Na osnovu rezultata XRD analize i dobijenih teksturalnih svojstava bentonita pilarenih AlFe i AlFeNi polihidroksi katjonima (slika 3.25 i tabela 3.15), utvrđeno je da se struktura i sastav pilara kod AlFeNi pilarenih uzoraka razlikuje od pilara kod AlFe. Ugradnja pilara različite strukture kod AlFeNi pilarenih uzoraka u poređenju sa pilarima kod AlFe10MD može biti razlog manje izražene  $g_2$  rezonantne linije koja potiče od gvožđe oksihidroksida. Dobijeni veći intenzitet  $g_2$  linije za uzorak AlFe10Ni5MD u poređenju sa uzorkom AlFe5Ni5MD je sasvim očekivan rezultat, s obzirom na to da ovaj uzorak ima veći sadržaj gvožđa (tabela 3.12).

Kada se porede izgledi EPR spektara, uočava se sličnost između spektara uzoraka AlFe10MD i AlFe10Ni5MD, dok se oblik spektra uzorka AlFe5Ni5MD u određenoj meri razlikuje od spektara AlFe10MD i AlFe10Ni5MD. Rezultati XRD analize su pokazali da se kod uzorka AlFe10Ni5MD javljaju dva pika koji potiču od različitih  $d_{001}$  rastojanja, što je posledica postojanja dva tipa pilara (slika 3.25). Moguće je da je sličnost EPR spektara AlFe10MD i AlFe10Ni5MD uzoraka posledica postojanja sličnih AlFe pilara, dok kod AlFe5Ni5MD na izgled EPR spektra u većoj meri utiču drugačiji, verovatno AlFeNi mešoviti pilari.

### 3.5.5. Niskotemperaturna fizisorpcija azota

Adsorpciono-desorpcione izoterme azota za NaMD i pilarene uzorke prikazane su na slici 3.28.



**Slika 3.28.** Adsorpciono-desorpcione izoterme azota dobijene na (1) NaMD; (2) AlFe10MD; (3) AlFe10Ni5MD i (4) AlFe5Ni5MD.

Sa slike 3.28 se može videti da je adsorpciono-desorpciona izoterma za NaMD skoro paralelna x-osi, dok se za pilarene uzorke uočava oštiri skok u oblasti niskog relativnog pritiska, posebno kod AlFe10MD, što je posledica formiranja mikropora u toku procesa pilarenja.

Vrednosti izabranih teksturalnih osobina, dobijenih iz adsorpciono-desorpcionih izoterma azota, predstavljeni su u tabeli 3.15.

**Tabela 3.15.** Teksturalna svojstva NaMD i pilarenih uzoraka.

<i>Uzorak</i>	$S_{BET}(2)$ [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	$S_{BET}(3)$ [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	$V_{0,98}$ [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	$V_{mes}^{BJH}$ [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	$S_t$ [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	$V_{mic}$ [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	$S_{mic}$ [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]
NaMD	100	101	0,265	0,272	82	0,008	19
AlFe10MD	177	195	0,352	0,311	101	0,037	94
AlFe10Ni5MD	146	166	0,350	0,315	93	0,026	73
AlFe5Ni5MD	111	129	0,306	0,282	57	0,026	72

gde su:  $S_{BET}(3)$  – specifična površina (troparametarska BET jedinačina);  $S_{BET}(2)$  – specifična površina (dvoparametarska BET jedinačina)  $V_{0,98}$  – ukupna zapremina pora;  $V_{mes}^{BJH}$  – zapremina mezopora (BJH metod),  $S_t$  – specifična površina mezopora (t-plot metod),  $V_{mic}$  – zapremina mikropora (t-plot metod) i  $S_{mic}$  – specifična zapremina mikropora ( $S_{BET} - S_t$ ).

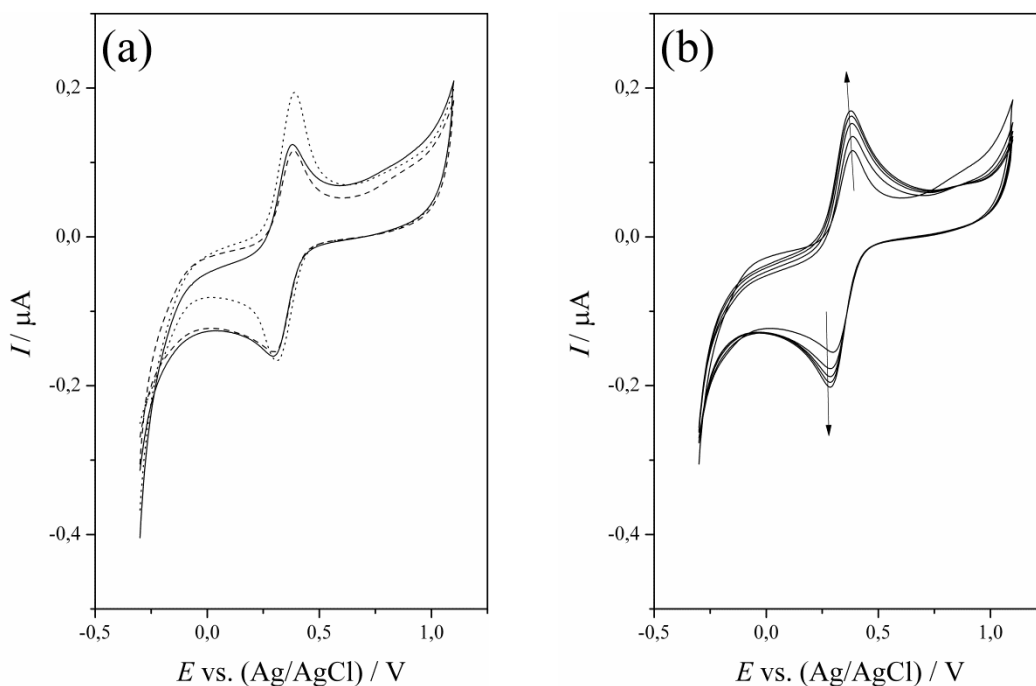
Iz tabele 3.15 se uočava da se vrednosti  $S_{BET}(2)$  i  $S_{BET}(3)$  razlikuju kod pilarenih uzoraka. Ovo je i očekivano zbog toga što se procesom pilarenja u bentonitne uzorke uvodi mikroporoznost.

Takođe, iz tabele 3.15 se uočava da su vrednosti specifične površine, ukupne zapremine pora, zapremine mikropora i specifične površine mikropora veće kod pilarenih uzoraka u poređenju sa istim vrednostima dobijenim kod NaMD. Povećanje vrednosti  $S_{BET}(3)$ ,  $V_{mic}$  i  $S_{mic}$  su rasle u sledećem redu NaMD < AlFe5Ni5MD < AlFe10Ni5MD < AlFe10MD. Povećanje specifične površine i zapremine mikropora kod pilarenog uzorka je očekivano s obzirom na to da se procesom pilarenja ugrađuju pilarene vrste u vidu pilara koji spajaju TOT slojeve i na taj način formiraju mikroporozan materijal. Prisustvo Ni u pilarenim uzorcima je rezultiralo u smanjenju vrednosti specifične površine mikropora i ukupne zapremine mikropora. Međutim, pilareni uzorci koji su sadržavali Ni imali su veću mikroporoznost od NaMD. Jamanaka i Brindli (Yamanaka i Brindley) [197] su pokazali da je tokom pilarenja monmorijonita rastvorom Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/NaOH u interlamelarnom sloju došlo do formiranja strukture slične brucitu. To znači da se u interlamelarnom sloju nisu formirali pilari već da je interlamelarni sloj potpuno ispunjen. Tako dobijeni materijal ne bi ispoljavao mikroporoznost. Kako je mikroporoznost poboljšana kod uzoraka pilarenih Ni (AlFe5Ni5MD i AlFe10Ni5MD) u poređenju sa NaMD, formiranje pilara je potvrđeno. Sa druge strane, manje vrednosti  $S_{mic}$  i  $V_{mic}$  za AlFe5Ni5MD i AlFe10Ni5MD u poređenju sa AlFe10MD mogu biti pripisane formiranju novog tipa pilara sa manjim dimenzijama u poređenju sa pilarima u AlFe10MD. Ovakav zaključak je u saglasnosti sa dobijenim manjim vrednostima za  $d_{001}$  za pilarene uzorke koji su sadržali Ni [198].

### 3.5.6. Elektrohemijsko ponašanje elektroda modifikovanih pilarenim bentonitima

Na slici 3.29a su predstavljeni prvi ciklovoltamogrami dobijeni na GC elektrodama modifikovanim AlFe10MD, AlFe10Ni5MD i AlFe5Ni5MD u rastvoru  $\text{H}_2\text{SO}_4$  koncentracije 0,10 M pri istim eksperimentalnim uslovima u kojima je vršeno merenje i GC elektroda modifikovanih kiselotretiranim uzorcima i kiselotretiranim uzorcima modifikovanim niklom. Takođe, i na ovim ciklovoltamogramima uočen je, pored struja izdvajanja kiseonika i vodonika, samo jedan par pikova na potencijalima oko 0,38 V za anodni pik i oko 0,31 V za katodni pik pripisan  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  oksidaciono-redukcionom procesu. Nije uočen dodatni pik koji bi mogao da se pripiše gvožđu u strukturi pilara.

Tokom cikliranja struje koje odgovaraju  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  oksidaciono-redukcionom procesu na svim pilarenim uzorcima su rasle, slika 3.29b. Ovakvo ponašanje ukazuje na to da se na elektrodama modifikovanim pilarenim bentonitima ne dešava ni degradacija niti pasivizacija elektrode. Porast struje tokom cikliranja verovatno je posledica spore difuzije elektrolita kroz ove elektrode.



**Slika 3.29.** Ciklovoltamogrami snimljeni na (a) GC-AlFe10MD (isprekidana linija), GC-AlFe10Ni5MD (tačkasta linija) i GC-AlFe5Ni5MD (puna linija) u 0,10 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pri brzini polarizacije  $10 \text{ mV s}^{-1}$ ; (b) sukcesivni ciklovoltamogrami na GC-AlFe10MD u 0,10 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pri brzini polarizacije od  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .



U tabeli 3.16 su date vrednosti anodne i katodne struje pikova koje odgovaraju  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  oksidaciono-redukcionom procesu u prvom ciklusu za sve GC elektrode modifikovane pilarenim bentonitima, vrednosti potencijala tih anodnih i katodnih pikova kao i njihova razlika i odnos  $q_c/q_a$ .

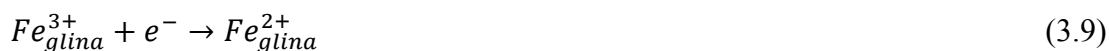
**Tabela 3.16.** Elektrohemijski parametri  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  oksidaciono-redukcionog procesa dobijenim na elektrodama modifikovanim polaznim i pilarenim uzorcima.

<i>Elektroda</i>	$E_a$ [V]	$I_a$ [ $\mu\text{A}$ ]	$q_a$ [ $\mu\text{C}$ ]	$E_c$ [mV]	$I_c$ [ $\mu\text{A}$ ]	$q_c$ [ $\mu\text{C}$ ]	$\Delta E$ [V]	$(q_c/q_a) \times 100$ [%]
GC-MD	0,380	0,070	1,86	244	0,065	1,60	0,136	86,0
GC-AlFe10MD	0,385	0,102	2,03	309	0,106	2,39	0,076	117,7
GC-AlFe10Ni5MD	0,390	0,167	2,66	314	0,131	2,75	0,076	103,4
GC-AlFe5Ni5MD	0,375	0,114	2,10	304	0,107	2,28	0,071	108,6

Iz tabele 3.16 se uočava da je anodna struja u prvom ciklusu dobijena na elektrodama modifikovanim pilarenim bentonitima veća od anodne struje dobijene na GC-MD. Anodna struja u prvom ciklusu potiče od  $\text{Fe}^{2+}$  prisutnog u strukturi smektita. Kako se pilarenje vrši  $\text{Fe}^{3+}$  jonima moglo bi se očekivati da anodna struja dobijena na GC elektrodi modifikovanoj pilarenim bentonitima ima istu vrednost kao i struja dobijena na GC-MD. Međutim, vrednosti anodnih struja dobijenih na GC-AlFe10MD i GC-AlFe5Ni5MD slične su vrednosti dobijenoj na GC-0.5MD (0,106  $\mu\text{A}$ ), dok je na GC-AlFe10Ni5MD dobijena nešto veća vrednost anodne struje ali ipak manja nego što je dobijena na GC-1.0MD (0,226  $\mu\text{A}$ ). Ovo bi se moglo objasniti time da je tokom procesa pilarenja, koji se odvija u kiseloj sredini (pH = 4,1; 80 °C; 3 h), došlo do delimičnog narušavanja kristalne strukture smektita što je omogućilo izlaganja  $\text{Fe}^{2+}$  na sličan način kao što se to dešava pri blagim uslovima kiselog tretmana.

S druge strane, kod elektroda modifikovanih pilarenim uzorcima odnos količine naelektrisanja proteklog u anodnom i katodnom smeru ( $q_c/q_a$ ) je veće od 100 %, za razliku od elektroda modifikovanih kiselotretiranim uzorcima kod kojih je odnos  $q_c/q_a$  manji od 80 %. Veći odnos  $q_c/q_a$  ukazuje na to da više elektrona protiče u katodnom smeru u poređenju sa količinim naelektrisanja koje protekne u anodnom smeru. S obzirom na to da  $E_a$  ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  oksidaciono-redukcionog procesa) ostaje isti za sve

ispitane elektrode (elektrode modifikovane polaznim i svim modifikovanim bentonitima) može se zaključiti da gvožđe prisutno u strukturi pilara ne učestvuje direktno u ovoj reakciji. Veća količina naelektrisanja koja protekne u katodnom smeru može se pripisati gvožđu u strukturi pilara, ali na indirektan način. Po analogiji sa EC' mehanizmom, predlaže se mehanizam kojim je moguće objasniti uočenu pojavu:



Predloženi mehanizam sastoji se iz elektrohemijske reakcije praćene hemijskom oksido/redukcijom reakcijom. Neki od  $Fe_{glina}^{2+}$  jona nastali elektrohemijom redukcijom  $Fe_{glina}^{3+}$  (jednačina 3.9), se hemijski oksiduje nazad u  $Fe_{glina}^{3+}$  pomoću gvožđa iz pilara ( $Fe_{pilar}^{3+}$  (jednačina 3.10)). Tako regenerisani  $Fe_{glina}^{3+}$  može se elektrohemijski ponovo redukovati u sledećem ciklusu. Pri ovoj hemijskoj reakciji gvožđe iz pilara oksiduje  $Fe^{2+}$  iz smektita do  $Fe^{3+}$  i na taj način doprinosi povećanju količine proteklog naelektrisanja u katodnom smeru.

Takođe, uočava se da su vrednosti  $\Delta E$  pilarenih uzoraka niže od istih vrednosti dobijenih na GC-MD i GC-MD<sub>A</sub>, a približno iste kao kod niklom modifikovanih kiselotretiranih uzoraka. Ovaj podatak ukazuje na to da je transfer elektrona olakšan kroz GC elektrode modifikovane pilarenim bentonitima u poređenju sa polaznim i kiselotretiranim uzorcima.

Različito ponašanje struje  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  oksidaciono-redukcionog procesa tokom cikliranja, različite vrednosti odnosa  $q_c/q_a$  i razlike potencijala anodnih i katodnih pikova dobijenih sa jedne strane za polazne i kiselotretirane uzorke i sa druge strane za pilarene uzorke ukazuje na različito elektrohemijomsko ponašanje elektroda modifikovanih ovim materijalima.

Ponašanje elektroda modifikovanih mešovitim AlFeNi pilarenim bentonitima u kiselini se ne razlikuje značajno od ponašanja elektroda modifikovanih AlFe pilarenim bentonitom.

### 3.6. Elektrohemijsko ponašanje kompozitnih elektroda na bazi pilarenih bentonita u kiselom rastvoru fenola

U poglavlju 3.4.3. je pokazano da uvedeni nestrukturni nikl u interakciji sa izloženim strukturnim gvožđem prisutnim u smektitu, ima značajan uticaj na stabilnost kompozitnih elektroda na bazi ispitivanih modifikovanih bentonita u smislu manje deaktivacije usled stvaranja izolacionog polimernog filma u poređenju sa kompozitnim elektrodama na bazi bentonita koji ne sadrže nikl. Stoga su dalja istraživanja išla u pravcu ispitivanja uticaja interakcije gvožđa i nikla kada se gvožđe i nikl istovremeno ugrade u strukturu smektita.

Za elektrode modifikovane pilarenim uzorcima bez prisustva ugljeničnog crnog dobijen je isti fenomen kao i kod elektroda modifikovanih kiselotretiranim bentonitima (sa i bez nikla), tj. da dolazi do značajnog opadanja struje tokom cikliranja (tabela 3.17).

**Tabela 3.17.** Opadanje struje tokom cikliranja kod elektroda modifikovanih pilarenim bentonitima kojima nije dodavano ugljenično crno.

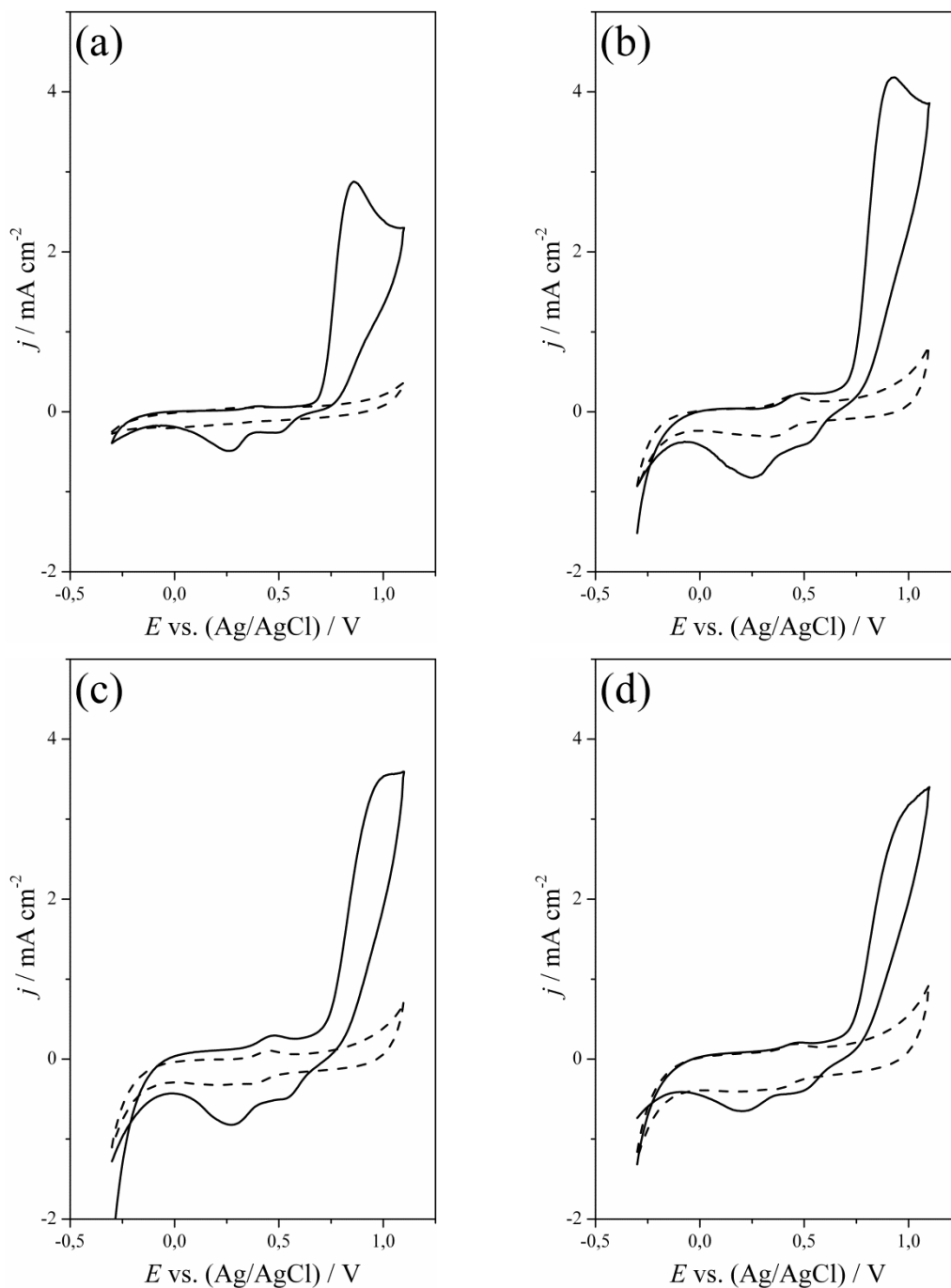
<i>Elektroda</i>	$E_p$ [V]	$j_I$ [mA cm <sup>-2</sup> ]	$j_X$ [mA cm <sup>-2</sup> ]	$[(j_I - j_X)/j_I] \times 100$ [%]
GC-AIFe10MD	0,88	0,1318	0,0082	93,8
GC-AIFe10Ni5MD	0,92	0,0627	0,0076	87,9
GC-AIFe5Ni5MD	0,89	0,0994	0,0075	92,4

gde su:  $E_p$  – potencijal pika oksidacije fenola,  $j_I$  i  $j_X$  – gustina struje na potencijalu pika oksidacije fenola, u prvom i desetom ciklusu, redom.

S obzirom na to da je na elektrodama bez ugljeničnog crnog dobijeno izuzetno veliko opadanje struje, dalja ispitivanja su vršena isključivo na kompozitnim elektrodama koje pored odabranog pilarenog uzorka sadrže ugljenično crno i Nafion.

Kompozitne elektrode na bazi NaMD, AIFe10MD, AIFe10Ni5MD i AIFe5Ni5MD su prvo ispitane u 0,10 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (osnovnom elektrolitu) pri brzini polarizacije od 10 mV s<sup>-1</sup> u oblasti potencijala od -0,3 V do 1,1 V metodom ciklične voltametrije. Zatim su sveže pripremljene elektrode ispitane u osnovom elektrolitu koji je sadržao fenol pod istim uslovima kao što su korišćeni pri snimanju u H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bez fenola.

Ustaljeni ciklovoltamogrami dobijeni u osnovnom elektrolitu (isprekidana linija na slici 3.30) su predstavljani zajedno sa prvim ciklusima snimljenim u rastvoru koji je sadržao fenol (puna linija na slici 3.30).

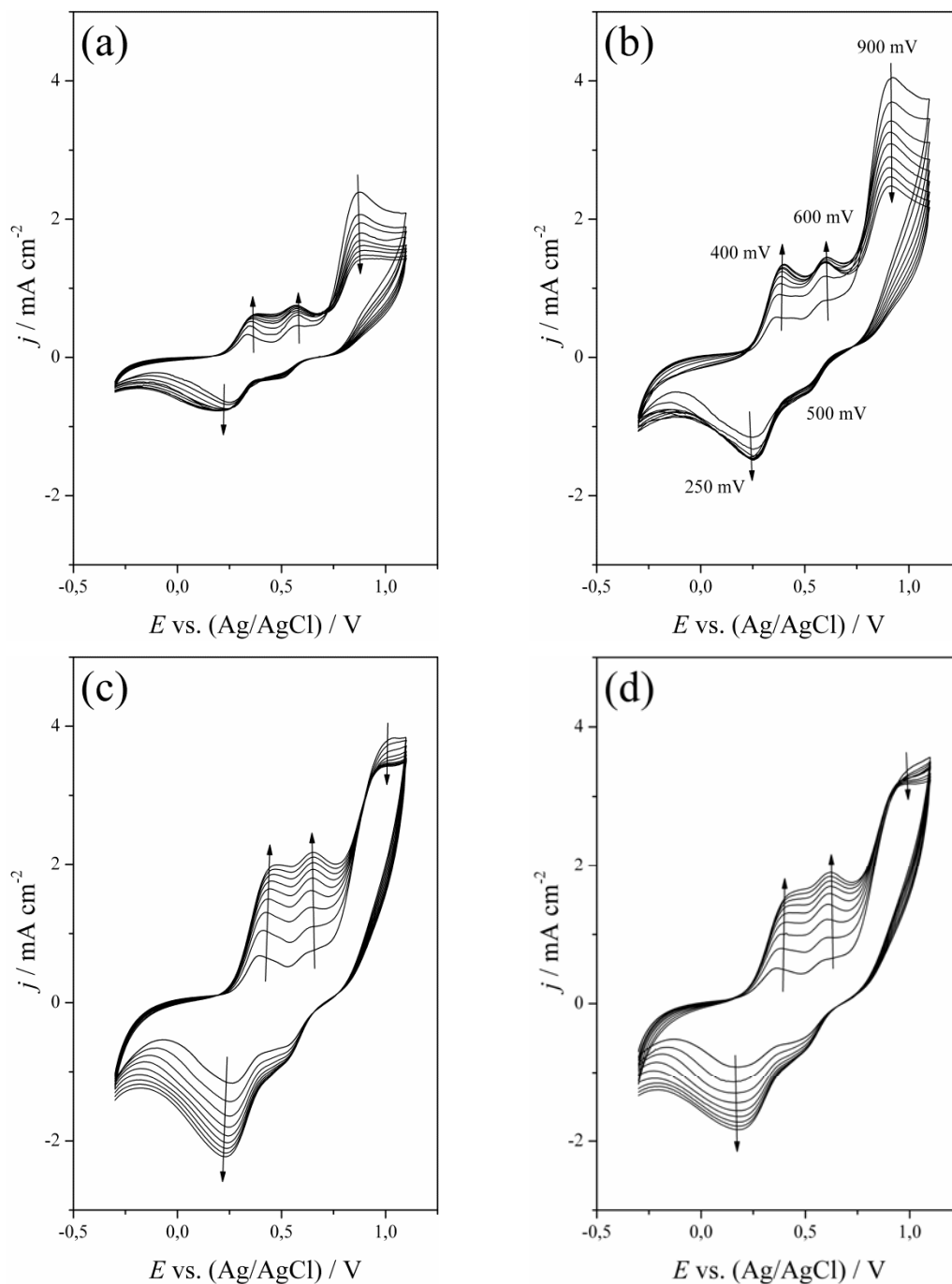


**Slika 3.30.** Ustaljeni ciklovoltamogrami snimljeni na ispitivanim elektrodama u 0,10 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , snimljeni pri brzini polarizacije  $10 \text{ mV s}^{-1}$  zajedno sa prvim ciklovoltamogramima dobijenim u rastvoru 0,10 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,01 M fenol: (a) GC-NaMD\*; (b) GC-AlFe10MD\*; (c) GC-AlFe10Ni5MD\* i (d) GC-AlFe5Ni5MD\*.

U osnovnom elektrolitu bilo je potrebno oko 10 ciklusa kako bi se dobili ustaljeni ciklovoltamogrami. Tokom cikliranja u 0,10 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> struje na GC-NaMD\* su stalno opadale, dok su struje na kompozitnim elektrodama na bazi pilarenih bentonita rasle. Ovakvo ponašanje ukazuje na to da se na kompozitnim elektrodama na bazi pilarenih bentonita (sa ugljениčnim crnim, kao što je bio slučaj i bez ugljениčnog crnog) ne dešava ni degradacija ni pasivizacija elektrode. I kod kompozitnih elektroda uočeni porast struje tokom cikliranja može se pripisati sporij difuziji elektrolita kroz kompozitnu elektrodu [198].

Kapacitivna struja bila je izražena na svim ispitivanim kompozitnim elektrodama zbog visoko razvijene površine ovih elektroda. Ciklični voltamogram snimljen na GC-NaMD\* pokazuje samo kapacitivnu struju, dok se u slučaju GC-AlFe10MD\*, GC-AlFe10Ni5-MD\* i GC-AlFe5Ni5MD\*, uočava par pikova na oko 0,45 V. Ovaj par pikova je pripisan Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> oksidaciono-redukcionom procesu [17]. S obzirom na veliku kapacitivnu struju koja se javlja na kompozitnim elektrodama kod GC-NaMD\* elektrode nije uočen pik koji potiče od Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> oksidaciono-redukcionog procesa. Verovatno dolazi do prekrivanja pika koji potiče od ovog procesa kapacitivnom strujom. Očekivana vrednost ovog pika bila bi mala kako zbog malog procenta Fe u NaMD (tabela 3.12), tako i male dostupnosti i zastupljenosti elektroaktivnog gvožđa prisutnog u strukturi smekita.

Promene *I-E* krive tokom cikliranja u rastvoru koji sadrži fenol za svaku ispitivanu elektrodu predstavljene su na slici 3.31. Odgovarajući elektrohemijski parametri su sumirani u tabeli 3.18.



**Slika 3.31.** Sukcesivni ciklovoltamogrami snimljeni na ispitivanim elektrodama u 0,10 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,01 M fenola: (a) GC-NaMD\*; (b) GC-AlFe10MD\*; (c) GC-AlFe10Ni5MD\* i (d) GC-AlFe5Ni5-MD\*. Strelicama su predstavljene trendove promena gustina struja tokom cikliranja.

**Tabela 3.18.** Elektrohemijski parametri kompozitnih elektroda na bazi Na-izmenjenog i pilarenih bentonita u rastvoru fenola.

<i>Elektroda</i>	<i>E</i> [V]	<i>j<sub>I</sub></i> [mA cm <sup>-2</sup> ]	<i>j<sub>X</sub></i> [mA cm <sup>-2</sup> ]	<i>[(j<sub>I</sub>-j<sub>X</sub>)/j<sub>I</sub>]×100</i> [%]
GC-NaMD*	0,73	2,88	1,38	52,1
GC-AlFe10MD*	0,72	4,18	2,46	41,2
GC-AlFe10Ni5MD*	0,72	3,72	3,40	8,6
GC-AlFe5Ni5MD*	0,72	3,36	3,18	5,4

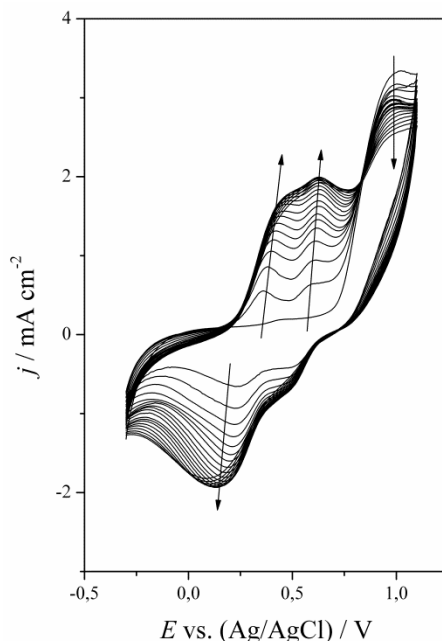
gde su: *E* – potencijal početka reakcije oksidacije fenola, *j<sub>I</sub>* i *j<sub>X</sub>* – gustina struje na potencijalu pika oksidacije fenola, u prvom i desetom ciklusu, redom.

Na svim ciklovoltamogramima ispitivanih kompozitnih elektroda na bazi pilarenih bentonita primećen je dobro definisan oksidacioni talas fenola na oko 900 mV (puna linija slika 3.30). U prvom ciklusu se, pri reverznoj polarizaciji, javljaju katodni pikovi na oko 250 mV i 500 mV. Od drugog ciklusa pojavljuju se dodatni pikovi na oko 400 mV i 600 mV (slika 3.31). Ovaj par pikova pripisan je oksidaciji/redukciji hidrohina i katehola [30,183].

Vrednosti potencijala početka reakcije elektrooksidacije fenola su slične za sve ispitivane kompozitne elektrode, dok su gustine struje na piku oksidacije fenola rasle po sledećem redosledu: GC-NaMD\* < GC-AlFe5Ni5MD\* < GC-AlFe10Ni5MD\* < GC-AlFe10MD\*. Kao što se i očekivalo, veća gustina struje koja odgovara oksidaciji fenola je registrovana na materijalima sa većom specifičnom površinom *S<sub>BET</sub>* (tabela 3.15.).

Sukcesivnim cikliranjem elektroda u rastvoru fenola uočava se opadanje intenziteta pika koji odgovara oksidaciji fenola, dok su gustine struje koje potiču od oksidacije i redukcije produkata oksidacije fenola, katehola i hidrohina, rasle. Detaljnija analiza ciklovoltamograma otkriva razlike u ponašanju GC-NaMD\* i GC-AlFe10MD\* elektroda sa jedne strane i ponašanja GC-AlFe10Ni5MD\* i GC-AlFe5Ni5MD\* elektroda. Nakon 10 ciklusa, struja pika oksidacije fenola na elektrodama GC-NaMD\* i GC-AlFe10MD\* je značajno opala kao posledica stvaranja izolacionog polimernog filma, koji ne dozvoljava dalju oksidaciju fenola. U slučaju elektroda koje sadrže nikl (GC-AlFe10Ni5MD\* i GC-AlFe5Ni5MD\*) uočava se da struja oksidacije fenola opada manje od 8 %. Elektroda GC-AlFe5Ni5MD\* se pokazala kao najstabilnija u smislu najmanje

deaktivacije usled stvaranja izolacionog polimernog filma (struja je nakon deset ciklusa opala samo za 5,4%) [198,199]. Štaviše, produženo cikliranje GC-AlFe5Ni5MD\* do 20. ciklusa nije prouzrokovalo značajnu deaktivaciju elektrode (slika 3.32).



**Slika 3.32.** Dvadeset sukcesivnih ciklovoltamograma snimljeni u rastvoru (0,10 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,01 M fenol) kod GC-AlFe5Ni5-MD\*.

Gustina struje od prvog do dvadesetog ciklusa opala je za samo 17,8 %. Elektroda GC-AlFe10Ni5MD\* je takođe pokazala dobru stabilnost, iako ne dobru kao GC-AlFe5Ni5MD\* elektroda.

Na obe elektrode kod kojih je prisutan nikl u pilarenim bentonitima (GC-AlFe5Ni5MD\* i GC-AlFe10Ni5MD\*) gustine struje pikova katehola i hidrohina konstantno su rasle tokom cikliranja. Sa druge strane, na GC-NaMD\* i GC-AlFe10MD\* elektrodama ovaj rast je bio značajan u prvih pet ciklusa, nakon čega struje dalje nisu rasle.

Razlike u ponašanju ovih elektroda mogu da se objasne posmatrajući reakcione puteve elektrooksidacije fenola.

Glavni putevi oksidacije fenola vode do formiranja hinona i/ili polimernih produkata. Elektrooksidacija u sredini u kojoj je pH manji od pKa fenola (pKa =9,89) započinje reakcijom (3.11), pri kojoj nastaje feniloksonijum katjon.





Feniloksonijum katjon, dalje, može da učestvuje (i) u reakciji hidrolize pri čemu dolazi do formiranja katehola i hidrohina ili (ii) da učestvuje u reakciji C-C ili C-O kuplovanja sa molekulima fenola, katehola i hidrohina pri čemu se formiraju dimeri, oligomeri i na kraju polifenolni filmovi i nerastvorni polimeri (jednačine 1.13 i 1.14 poglavlje 1.2.2). Formiranje polimera je nepoželjan reakcioni put i moguće je da je ovaj reakcioni put manje favorizovan na kompozitnim elektrodama na bazi pilarenih bentonita koji sadrže nikel zbog dodatnog reakcionog puta koji se javlja kod elektroda koje sadrže nikel. Taj dodatni reakcioni put obuhvata formiranje vodonik-peroksida koji dalje može reagovati sa gvožđem.

Pretpostavlja se da se navedeni dodatni reakcioni put može objasniti analogijom sa mehanizmom reakcije izdvajanja kiseonika na Ni u kiseloj sredini, koji su Juodkasis i saradnici predstavili sledećim nizom reakcija [200]:



Formirani vodonik-peroksid (jednačina 3.13) u interakciji sa gvožđem može formirati hidroksilni radikal koji dalje može oksidovati fenol, kao što je objašnjeno u poglavlju 1.2.3 i dato jednačinama 1.26–1.32.

Dobro je poznato da se polimerni izolacioni film formiran na PbO<sub>2</sub> i dijamantskoj elektrodi dopiranoj borom u procesu elektrooksidacije organskih jedinjenja može razoriti ako se oksidacija vrši na visokim potencijalima u oblasti potencijala razlaganja vode uz učešće OH radikala nastalih u reakciji izdvajanja kiseonika [201]. Ove elektrode su okarakterisane kao „neaktivne“ elektrode (poglavlje 1.2.2) kod kojih formirani hidroksilni radikal oksiduje polimerni film i obnavlja aktivnost elektrode. Ovaj primer ukazuje na to da se efekat trovanja elektrode može izbeći vršenjem oksidacije organskih jedinjenja na visokim potencijalima uz simultano izdvajanje kiseonika. Na isti način hidroksilni radikali formirani prema gore opisanom mehanizmu na površinama GC-AlFe10Ni5MD\* i GC-AlFe10Ni5MD\*, mogu sprečiti stvaranje

polimernog filma pri čemu se oksidacija fenola do hidrohinona i katehola neometano dešava. Potvrda da je pretpostavljeni mehanizam realan je i to što kod GC-AlFe10Ni5MD\* i GC-AlFe10Ni5MD\* elektroda ne samo da ne dolazi do smanjenja gustine struje oksidacije fenola, već tokom cikliranja dolazi do konstantnog povećanja gustina struje na pikovima koji potiču od oksidacije hidrohinona i katehola. Prema tome, formiranje hidrohinona i katehola predstavlja preovlađujući reakcioni put na kompozitnim elektrodama na bazi pilarenih glina koje sadrže nikl. Prikazani mehanizmi ukazuju da je istovremeno prisustvo gvožđa i nikla na kompozitnim elektrodama na bazi pilarenih bentonita predstavlja ključni element za povećanu stabilnost ovih elektroda. Poredeći ove elektrode sa kompozitnim elektrodama na bazi kiselotretiranih bentonita modifikovanih niklom uočava se da način ugradnje nikla u bentonit ima presudan značaj na mogućnost kompozitnih elektroda na bazi ovih materijala da ispolje stabilnost [202], odnosno da favorizuju druge reakcione puteve, a ne reakcioni put koji dovodi do formiranja neželjenog polimernog filma.

Moguće je da formiranje određenog tipa Al-Fe-Ni pilarnih struktura može biti objašnjene za favorizovanje određenog elektrohemijskog ponašanja kompozitnih elektroda na bazi pilarenog bentonita koji sadrži nikl. Stabilnost elektrode je više izražena za GC-AlFe5Ni5MD\* u poređenju sa GC-AlFe10Ni5MD\*. Rezultati XRD analize i EPR spektroskopije ukazuju da kod AlFe10Ni5MD postoje bar dva tipa pilarnih struktura, dok je kod AlFe5Ni5MD jedna pilarna struktura dominantno zastupljena. Očigledno određeni odnos Fe/Ni uslovljava pojavu ovakvih struktura, verovatno AlFeNi mešovitih pilara, koje predstavljaju aktivne centre koji obezbeđuju elektrohemijsku stabilnost kompozitnih elektroda na bazi ovih materijala.

## Zaključak

Smektitom bogata, bentonitna glina iz do sada manje ispitanog domaćeg ležišta Mečji Do, detaljno je karakterisana i modifikovana na različite načine s ciljem dobijanja Fe i Fe,Ni-modifikovanih bentonita. Modifikacija je vršena kiselinom i polihidroksi katjonima. Kod tretmana kiselinom varirana je polazna koncentracija HCl, dok su ostali procesni parametri (temperatura 70 °C, vreme 30 min i odnos čvrste i tečne faze) bili konstantni i blaži od uslova kojima se ostvaruje kisela aktivacija bentonita. Odabrani kiselotretirani uzorak je dalje modifikovan niklom na dva načina: procesom jonske izmene Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> i metodom impregnacija/termalna degradacija nikel(II)acetilacetona. Modifikovanje bentonita postupkom pilarenja vršeno je dvokomponentnim (Al<sup>3+</sup> i Fe<sup>+</sup>) ili trokomponentnim (Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> i Ni<sup>2+</sup>) polihidroksi katjonima.

Polazni i modifikovani uzorci su karakterisani različitim fizičko-hemijskim metodama (hemijska, rendgenostrukturalna, infracrvena, termička i teksturalna analiza i EPR spektroskopija). Metoda ciklične voltametrije je korišćena za ispitivanje uticaja modifikacije na elektrohemijско ponašanje elektroda na bazi modifikovanih bentonita.

Utvrđeno je da polazni uzorak (frakcija bentonita iz Mečjeg Dola sa prečnicima čestica ne većim od 74 μm – MD) sadrži dominantno dioktaedarski smektit, a kao prateće minerale: kristobalit, feldspat, kvarc i kalcit. Grin-Keli testom utvrđeno je da se smektitna faza u polaznom uzorku sastoji od približno 60% monmorijonita i 40% bajdelita. Kapacitet jonske izmene MD iznosi 79,5 mmol/100 g osušenog bentonita.

Poređenjem rezultata rendgenostrukturalne analize polaznog i kiselotretiranih uzoraka, utvrđeno je da smektitna faza u kiselotretiranim uzorcima (MD<sub>A</sub>) ima manji stepen kristaliničnosti od smektitne faze prisutne u polaznom uzorku, pri čemu je struktura smektita očuvana čak i pri tretmanu bentonita rastvorom najveće koncentracije hlorovodonične kiseline (4,5 M). Hemijskom i FTIR analizom je utvrđeno da tokom kiselog tretmana dolazi do blagog parcijalnog rastvaranja magenzijuma i gvožđa iz oktaedarskih slojeva smektita, dok se aluminijum ne rastvara. EPR spektroskopija potvrdila je da dolazi do blagog rastvaranja gvožđa iz smektitne strukture pri čemu dolazi do formiranja novih klastera gvožđe-oksihidroksida.

Uticaj modifikacije bentonita na elektrohemijско ponašanje je ispitan u 0,10 M rastvoru H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pri brzini polarizacije od 10 mV s<sup>-1</sup> u oblasti potencijala od -0,3 V do

1,1 V. Na ciklovoltamogramima elektroda od staklastog ugljenika (GC) modifikovanim polaznim (GC-MD) i kiselotretiranim uzorcima (GC-MD<sub>A</sub>) pored struja izdvajanja kiseonika i vodonika uočen je par pikova koji odgovaraju direktnom transferu elektrona između redoks aktivnog gvožđa prisutnog u strukturi smektita i GC elektrode (Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> oksidaciono-redukcionog procesa). Na GC-MD<sub>A</sub> su dobijene veće anodne i katodne struje Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> pikova u odnosu na struje dobijene na GC-MD. Pokazano je da su koncentracija rastvora HCl korišćena za modifikaciju, stepen narušavanja kristalne strukture, frakcija elektroaktivnog gvožđa i struje pikova Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> oksidaciono-redukcionog procesa u korelaciji. Povećavanjem koncentracija rastvora kiseline korišćenog za modifikaciju sve do koncentracije od 1,0 M dolazi do postepenog narušavanja kristalne strukture smektita, pri čemu se frakcija elektroaktivnog gvožđa povećava i jačina struja koje potiču od Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> oksidaciono-redukcionog procesa raste. Dalje povećanje koncentracije rastvora nije dovelo do značajnih promena ispitivanih parametara. Ovi rezultati su potvrdili polaznu hipotezu da se izborom parametara kisele modifikacije mogu naći optimalni uslovi pri kojim se mogu poboljšati elektrohemijske performanse elektroda modifikovanih bentonitima.

Za dalju modifikaciju niklom odabran je uzorak tretiran rastvorom HCl koncentracije 1,0 M (1.0MD) pri čemu su dobijena dva uzorka 1.0MD/Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> i 1.0MD/Ni(acac)<sub>2</sub>. Rendgenostrukturalna analiza, zajedno sa EPR spektroskopijom, potvrdila je prisustvo NiO u 1.0MD/Ni(acac)<sub>2</sub> uzorku. Sa druge strane, iako se na difraktogramu 1.0MD/Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> uzorka ne uočavaju refleksije koje potiču od NiO, EPR spektroskopijom je potvrđeno prisustvo nikla i u ovom uzorku. Na ciklovoltamogramima elektroda modifikovanih ovim uzorcima (GC-1.0MD/Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> i GC-1.0MD/Ni(acac)<sub>2</sub>) snimljenim u 0,10 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nije uočen nijedan pik koji bi ukazivao na redoks aktivnost prisutnog nikla u bilo kojoj formi. Dodatak, nestrukturnog nikla je uzrokovao smanjenje struje koja odgovara Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> oksidaciono-redukcionom procesu. Sa druge strane, dodati nikl je smanjio razliku potencijala između anodnog i katodnog pika i odnos količine nalenktrisanja proteklog u katodnom i anodnom procesu se približio teorijskoj vrednosti od 100%. Dobijeni rezultati idu u prilog druge polazne hipoteze rada a to je da dodati, nestrukturani nikl u interakciji sa dostupnim gvožđem prisutnim u strukturi smektita ispoljava poboljšana elektrohemijska svojstva.

Elektrode GC-1.0MD, GC-1.0MD/Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> i GC-1.0MD/Ni(acac)<sub>2</sub>, dobijene dispergovanjem svakog pojedinačnog uzorka u rastvoru Nafiona<sup>®</sup>, pokazale su se kao veoma nestabilne u reakciji elektrooksidacije fenola (0,10 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,01 M fenol). Na ovim elektrodama se već nakon prvog ciklusa formirao izolacioni polimerni film koji je potpuno deaktivirao elektrode. Elektrode su zatim ispitane u formi kompozitnih elektroda (\*) tako što je njihova površina modifikovana filmom koji je sadržavao Nafion<sup>®</sup>, ugljenično crno i ispitivane bentonite. Ustanovljeno je da kompozitne elektrode imaju bolje elektrohemijske performanse u reakciji elektrooksidacije fenola od svakog od ovih materijala kada se pojedinačno koristi za modifikaciju elektrode. Na kompozitnim elektrodama na bazi 1.0MD (GC-1.0MD\*) su dobijene veće gustine struje oksidacije fenola u poređenju sa GC-MD\*, pored toga došlo je do pomeranje potencijala početka reakcije elektrooksidacije fenola ka nižim vrednostima. Ovo je ukazalo da su kompozitne elektrode na bazi kiselotretiranih bentonita aktivnije za reakciju oksidacije fenola u poređenju sa kompozitnim elektrodama na bazi netretiranog bentonita. Dodavanje nikla u 1.0MD značajno je poboljšalo stabilnost elektroda u reakciji oksidacije fenola u smislu manje izražene deaktivacije usled stvaranja polimernog izolacionog filma. Veću aktivnost i stabilnost u reakciji oksidacije fenola pokazuje GC-1.0MD/Ni(acac)<sub>2</sub>\* elektroda.

Potvrđeno je da prisustvo nikla i način njegove ugradnje imaju značajan uticaj na stabilnost elektroda u procesu elektrooksidacije fenola. Stoga su dalja ispitivanja išla u pravcu dobijanja Fe,Ni-modifikovanih bentonita procesom pilarenja kod kojih se i gvožđe i nikel istovremeno ugrađuju u strukturu smektita.

Pilareni uzorci su označeni prema molarnim odnosima metalnih katjona korišćenih za pripremanje rastvora za pilarenje: AlFe10MD (90 % Al i 10% Fe); AlFe10Ni5MD (85% Al, 10% Fe i 5% Ni) i AlFe5Ni5MD (90 %Al, 5% Fe i 5% Ni). Uspešnost pilarenja potvrđena je rendgenostruktornom i teksturalnom analizom (povećano je međuravansko rastojanje, svojstvo bubrenja se izgubilo i uvedena je mikroporoznost). Ovim metodama i EPR spektroskopijom pokazano je da se kod AlFe10MD i AlFe10Ni5MD formiraju AlFe pilari, dok se kod AlFe5Ni5MD formiraju drugačije vrste pilara verovatno AlFeNi mešoviti pilari. Mešoviti pilari se u manjoj meri uočavaju i kod AlFe10Ni5MD uzorka.

Na ciklovoltamogramima snimljenim na GC elektrodi modifikovanoj pilarenim uzorcima uočeni su isti pikovi kao i kod svih ranije navedenih ciklovoltamograma u 0,10 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Nije uočen dodatni pik koji bi mogao da se pripíše gvožđu u strukturi pilara. Međutim, utvrđeno je da je kod elektroda modifikovanih pilarenim uzorcima odnos količine naelektrisanja proteklog u anodnom i katodnom smeru ( $q_c/q_a$ ) veći od 100 %, za razliku od elektroda modifikovanih kiselotretiranim uzorcima kod kojih je odnos  $q_c/q_a$  manji od 80 %. Ovakav rezultat je ukazao da u ispitivanom Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> oksidaciono-redukcionom procesu dolazi do nekog dodatnog procesa kojim bi se mogla objasniti povećana količina naelektrisanja u katodnom smeru. Po analogiji sa EC' mehanizmom predložen je mehanizam kojim je moguće objasniti uočenu pojavu. Moguće je da je elektrohemijaska redukcija Fe<sup>3+</sup> iz smektita do Fe<sup>2+</sup> praćena hemijskom reakcijom u kojoj učestvuje Fe<sup>3+</sup> prisutno u pilarima. Pri ovoj hemijskoj reakciji gvožđe iz pilara oksiduje Fe<sup>2+</sup> iz smektita do Fe<sup>3+</sup> i na taj način doprinosi povećanju količine proteklog naelektrisanja u katodnom smeru.

Vrednosti  $\Delta E$  kod elektroda modifikovanih pilarenim uzorcima su niže od istih vrednosti dobijenih za GC-MD i GC-MD<sub>A</sub>, a približno iste kao kod niklom modifikovanih kiselotretiranih uzoraka. Ovaj podatak ukazuje na to da je transfer elektrona olakšan kroz GC elektrode modifikovane pilarenim bentonitima u poređenju sa polaznim i kiselotretiranim uzorcima.

Elektrohemijaska ispitivanja kompozitnih elektroda na bazi pilarenih glina u fenolu su pokazala da u ovom slučaju kompozitne elektrode na bazi materijala sa većom poroznošću imaju veće početne gustine struje pika koji potiče od oksidacije fenola. Pored toga uočeno je da se kompozitna elektroda na bazi AlFe10MD ponaša slično kompozitnoj elektrodi na bazi polaznog bentonita, dok se kompozitne elektrode na bazi pilarenih bentonita koji sadrže nikel (GC-AlFe5Ni5MD\* i GC-AlFe10Ni5MD\*) ponašaju drugačije. Tokom cikliranja elektrode GC-AlFe5Ni5MD\* i GC-AlFe10Ni5MD\* su se pokazale stabilnije, jer kod ovih elektroda opadanje gustine struje tokom 10 ciklusa nije prelazilo 10 %, dok je kod elektroda kod kojih nije prisutan nikel gustina struje opala za oko 50 %. Kod svih ispitivanih elektroda na ciklovoltamogramima se javljaju i pikovi koji potiču od proizvoda oksidacije fenola – katehola i hidrohina. Ovi pikovi se kod kompozitnih elektroda na bazi AlFe10MD i polaznog bentonita povećavaju, a zatim stagniraju tokom cikliranja, dok se kod

kompozitnih elektroda na bazi pilarenih bentonita koji sadrže nikl ovi pikovi konstantno povećavaju. Štaviše, produženo cikliranje GC-AIFe5Ni5MD\* do 20. ciklusa prouzrokovalo je manju deaktivaciju elektrode (17,8 %) u odnosu na ostale elektrode ciklirane do 10. ciklusa.

Bolja stabilnost kompozitnih elektroda na bazi niklom pilarenih uzoraka pripisana je formiranju novih specifičnih AIFeNi pilarnih struktura koje verovatno ne favorizuju reakcioni put u kom nastaju polimerni produkti. Predložen je i mehanizam oksidacije fenola na ovim elektrodama po analogiji sa poznatim mehanizmom reakcije izdvajanja kiseonika na elektrodama koje sadrže nikl u kiseloj sredini i Fentonovoj reakciji. Pretpostavljeni mehanizam obuhvata formiranje vodonik peroksida na niklu koji u interakciji sa gvožđem formira hidroksilni radikal koji dalje oksiduje fenol.

Stabilnost elektrode je više izražena za GC-AIFe5Ni5MD\* u poređenju sa GC-AIFe10Ni5MD\*. Rezultati XRD analize i EPR spektroskopije ukazuju da kod AIFe10Ni5MD postoje bar dva tipa pilarnih struktura, dok je kod AIFe5Ni5MD jedna pilarna struktura dominantno zastupljena. Očigledno, određeni odnos Fe/Ni uslovljava pojavu ovakvih struktura, verovatno AIFeNi mešovutih pilara, koji predstavljaju aktivne centre koji obezbeđuju elektrohemijsku stabilnost kompozitnih elektroda na bazi ovih materijala.

Stabilnost svih ispitanih kompozitnih elektroda u fenolu u smislu manje deaktivacije usled stvaranja polimernog izolacionog filma raste u sledećem nizu GC-MD\* < GC-NaMD\* < GC-AIFe10MD\* < GC-1.0MD\* < GC-1.0MD/Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>\* < GC-1.0MD/Ni(acac)<sub>2</sub>\* < GC-AIFe10Ni5MD\* < GC-AIFe5Ni5MD\*. Očigledno je da prisustvo nikla doprinosi stabilnosti elektroda. Takođe, način ugradnje nikla u smektitnu strukturu utiče na stabilnost kompozitnih elektroda na bazi ovih materijala. Istovremena ugradnja gvožđa i nikla u smektitnu strukturu u obliku pilara, verovatno u obliku AIFeNi mešovutih pilara, pokazala se kao struktura koja je najpovoljnija za primenu ovih materijala u dobijanju kompozitnih elektroda za reakciju oksidacije fenola u kiseloj sredini. Dalji razvoj ovih elektroda može da omogući brzu i efikasnu detekciju i/ili degradaciju fenola u vodama.

## Reference

- [1] T. Al-Khalid, M. H. El-Naas, *Crit. Rev. Env. Sci. Tec.* **42** (2012) 1631.
- [2] M. Panizza, G. Cerisola, *Chem. Rev.* **109** (2009) 6541.
- [3] A. Niazi, A. Yazdanipour, *J. Hazard. Mater.* **146** (2007) 421.
- [4] M. Guidotti, G. Ravaioli, M. Vitali, *J. High Resol. Chromatogr.* **22** (1999) 628.
- [5] R. Belloli, B. Barletta, E. Bolzacchini, S. Meinardi, M. Orlandi, B. Rindone, *J. Chromatogr. A* **846** (1999) 277.
- [6] A. Anglada, A. Urtiaga, I. Ortiz, *J. Chem. Technol. Biot.* **84** (2009) 1747.
- [7] C. Comninellis, Guohua Chen, *Electrochemistry for the Environment*, Springer, New York, 2010.
- [8] G. Chen, *Sep. Purif. Technol.* **38** (2004) 11.
- [9] C. A. Martínez-Huitle, S. Ferro, *Chem. Soc. Rev.* **35** (2006) 1324
- [10] K. Jüttner, U. Galla, H. Schmieder, *Electrochim. Acta* **45** (2000) 2575.
- [11] Environmental Protection Agency, Appendix A to Part 423—126 Priority Pollutants, (2014), <http://water.epa.gov/scitech/methods/cwa/pollutants.cfm>.
- [12] X. Li, Y. Cui, Y. Feng, Z. Xie, J. Gu, *Water Res.* **39** (2005) 1972.
- [13] N. B. Tahar, A. Savall, *Electrochim. Acta* **54** (2009) 4809.
- [14] M. Gattrell, D. W. Kirk, *J. Electrochem. Soc.* **140** (1993) 1534.
- [15] M. Gattrell, D. W. Kirk, *Can. J. Chem Eng.* **68** (1990) 997.
- [16] R. A. Durst, A.J. Baumner, R.W. Murray, R. P. Buck, C. P. Andrieux, *Pure Appl. Chem.* **69** (1997) 1317.
- [17] A. Fitch, *Electrochemical Properties of Clays*, The Clay Minerals Society, USA, 2002.
- [18] A. Fitch, *Clay. Clay Miner.* **38** (1990) 391.
- [19] S. M. Macha, A. Fitch, *Mikrochim. Acta* **128** (1998) 1.
- [20] Z. Navrátilová, P. Kula, *Electroanal.* **15** (2003) 837.
- [21] C. Mousty, *Anal. Bioanal. Chem.* **396** (2010) 315.
- [22] A. Walcarius, *Chem. Soc. Rev.* **42** (2013) 4098.
- [23] F. Bergaya, B. K. G. Theng, G. Lagaly, *Handbook of Clay Science, Developments in Clay Science*, Elsevier, Amsterdam, 2013.
- [24] P. K. Ghosh, A.W.H. Mau, A. J. Bard, *J. Electroanal. Chem.* **169** (1984) 315.
- [25] N. Oyama, F. C. Anson, *J. Electroanal. Chem.* **199** (1986) 467.
- [26] W. Rudzinski, A. Bard, *J. Electroanal. Chem.* **199** (1986) 323.



- [27] T. Ohsaka, Y. Yamguchi, N. Oyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **63** (1990) 2646.
- [28] P. Falaras, F. Lezou, *J. Electroanal. Chem.* **455** (1998) 169.
- [29] P. Falaras, F. Lezou, P. Pomonis, A. Ladavos, *J. Electroanal. Chem.* **486** (2000) 156.
- [30] P. Banković, Z. Mojović, A. Milutinović-Nikolić, N. Jović-Jovičić, S. Marinović, D. Jovanović, *Appl. Clay Sci.* **49** (2010) 84.
- [31] Z. Mojović, P. Banković, A. Milutinović-Nikolić, B. Nedić, D. Jovanović, *Appl. Clay Sci.* **48** (2010) 179.
- [32] Z. Mojović, N. Jović-Jovičić, A. Milutinović-Nikolić, P. Banković, A. Abu Rabi-Stanković, D. Jovanović, *J. Hazard. Mat.* **194** (2011) 178.
- [33] A. Abu Rabi-stanković, A. Milutinović -Nikolić, N. Jović -Jovičić, P. Banković, M. Žunić, Z. Mojović, *Clay. Clay Miner.* **60** (2012) 291.
- [34] Y. Xiang, G. Villemure, *J. Electroanal. Chem.* **381** (1995) 21.
- [35] Y. Xiang, G. Villemure, *Clay Clay Miner.* **44** (1996) 515.
- [36] P. Komadel, *Clay Miner.* **38** (2003) 127.
- [37] D. G. Strawn, H. L. Bohn, G. A. O'Connner, *Soil Chemistry*, Wiley-Blackwell, Hoboken, 2015.
- [38] G. Brown, P. Nadeau, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **311** (1984) 221.
- [39] F. Wypych, K. G. Satyanarayana, *Clay surfaces fundamentals and application*, Elsevier, Amsterdam, 2004.
- [40] P. Putanov, *Uvod u heterogenu katalizu*, Srpska akademija nauka i umetnosti Ogranak u Novom Sadu Izdavačko preduzeće prosveta D. D. Beograd, Novi Sad, 1995.
- [41] M. M. Mortland, K. V. Raman, (1968). *Clay. Clay Miner.* **16** (1968) 393.
- [42] P. Komadel, D. Schmidt, J. Madejová, B. Čičel, *Appl. Clay Sci.* **5** (1990) 113.
- [43] N. Jovanović, J. Janačković, *Appl. Clay Sci.* **6** (1991) 59.
- [44] P. Kumar, R. V. Jasra, T. S. G. Bhat, *Ind. Eng. Chem. Res.* **34** (1995) 1440.
- [45] C. Breen, R. Watson, *Appl. Clay Sci.* **12** (1998) 479.
- [46] Z. Vuković, A. Milutinović-Nikolić, L. Rožić, A. Rosić, Z. Nedić, D. Jovanović, *Clay. Clay Miner.* **54** (2006) 697.
- [47] U. Flessner, D. J. Jones, J. Rozière, J. Zajac, L. Storaro, M. Lenarda, M. Pavan, A. Jiménez-López, E. Rodríguez-Castellón, M. Trombetta, G. Busca, *J. Mol. Catal. A-Chem.* **168** (2001) 247.

- [48] P. Komadel, M Janek, J. Madejová, A. Weekes, C. Breen, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **93** (1997) 4207.
- [49] J. Madejová, *Vib. Spectrosc.* **31** (2003) 1.
- [50] A. Corma, A. Mifsud, E. Sanz, *Clay Miner.* **22** (1987) 225.
- [51] V. Luca, D. J. MacLachlan, *Clay. Clay Miner.* **40** (1992) 1.
- [52] I. Tkáč, P. Komadel, D. Müller, *Clay Miner.* **29** (1994) 29.
- [53] P. Komadel, J. Bujdák, J. Madejová, V. Šucha, F. Elsass, *Clay Miner.* **31** (1996) 333.
- [54] I. Novák, B. Čičel, *Clay. Clay Miner.* **26** (1978) 341.
- [55] F. Hussin, M. K. Aroua, W. M. A.W. Daud, *Chem. Eng. J.* **170** (2011) 90.
- [56] W. P. Gates, J. S. Anderson, M. D. Raven, G. J. Churchman, *Appl. Clay Sci.* **20** (2002) 189.
- [57] J. Madejová, J. Bujdák, M. Janek, P. Komadel, *Spectrochim. Acta A* **54** (1998) 1397.
- [58] B. C. Gates, *Chem. Rev.* **95** (1995) 511.
- [59] P. B. Malla, P. Ravindranathan, S. Komarneni, R. Roy, *J. Mater. Chem.* **2** (1992).
- [60] L. C. A. Oliveira, R. M. Lago, J. D. Fabris, C. Solar, K. Sapag, *Braz. J. Chem. Eng.* **20** (2003) 45.
- [61] W. Brockner, C. Ehrhardt, M. Gjirkaj, *Thermochim. Acta* **456** (2007) 64.
- [62] F. Fievet, J. P. Lagier, B. Blin, *Solid State Ionics* **32/33** (1989) 198.
- [63] Z. Mojović, P. Banković, N. Jović-Jovičić, A. Milutinović-Nikolić, A. Abu Rabi-Stanković, D. Jovanović, *Int. J. Hydrogen. Energ.* **36** (2011) 13343.
- [64] Z. Mojović, A. Milutinović-Nikolić, S. Mentus, D. Jovanović, *Chem. Eng. Technol.* **32** (2009) 738.
- [65] Z. Mojović, A. Milutinović-Nikolić, P. Banković, S. Mentus, D. Jovanović, *J. Solid State Electrochem* **14** (2010) 1621.
- [66] E. P. Giannelis, T. J. Pinnavaia, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 3602.
- [67] E. P. Giannelis, E. G. Righthor, T. J. Pinnavaia, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 3880.
- [68] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Slids*, Academic Press, London, 1999.
- [69] K. Sing, D. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. Perolti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.* **57** (1985) 603.
- [70] M. Ichikawa, *Platin. Met. Rev.* **44** (2000) 3.

- [71] R. A. Schoonheydt, T. Pinnavaia, G. Lagaly, N. Gangas, *Pure Appl. Chem.* **71**, (1999) 2367.
- [72] A. Gil, S. A. Korili, R. Trujillano, M. A. Vicente, *Appl. Clay Sci.* **53** (2011) 97.
- [73] J. P. Humphrey, D. E. Boyd, *Clay: Types, properties and uses*, Nova Science Publisher, 2011.
- [74] H. van Bekkum, E. M. Flanigen, P. A. Jacobs, J. C. Jansen, *Introduction to zeolite science and practice*, Elsevier Science B.V, Amsterdam, 2001.
- [75] A. Vaccari, *Catal. Today* **41** (1998) 53.
- [76] J. C. Jansen, M. Stöcker, H. G. Karge, J. Weitkamp, *Advanced zeolite science and applications*, Elsevier Science B.V, Amsterdam, 1994.
- [77] C. J. Brinken, G.W. Scherer, *Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press, Inc., Boston, 1990.
- [78] J. F. Lambert, G. Poncelet, *Top. Catal.* **4** (1997) 43.
- [79] J. T. Kloprogge, *J. Porous Mat.* **5** (1998) 5.
- [80] L. S. Cheng, R. T. Yang, *Micropor. Mat.* **8** (1997) 177.
- [81] R. A. Schoonheydt, J. Van den Eynde, H. Tubbax, H. Leeman, M. Stuyckens, I. Lenotte, W. E. E. Stone, *Clay. Clay Miner.* **41** (1993) 598.
- [82] P. Banković, A. Milutinović-Nikolić, Z. Mojović, A. Rosić, Ž. Čupić, D. Lončarević, D. Jovanović, *Chinese J. Catal.* **30** (2009) 14.
- [83] P. Banković, A. Milutinović-Nikolić, Z. Mojović, N. Jović-Jovičić, M. Žunić, V. Dondur, D. Jovanović, *Appl. Clay Sci.* **58** (2012) 73.
- [84] A. Gil, S. A. Korili, R. Trujillano, M. A. Vicente, *Pillared clays and related catalysts*, Springer science+business media, LLC, New York, 2010.
- [85] Z. Mojović, P. Banković, A. Milutinović-Nikolić, J. Dostanić, N. Jović-Jovičić, D. Jovanović, *Chem. Eng. J.* **154** (2009) 149.
- [86] J. G. Mei, S. M. Yu, J. Cheng, *Catal. Commun.* **5** (2004) 437.
- [87] P. K. Ghosh, A. J. Bard, *J. Am. Chem.* **105** (1983) 5691.
- [88] D. Ege, P. K. Ghosh, J. R. White, J. F. Equey, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 5644.
- [89] S. A. Lee, A. Fitch, *J. Phys. Chem.* **94** (1990) 4998.
- [90] A. Fitch, C. L. Fausto, *J. Electroanal. Chem.* **257** (1988) 299.
- [91] R. D. King, D. G. Nocera, T. J. Pinnavaia, *J. Electroanal. Chem.* **236** (1987) 43.

- [92] D. Petridis, P. D. S. Kaviratna, T. J. Pinnavaia, *J. Electroanal. Chem.* **410** (1996) 93.
- [93] K. Itaya A. J. Bard, *J. Phys. Chem.* **89** (1985) 5565.
- [94] A. Kadkhodayan, T. J. Pinnavaia, *J. Mol. Catal.* **21** (1983) 109.
- [95] G. Villemure, A. J. Bard, *J. Electroanal. Chem.* 282 (1990) 107.
- [96] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001.
- [97] J. Xiao, G. Villemure, *Clay Clay miner.* **46** (1998) 195.
- [98] S. C. Shyu, C. M. Wang, *J. Electroanal. Chem.* **440** (1997) 27.
- [99] K. Charradi, C. Gondran, A. B. H. Amara, V. Prevot, C. Mousty, *Electrochim. Acta*, **54** (2009) 4237.
- [100] J. M. Zen, S. H. Jeng, H. J. Chen, *J. Electroanal. Chem.* **408** (1996) 157.
- [101] S. Hu, *J. Electroanal. Chem.* **463** (1999) 253.
- [102] K. Charradi, C. Forano, V. Pevot, A. Ben Haj Amara, C. Mousty, *Langmuir*, **25** (2009) 10376.
- [103] K. Loos, *Biocatalysis in polymer chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2011.
- [104] J. M. Zen, C.W. Lo, *Anal. Chem.* **68** (1996) 2635.
- [105] S. J. Kulkarni, J. P. Kaware, *Int. J. Sci. Res. Publ.* **3** (2013) 1.
- [106] N. Calace, E. Nardi, B. M. Petronio, M. Pietroletti, *Environ. Pollut.* **118** (2002) 315.
- [107] R. I. Yousef, B. El-Eswed, A. H. Al-Muhtaseb, *Chem. Eng. J.* **171** (2011) 1143.
- [108] F. A. Banat, B. Al-Bashir, S. Al-Asheh, O. Hayajneh, *Environ. Pollut.* **107** (2000) 391.
- [109] M. Kilic, E. Apaydin-Varol, A. E. Putun, *J. Hazard. Mater.* **189** (2011) 397.
- [110] N. B. Tahar, A. Savall, *J. Appl. Electrochem.* **41** (2011) 983.
- [111] N. B. Tahar, R. Abdelhédi, A. Savall, *J. Appl. Electrochem.* **39** (2009) 663.
- [112] E. Sogaard, *Chemistry of Advanced Environmental Purification Processes of Water: Fundamentals and Applications*, Elsevier, Amsterdam, 2014.
- [113] A. Ventura, G. Jacquet, A. Bermond, V. Camel, *Water res.* **36** (2002) 3517.
- [114] J.A. Bañuelos, O. García-Rodríguez, F. J. Rodríguez-Valadez, L. A. Godínez, *J. Electrochem. Soc.* **162** (2015) E154-E159.
- [115] E. Neyens, J. Baeyens, *J. Hazard. Mater.* **98** (2003) 33.
- [116] Z. Mojović, N. Jović-Jovičić, P. Banković, M. Žunić, A. Abu Rabi-Stanković, A. Milutinović-Nikolić, D. Jovanović, *Appl. Clay Sci.* **53** (2011) 331.

- [117] M. J. Žunić, A. D. Milutinović-Nikolić, D. M. Stanković, D. D. Manojlović, N. P. Jović-Jovičić, P.T. Banković, Z. D. Mojović, D. M. Jovanović, *Appl. Surf. Sci.* **313** (2014) 440.
- [118] Z. Mojović, P. Banković, *Bentonit iz rudnika „Bogovina“ kao savremeni nanotehnološki materijal*, NU Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Beograd, 2013.
- [119] Ž. D. Živković, D. T. Živković, D. B. Grujičić, *J. Thermal Anal.* **53** (1998) 617.
- [120] Z. Mojović, S. Mentus, I. Krstić, *Russ. J. Phys. Chem. A* **81** (2007) 1452.
- [121] Z. D. Mojović, *Alumosilikati sa ugrađenim klasterima metala prelaznih grupa Ib i IVb-VIII kao elektrokatalitički materijali*, Doktorska teza, Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 2009.
- [122] Baskaralingama, M. Pulikesi, D. Elango, V. Ramamurthi, S. Sivanesana, *J. Hazard. Mater.* **B128** (2006) 138.
- [123] P. Banković, A. Milutinović-Nikolić, Z. Mojović, N. Jović-Jovičić, M. Perović, V. Spasojević, D. Jovanović, *Micropor. Mesopor. Mat.* **165** (2013) 247.
- [124] P. T. Banković, *Katalitička oksidacija vodonik peroksidom na čvrstim katalizatorima sa nanetim ili ugrađenim prelaznim metalima*, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 2010.
- [125] International Center for Diffraction Data—Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Powder Diffraction Data, Swarthmore, PA, USA, 2003.
- [126] B. Đurić, *Metode istraživanja u kristalografiji*, Tehnički fakultet u Čačku i Institut tehničkih nauka Srpske akademije nauka i umetnosti, Beograd, 2002.
- [127] S. J. Van der Gaast, A. J. Vaars, *Clay Miner.* **16** (1981) 383.
- [128] G.W. Brindley, G. Brown, *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification*, Mineralogical Society, London, 1980.
- [129] D. M. Moore, C. Reynolds Jr., *X-Ray Diffraction and the identification and analysis of clay minerals*, Oxford University Press, Oxford, 1997.
- [130] P. Atkins, J. de Paula, *Elements of physical chemistry*, Oxford University Press Inc., New York, 2009.
- [131] H. Yamada, K. Yoshioka, K. Tamura, K. Fujii, H. Nakazawa, *Clay. Clay Miner.* **47** (1999) 803.
- [132] L. G. Schultz, *Clay. Clay Miner.* **17** (1969) 115.

- [133] Environmental Protection Agency, Method 9080 – Cation exchange capacity of soils (ammonium acetate), (1986),  
<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/9080.pdf>
- [134] S. H. Gregg, K. S. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, New York, 1967.
- [135] P.A. Webb, C. Orr, *Analytical Methods in Fine Particle Technology*, Micrometrics Instrument Corporation, Norcross, GA, USA, 1997.
- [136] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, *Catal. Today* **41** (1998) 207.
- [137] B. C. Lippens, J. H. De Boer, *J. Catal.* **4** (1965) 319.
- [138] S. Lowell, J. E. Shields, *Powder Surface Area and Porosity*, Chapman and Hall Ltd, London, 1984.
- [139] S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, M. Thommes, *Characterization of porous solids and powders: Surface area, pore size and density*, Springer Science+Business Media, New York, 2004.
- [140] S. Mentus, Z. Mojović, N. Cvjetičanin, Ž. Tešić, *J. New. Mat. Electr. Sys.* **7** (2004) 213.
- [141] S. Milošević, *Domaće nemetalične mineralne sirovine za primenu u privredi*, ITNMS, Beograd, 1998.
- [142] S. J. Chipera, D. L. Bish, *Clay. Clay Miner.* **49** (2001) 398.
- [143] R. Mosser-Ruck, M. Cathelineau, *Appl. Clay Sci.* **26** (2004) 259.
- [144] R. Mermut, A.F. Cano, *Clay. Clay Miner.* **49** (2001) 381.
- [145] W.P. Kelley, *Clay. Clay Miner.* **1** (1955) 92.
- [146] A. C Rule, S. Guggenheim, *Teaching clay science*, Clay minerals society, Aurora, 2002.
- [147] J. Madejová, P. Komadel, *Clay. Clay Miner.* **49** (2001) 410.
- [148] J. Madejová, M. Pentrák, H. Pálková, P. Komadel, *Vib. Spectrosc.* **49** (2009) 211.
- [149] B. Tyagi, C. D. Chudasama, R.V. Jasra, *Spectrochim. Acta A* **64** (2006) 273.
- [150] S. Acemana, N. Lahav, S. Yariv, *Thermochim. Acta* **340–341** (1999) 349.
- [151] J. W. Stucki, D. L. Bish, F. A. Mumpton, *Thermal analysis in clay science*, The clay minerals society, Boulder, 1990.
- [152] A. F. Plante, J. M. Fernández J. Leifeld, *Geoderma* **153** (2009) 1.

- [153] Paul D. Garn, *Thermoanalytical methods of investigation*, Academic press New York, London, 1965.
- [154] C. Rodriguez-Navarro, E. Ruiz-Agudo, A. Luque, A. B. Rodriguez-Navarro, M. Ortega-Huertas, *Am. Mineral.* **94** (2009) 578.
- [155] R. Lück, R. Stösser, D. Gyepesová, H. Slosiariková, L. Kolditz, *Chem. Pap.* **47**(1993) 79.
- [156] J. M. Gaité, P. Ermakoff, T. Allard, J. P. Muller, *Clay. Clay Miner.* **45** (1997) 496.
- [157] E. A. Domingues, G.R. Mas, F. Cravero, 2001. *A Clay odyssey*, Elsevier Science B.V, Amsterdam, 2003.
- [158] A. V. Kucherov, M. Shelef, *J. Catal.* **195** (2000) 106.
- [159] E. Guélou, J. Barrault, J. Fournier, J. M. Tatibouët, *Appl.Catal. B-Environ.* **44** (2003) 1.
- [160] J. Carriazo, E. Guélou, J. Barrault, J. M. Tatibouët, R. Molina, S. Moreno, *Catal. Today* **107–108** (2005) 126–132.
- [\*61] T. Delineau, T. Allard, J. P. Muller, O. Barres, J. Yvon, J. M. Cases, *Clay. Clay Miner.* **42** (1994) 308.
- [162] K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **54** (1982) 2201.
- [163] I. Holclajtner Antunović, *Opšti kurs fizičke hemije*, Zavod za udzbenike, Beograd, 2012.
- [164] G. E. Christidis, P. W. Scott, A. C. Dunham, *Appl. Clay Sci.* **12** (1997) 329.
- [165] M. Önal, Y. Sarıkaya, *Powder Technol.* **172** (2007) 14.
- [166] H. N. Liang, Z. Long, H. Zhang, S. H. Yang, *Clay. Clay Miner.* **58** (2010) 311.
- [167] T. Mudrinić, Z. Mojović, A. Milutinović-Nikolić, M. Mojović, M. Žunić, N. Vukelić, D. Jovanović, *Appl.Surf. Sci.* **353** (2015) 1037–1045.
- [168] T. Mudrinić, Z. Mojović, A. Milutinović-Nikolić, D. Lončarević, B. Čolović, V. Jokanović, D. Jovanović, Electrochemical behavior of acid activated clays, ROSOV pin 2014, *Second Regional Roundtable: Refractory Process and Nanotechnology, Center for Industrial and Technological Development „Andrevlje“*, Fruška gora, Serbia, 151-152, 2014.
- [169] F. R. Valenzuela Diaz, P. S. Santos, *Quim. Nova.* **24** (2001) 345.
- [170] M. S. Barrios, L.V. F. González, M. A.V. Rodriguez, J. M. M. Pozas, *Appl. Clay Sci.* **10** (1995) 247.

- [171] J. L. Venaruzzo, C. Volzone, M. L. Rueda, J. Ortiga, *Micropor. Mesopor. Mat.* **56** (2002) 73.
- [172] A. Amari, M. Chlendi, A. Gannouni, A. Bellagi, *Appl. Clay Sci.* **47** (2010) 457.
- [173] M. Žic, *Taloženje čestica željezovih oksida iz koncentriranih vodenih otopina soli FeCl<sub>3</sub> i njihova mikrostrukturna svojstva*, Doktorska disertacija, Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2011.
- [174] K. Bahranowski, E. M Serwicka, L. Stocht, P. Strycharski, *Clay Miner.* **28** (1993) 379.
- [175] Z. Vuković, A. Milutinović-Nikolić, J. Krstić, A. Abu-Rabi, T. Novaković, D. Jovanović, *Mater. Sci. Forum* **494** (2005) 339.
- [176] V. A. Drits, A. Manceau, *Clay Clay. Miner.* **48** (2000) 185.
- [177] J. N. Herak, B. Rakvin, *Phys. Lett.* **53** (1975) 307.
- [178] P. Oliva, J. Leonardi, J. F. Laurent, C. Delmas, J. J. Braconnier, M. Figlarz, F. Fievet, A. De Guibert, *J. Power sources*, **8** (1982) 229.
- [179] Y. Mamindy-Pajany, S. Sayen, J. Frederick W. Mosselmans, *Environ. Sci. Technol.* **48** (2014) 7237.
- [180] M. Ji, X. Su, Y. Zhao, W. Qi, Y. Wang, G. Chen, Z. Zhang, *Appl. Clay Sci.* **344** (2015) 128.
- [181] K. A. Mauritz, R. B. Moore, *Chem. Rev.* **104** (2004), 4535.
- [182] F. Lufrano, P. Staiti, *Electrochim. acta*, **49** (2004) 2683.
- [183] A. Safavi, N. Maleki, F. Tajabadi, *Analyst*, **132** (2007) 54.
- [184] H. Yi, K. Wu, S. Hu, D. Cui, *Talanta*, **55** (2001) 1205.
- [185] T. Mudrinić, A. Milutinović-Nikolić, Z. Mojović, B. Nedić-Vasiljević, P. Banković, D. Jovanović „The influence of the carbon black on the performance of modified bentonite based electrodes in electrooxidation of phenol”, *The forth Serbian Ceramic Society Conference – Advanced Ceramics and Application IV*, Belgrade, Serbia pp. 78.
- [186] C. Terashima, T. N. Rao, B. V. Sarada, D. A. Tryk, A. Fujishima, *Anal. Chem.* **74** (2002) 895.
- [187] T. Mudrinić, Z. Mojović, M. Žunić, A. Milutinović-Nikolić, D. Jovanović, Phenol electrooxidation using electrodes based on acid-treated and Ni-impregnated bentonite, *Proceedings of 12<sup>th</sup> International Conference on fundamental and applied aspects of Physical chemistry*, Society of Physical Chemists of Serbia, Beograd, Serbia (2014), 2014, 387-390.



- [188] F. Bergaya, N. Hassoun, J. Barrault, L. Gatinéau, *Clay Miner.* **28** (1993) 109.
- [189] P. Cañizares, J. L. Valverde, M. R. Sun Kou, C. B. Molina, *Micropor. Mesopor. Mat.* **29** (1999) 267.
- [190] N. R. Sanabria, M. A. Centeno, R. Molina, S. Moreno, *Appl. Catal. A-Gen.* **356** (2009) 243.
- [191] W. O'Neil Parker, Jr., R. Millini, I. Kiricsi, *Inorg. Chem.* **36** (1997) 571.
- [192] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* **32** (1976) 751.
- [193] J. Barrault, J. M. Tatibouët, N. Papayannakos, *Cr. Chim.* **3** (2000) 777.
- [194] L. A. Galeano, A. Gil, M. A. Vicente, *App. Catal. B-Environ.* **100** (2010) 271.
- [195] S. Mentus, U. Mioč, *Odabrane metode fizičkohemijske analize*, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 1993.
- [196] J. T. Klopogge, R. Fry, R. L. Frost, *J. Catal.* **184** (1999) 157.
- [197] S. Yamanaka, G. W. Brindley, *Clay. Clay Miner.* **26** (1978) 21.
- [198] T. Mudrinić, Z. Mojović, A. Milutinović-Nikolić, P. Banković, B. Dojčinović, N. Vukelić, D. Jovanović, *Electrochim. Acta*, **144** (2014) 92.
- [199] T. Mudrinić, Z. Mojović, A. Milutinović-Nikolić, M. Žunić, P. Banković, A. Ivanović-Šašić, D. Jovanović, „The influence of Ni on the performance of Al, Fe, Ni pillared bentonite based electrodes in electrooxidation of phenol”, *Serbian Ceramic Society Conference – Advanced Ceramics and Application II*, 2013, Belgrade, Serbia pp. 36-37.
- [200] K. Juodkazis, J. Juodkazytė, R. Vilkauskaitė, V. Jasulaitienė, *J. Solid State. Electr.* **12** (2008) 1469.
- [201] M. Panizza, G. Cerisola, *Electrochim. Acta* **48** (2003) 3491.
- [202] T. Mudrinić, Z. Mojović, A. Milutinović-Nikolić, P. Banković, M. Žunić, N. Jović-Jovičić, N. Vukelić, D. Jovanović „The influence of the nickel incorporation method on the performance of bentonite based electrodes in electrooxidation of phenol”, *Serbian Ceramic Society Conference – Advanced Ceramics and Application III*, 2014, Belgrade, Serbia pp. 115.

# **Prilog**

## **JCPDS kartice identifikovanih faza**

Na <sub>0.3</sub> (Al,Mg) <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	2 $\theta$	Int	h	k	l
Sodium Magnesium Aluminum Silicate Hydroxide Hydrate	6.499	100			
	17.185	12	0	0	3
	19.907	65	1	0	0
Montmorillonite-15A	35.052	18	1	0	5
	54.280	8	2	1	0
	62.084	12	3	0	0

Rad.: CuK $\alpha$   $\lambda$ : 1.5418 Filter: Ni Beta d-sp: Diff.

Cut off: Int.: Diffract. I/Icor.:

Ref: Brindley, G., Penn State Univ., University Park, PA, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1977)

Sys.: Hexagonal S.G.: P  
 a: 5.165(21) b: c: 15.54(19) A: C: 3.0087  
 $\alpha$ :  $\beta$ :  $\gamma$ : Z: 1 mp:

Ref: Bayliss, P., Powder Diffraction, 4, 19 (1989)

Dx: Dm: SS/FOM: F<sub>5</sub> = (0.088, 43)

Specimen from Wyoming, USA. CAS #: 1318-93-0. 50% relative humidity. Reflection at 3.13 (I=80) was deleted, because it was probably cristobalite. Smectite Family, dioctahedral SuperGroup. PSC: hP32.30. See original PDF card for Graphical diffractometer trace. To replace 2-37, 3-9 and 3-16. Volume[CD]: 359.02.



89-8934

Wavelength= 1.54184

C

SiO2	2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l
Silicon Oxide	20.875	212	1	0	0	81.256	20	1	1	4
	26.662	999*	0	1	1	81.566	25	3	1	0
	36.575	66	1	1	0	83.916	14	1	3	1
Quartz lpha	39.503	67	1	0	2	85.045	2	2	0	4
Rad.: CuK $\alpha$ 1 $\lambda$ : 1.54060 Filter:	40.325	31	1	1	1	87.160	1	2	2	2
d-sp: Calculated	42.486	49	2	0	0	87.535	2	3	0	3
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/ICor.: 3.03	45.833	26	2	0	1					
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++	50.185	111	1	1	2					
Ref: Kihara, K., Eur. J. Mineral., 2, 63 (1990)	50.671	4	0	0	3					
	54.923	32	0	2	2					
	55.380	15	0	1	3					
Sys.: Hexagonal S.G.: P3 <sub>2</sub> 21 (154)	57.281	2	2	1	0					
a: 4.9137(8) b:	60.012	79	1	2	1					
c: 5.4047(12) A:	64.097	14	1	1	3					
C: 1.0999	65.843	3	3	0	0					
$\alpha$ :	67.806	47	1	2	2					
$\beta$ :	68.209	59	2	0	3					
$\gamma$ :	68.374	59	0	3	1					
Z: 3 mp:	73.543	18	1	0	4					
Ref: Ibid.	75.731	23	3	0	2					
	77.741	12	2	2	0					
Dx: 2.649 Dm:	79.962	23	2	1	3					
	80.118	13	2	2	1					

Peak height intensity. R-factor: 0.017. PSC: hP9. Mwt: 60.08. Volume[CD]: 113.01.



© 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
PCPDFWIN v. 2.4

SiO2	2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l
Silicon Oxide	22.325	999*	1	0	1	61.499	2	1	1	4
	25.395	36	1	1	0	62.703	65	3	0	2
	28.749	150	1	1	1	65.777	1	3	1	2
Cristobalite lpha (low)	32.314	211	1	0	2	67.633	8	2	0	4
Rad.: CuK $\alpha$ 1 $\lambda$ : 1.54060 Filter:	36.222	162	2	0	0	68.054	11	2	2	3
d-sp: Calculated	37.173	4	1	1	2	68.167	6	3	2	0
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/ICor.: 3.94	38.730	4	2	0	1	69.802	18	3	2	1
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++	40.675	2	2	1	0	70.596	24	2	1	4
Ref: Keskar, N.R., Chelikowsky, J.R., Phys. Rev. B: Condens.	42.964	47	2	1	1	73.397	22	1	0	5
Matter, 46, 1 (1992)	44.607	1	1	0	3	73.913	38	3	1	3
	45.558	8	2	0	2	74.612	26	3	2	2
Sys.: Tetragonal S.G.: P4 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 (92)	48.423	65	1	1	3	76.265	1	1	1	5
a: 4.96 b: c: 6.68 A: C: 1.3468	49.317	51	2	1	2	76.882	2	4	0	0
$\alpha$ : $\beta$ : $\gamma$ : Z: 4 mp:	52.159	7	2	2	0	78.445	5	4	0	1
Ref: Ibid.	54.067	1	2	2	1	79.206	1	2	2	4
	54.985	15	0	0	4	79.709	3	4	1	0
	55.459	39	2	0	3	81.257	17	4	1	1
	57.417	14	3	0	1	81.906	2	2	0	5
	58.299	3	1	0	4	82.013	1	3	0	4
Dx: 2.428 Dm:	58.756	5	2	1	3	82.406	7	3	2	3
	58.879	18	3	1	0	82.512	10	3	3	0
Peak height intensity. PSC: tP12. No R value given. At least	59.541	12	2	2	2	83.085	3	4	0	2
one TF missing. Mwt: 60.08. Volume[CD]: 164.34.	60.646	35	3	1	1	84.049	1	3	3	1

2 $\theta$	Int	h	k	l
84.694	13	2	1	5
84.800	12	3	1	4
85.866	1	4	1	2
88.069	3	4	2	0
88.638	1	3	3	2
89.596	7	4	2	1



Ca(Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)

Calcium Aluminum Silicate

Anorthite

Rad.: CuKα1 λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated

Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Cor.: 0.54

Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++

Ref: Angel, R.J., Carpenter, M.A., Finger, L.W., Am. Mineral.,  
75, 150 (1990)

Sys.: Triclinic

S.G.:  $\bar{1}$ 

a: 8.175(1) b: 12.873(1) c: 14.17(1) A: 0.6351 C: 1.1008

α: 93.11(1) β: 115.89(1) γ: 91.28(1) Z: 8 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 2.763

Dm:

Peak height intensity. Specimen from Val Paseda, Italy.

R-factor: 0.048. C.D. Cell: a=8.770, b=9.443, c=8.175,

α=96.92, β=95.56, γ=89.87, a/b=0.9288, c/b=0.8657,

S.G.=P-1(2). PSC: aP52. Mwt: 278.21. Volume[CD]: 668.90.

2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
9.435	8	0	$\bar{1}$	1	24.608	369	1	3	0
10.134	1	0	1	1	25.041	10	$\bar{2}$	$\bar{1}$	3
10.954	1	$\bar{1}$	0	1	25.183	8	$\bar{2}$	1	3
13.579	116	$\bar{1}$	1	0	25.361	38	$\bar{1}$	3	2
13.797	38	0	2	0	25.758	132	$\bar{1}$	$\bar{1}$	4
13.929	13	0	0	2	25.935	31	$\bar{2}$	$\bar{2}$	2
15.322	4	$\bar{1}$	$\bar{1}$	2	26.202	71	$\bar{2}$	$\bar{2}$	2
15.657	2	$\bar{1}$	1	2	26.500	296	$\bar{1}$	1	4
16.372	1	1	0	1	27.354	568	$\bar{2}$	2	0
17.553	3	$\bar{1}$	2	1	27.798	550	0	4	0
17.746	15	$\bar{1}$	$\bar{2}$	1	27.926	999*	$\bar{2}$	0	4
18.935	172	0	$\bar{2}$	2	28.070	919	0	0	4
20.348	2	0	2	2	28.616	432	0	$\bar{3}$	3
20.731	12	1	$\bar{2}$	1	28.616	432	2	2	0
21.434	9	0	$\bar{3}$	1	29.377	193	1	$\bar{3}$	2
21.607	8	0	$\bar{1}$	3	29.377		2	1	1
22.010	563	$\bar{2}$	0	2	29.843	7	$\bar{1}$	4	1
22.388	12	0	3	1	29.938	9	$\bar{2}$	3	1
22.555	18	0	1	3	30.291	292	0	4	2
22.723	124	1	$\bar{1}$	2	30.479	197	0	$\bar{2}$	4
23.062	15	$\bar{1}$	2	3	30.926	75	$\bar{2}$	2	4
23.519	306	$\bar{1}$	3	0	30.926	75	$\bar{2}$	$\bar{3}$	1
23.701	182	$\bar{1}$	1	2	31.655	246	$\bar{2}$	2	4
24.104	14	$\bar{1}$	2	3	31.655		1	3	2
24.236	15	2	0	0	31.788	153	$\bar{1}$	0	5

2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
31.935	88	$\bar{2}$	$\bar{3}$	3	41.208	15	$\bar{3}$	3	4	47.530		$\bar{3}$	$\bar{4}$	5	52.412	17	0	5	5
31.935		$\bar{1}$	$\bar{3}$	4	41.376	15	0	4	4	47.753	19	$\bar{2}$	5	5	52.543	30	1	5	4
32.791	1	1	2	3	41.376		$\bar{1}$	$\bar{4}$	5	47.753		$\bar{4}$	$\bar{2}$	2	52.543	30	$\bar{4}$	$\bar{3}$	1
33.091	6	2	0	2	41.547	23	$\bar{3}$	3	0	47.893	12	$\bar{2}$	6	2	52.694	37	2	6	2
33.159	4	$\bar{1}$	$\bar{4}$	3	41.836	30	1	4	3	48.110	42	$\bar{3}$	5	2	52.818	53	$\bar{4}$	4	2
33.373	8	$\bar{2}$	$\bar{1}$	5	41.836		$\bar{2}$	2	6	48.110		$\bar{2}$	6	0	52.818	53	1	$\bar{3}$	6
33.373		1	4	1	42.182	164	2	4	2	48.236	26	$\bar{3}$	3	6	52.947	50	$\bar{2}$	$\bar{2}$	8
33.502	20	$\bar{3}$	1	2	42.182	164	0	6	0	48.236		3	4	1	52.947	50	0	7	3
33.745	152	$\bar{1}$	3	4	42.739	12	2	5	3	48.365	22	$\bar{3}$	4	5	53.334	51	$\bar{4}$	4	4
33.874	93	$\bar{3}$	$\bar{1}$	2	42.739	12	1	3	4	48.365		$\bar{2}$	$\bar{6}$	2	53.334	51	1	7	2
34.652	2	$\bar{1}$	4	3	42.850	7	$\bar{3}$	$\bar{1}$	6	48.501	75	2	2	4	53.483	51	0	4	6
35.089	45	2	$\bar{2}$	2	43.190	112	1	5	2	48.501	75	1	5	4	53.483	51	4	$\bar{1}$	7
35.164	29	0	$\bar{5}$	1	43.190	112	$\bar{3}$	1	6	48.835	19	3	$\bar{3}$	2	53.684	18	1	6	3
35.536	245	1	$\bar{1}$	4	43.518	12	3	3	0	48.964	13	$\bar{2}$	$\bar{3}$	7	53.684		3	2	3
35.536	245	$\bar{2}$	4	2	43.667	8	$\bar{1}$	6	1	48.964		$\bar{4}$	3	3	53.915	41	$\bar{4}$	$\bar{4}$	4
35.937	313	$\bar{2}$	$\bar{4}$	2	43.667	8	0	6	2	49.401	94	$\bar{4}$	0	6	54.019	23	$\bar{3}$	1	8
36.031	178	$\bar{3}$	2	3	43.948	2	2	$\bar{5}$	1	49.401	94	$\bar{3}$	$\bar{5}$	2					
36.216	21	$\bar{2}$	4	0	44.034	2	$\bar{1}$	4	5	49.546	66	1	4	5					
36.216		2	3	1	44.034		0	$\bar{2}$	6	49.649	168	4	0	0					
36.329	13	$\bar{3}$	$\bar{2}$	3	44.148	1	$\bar{3}$	$\bar{4}$	3	49.649	168	1	$\bar{1}$	6					
36.476	10	$\bar{1}$	5	0	44.459	3	1	6	1	49.849	100	1	$\bar{6}$	3					
36.476	10	0	1	5	44.732	22	$\bar{1}$	5	4	49.849		0	4	6					
36.579	11	1	1	4	44.732		$\bar{4}$	1	3	50.152	7	$\bar{3}$	5	0					
36.905	41	2	2	2	44.889	32	$\bar{4}$	0	4	50.152	7	$\bar{3}$	2	7					
37.026	52	$\bar{3}$	1	0	44.978	52	$\bar{4}$	0	2	50.454	54	$\bar{2}$	6	0					
37.395	33	$\bar{1}$	$\bar{5}$	2	45.177	29	$\bar{2}$	$\bar{1}$	7	50.454		3	5	4					
37.504	20	$\bar{3}$	2	1	45.177	29	2	0	4	50.576	38	3	0	3					
37.757	37	1	5	0	45.248	31	3	$\bar{1}$	2	50.709	67	$\bar{1}$	7	0					
37.757		3	1	0	45.248		2	4	2	50.709		$\bar{2}$	$\bar{6}$	4					
38.125	42	$\bar{1}$	5	2	45.525	28	$\bar{3}$	4	1	50.832	106	0	7	1					
38.125		2	4	0	45.525		$\bar{1}$	3	6	50.832	106	1	1	6					
38.760	69	1	$\bar{4}$	3	45.694	40	0	6	2	51.027	45	$\bar{2}$	3	7					
38.760		$\bar{3}$	3	2	45.888	21	$\bar{1}$	6	3	51.027		$\bar{4}$	2	0					
38.921	41	$\bar{1}$	$\bar{1}$	6	45.888	21	$\bar{2}$	1	7	51.181	7	2	$\bar{5}$	3					
39.250	7	$\bar{2}$	$\bar{4}$	4	46.048	9	0	2	6	51.498	38	3	3	2					
39.740	48	0	$\bar{5}$	3	46.200	29	3	1	2	51.498	38	4	$\bar{3}$	5					
39.740		$\bar{3}$	$\bar{3}$	2	46.407	22	2	$\bar{2}$	4	51.684	196	$\bar{2}$	0	8					
39.811	54	$\bar{1}$	1	6	46.787	7	$\bar{4}$	2	2	51.684	196	$\bar{4}$	2	6					
39.908	39	1	$\bar{3}$	4	47.026	86	$\bar{4}$	1	1	51.904	108	2	$\bar{1}$	5					
39.908	39	0	$\bar{3}$	5	47.026		$\bar{4}$	2	4	51.944	69	2	4	4					
40.294	40	1	$\bar{5}$	2	47.147	65	$\bar{3}$	$\bar{3}$	6	51.944		1	7	0					
40.368	42	$\bar{2}$	4	4	47.147	65	$\bar{4}$	1	5	52.083	44	$\bar{2}$	6	4					
41.067	10	$\bar{3}$	$\bar{3}$	4	47.346	40	$\bar{4}$	$\bar{2}$	4	52.083		$\bar{1}$	6	5					
41.067	10	$\bar{3}$	2	5	47.530	22	$\bar{3}$	0	7	52.267	28	$\bar{1}$	7	2					



Na(AlSi3O8)

Sodium Aluminum Silicate

Feldspar (Na-component)

Rad.: CuK $\alpha$ 1  $\lambda$ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated

Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/ICor.: 0.63

Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++

Ref: Organova, N.I et al., Kristallografiya, 44, 829 (1999)

Sys.: Monoclinic

S.G.: C2/m (12)

a: 8.126(1) b: 12.996(3) c: 7.164(2) A: 0.6253 C: 0.5512

 $\alpha$ :  $\beta$ : 116.65(2)  $\gamma$ : Z: 4 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 2.576

Dm:

Peak height intensity. Specimen from Primor'e, Russia.

R-factor: 0.036. C.D. Cell: a=8.070, b=12.996, c=7.164,

 $\beta$ =115.85, a/b=0.6210, c/b=0.5512, S.G.=I2/m(12). PSC:

mC52. At least one TF implausible. Mwt: 262.22. Volume[CD]:

676.18.

$2\theta$	Int	h	k	l	$2\theta$	Int	h	k	l	$2\theta$	Int	h	k	l
13.627	204	0	2	0	36.210	41	2	2	1					
13.831	79	0	0	1	36.724	8	1	5	0					
13.969	136	1	1	0	37.131	84	2	4	0					
15.342	159	1	1	1	37.301	60	1	5	1					
19.463	1	0	2	1	37.800	60	3	1	0					
22.070	988	2	0	1	38.140	9	2	0	3					
23.292	523	1	1	1	38.897	31	1	1	3					
23.918	798	1	3	0	39.317	94	3	3	1					
24.514	12	2	0	0	39.317	2	4	2	2					
24.761	60	1	3	1	40.681	6	2	2	3					
25.800	252	1	1	2	41.210	15	1	3	2					
26.028	21	2	2	1	41.444	59	1	5	1					
27.452	609	0	4	0	41.700	111	0	6	0					
27.673	709	2	0	2	42.348	17	0	0	3					
27.868	999*	0	0	2	42.644	27	3	1	3					
28.151	637	2	2	0	42.790	39	3	3	0					
30.435	378	1	3	1	43.747	69	2	4	1					
30.862	136	0	4	1	43.747	1	3	3	3					
30.968	154	2	2	2	44.139	29	0	6	1					
31.143	118	0	2	2	44.691	5	0	2	3					
32.434	127	1	3	2	45.016	16	4	0	2					
33.383	1	2	0	1	45.399	16	4	0	1					
33.907	1	3	1	1	45.399	2	0	2	2					
35.499	258	2	4	1	46.182	8	3	1	1					
35.732	45	3	1	2	47.253	73	3	3	3					
36.041	23	1	1	2	47.253	4	2	2	2					

$2\theta$	Int	h	k	l	$2\theta$	Int	h	k	l	$2\theta$	Int	h	k	l	$2\theta$	Int	h	k	l
47.622	55	2	2	2	60.519	1	3	7	1	69.177		3	7	1	76.854	17	3	9	0
47.622	55	2	4	3	60.621	1	4	2	1	69.331	7	3	3	5	77.117	12	2	10	1
48.621	14	3	5	1	60.941	9	5	3	2	69.638	24	6	0	2	77.190	18	5	3	5
48.966	69	2	6	0	60.941	0	6	3	3	69.638	5	5	1	3	77.569	3	1	9	3
49.181	71	4	0	3	61.106	10	2	2	3	69.897	18	4	2	5	78.164	1	2	10	0
50.156	61	1	1	3	61.295	6	3	3	2	69.897	5	5	3	3	78.164	5	7	2	2
50.249	83	1	5	2	61.555	18	2	8	1	70.121	27	6	0	3	78.534	1	3	7	2
50.249	4	4	0	0	61.709	12	3	7	2	70.121	4	4	0	2	79.120	20	4	8	0
50.501	17	3	3	1	61.915	6	1	5	3	70.288	55	1	9	2	79.120	6	0	0	0
50.784	58	1	7	0	61.915	1	7	2	2	70.288	2	8	3	3	79.354	13	6	4	1
50.784	2	6	2	2	62.648	77	2	8	0	71.165	4	3	1	3	79.523	7	2	10	2
50.900	108	0	6	2	62.648	5	3	1	1	71.350	9	6	2	2	79.615	7	0	10	2
50.993	194	2	0	4	62.851	65	5	3	3	71.827	11	6	2	3	79.779	8	2	8	4
51.203	105	1	7	1	63.106	30	4	6	2	71.827	4	2	2	2	79.779	5	7	1	1
52.317	35	4	2	0	63.106	3	7	0	0	72.305	22	1	3	5	80.063	15	3	9	3
52.455	21	1	5	3	63.332	44	4	6	1	72.305	1	7	3	3	80.643	10	6	4	4
53.040	5	3	1	4	63.332	2	6	2	2	72.438	13	2	4	5	80.643	0	4	5	5
53.040	2	2	2	4	63.866	4	1	7	3	72.702	6	6	0	1					
53.255	4	1	1	4	64.202	7	2	8	2	72.702	0	10	0	0					
53.536	56	4	4	2	64.303	3	0	8	2	73.223	23	4	6	4					
53.874	91	4	4	1	64.372	4	3	5	4	73.223	0	8	3	3					
53.874	2	4	2	2	64.558	6	5	1	0	73.384	13	5	1	1					
54.239	11	1	3	3	64.558	6	1	5	4	73.575	17	0	6	4					
54.501	29	2	6	1	64.893	23	5	1	4	73.858	10	5	1	5					
54.501	1	7	1	1	64.893	0	4	4	4	74.027	12	6	0	4					
55.481	19	3	5	3	65.492	19	1	1	4	74.027	0	0	5	5					
55.771	2	1	7	2	65.492	2	0	5	5	74.384	5	6	2	1					
56.661	20	0	8	0	65.957	38	1	9	0	74.541	11	3	9	1					
56.967	9	3	3	4	65.957	4	4	1	1	74.541	11	3	3	3					
57.183	17	1	3	4	66.402	16	1	9	1	74.780	15	3	7	4					
57.183	17	4	4	3	66.402	4	6	3	3	74.780	2	0	4	4					
57.581	17	3	1	2	66.500	32	2	4	3	74.894	26	4	4	5					
57.581	0	0	4	4	66.500	3	7	3	3	74.894	26	1	7	4					
57.782	9	2	6	3	67.289	16	4	6	0	75.137	56	4	8	2					
58.208	6	4	4	0	67.289	16	2	8	1	75.137	56	5	5	4					
58.435	22	3	5	1	67.910	15	2	6	4	75.418	54	4	8	1					
58.628	16	0	8	1	68.086	51	5	3	0	75.418	2	8	2	2					
58.882	23	2	4	4	68.086	51	4	0	5	75.698	29	6	2	4					
59.050	39	5	1	1	68.407	13	5	3	4	75.698	29	0	2	5					
59.050	4	2	4	4	68.407	3	5	2	2	76.092	8	3	5	5					
59.246	23	5	1	3	68.884	17	1	1	5	76.388	17	6	4	2					
59.246	2	0	3	3	68.991	27	1	3	4	76.388	2	2	4	4					
59.472	19	0	2	4	69.177	22	1	9	1	76.854	17	4	4	2					



K(AISi308)

Potassium Aluminum Silicate

Feldspar (K-component)

Rad.: CuK $\alpha$ 1  $\lambda$ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated

Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/ICor.: 0.73

Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++

Ref: Organova, N.I et al., Kristallografiya, 44, 829 (1999)

Sys.: Monoclinic

S.G.: C2/m (12)

a: 8.544(2) b: 12.998(4) c: 7.181(2) A: 0.6573 C: 0.5525

 $\alpha$ :  $\beta$ : 116.16(2)  $\gamma$ : Z: 4 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 2.583

Dm:

Peak height intensity. Specimen from Primor'e, Russia.

R-factor: 0.036. C.D. Cell: a=8.394, b=12.998, c=7.181,

 $\beta$ =114.00, a/b=0.6458, c/b=0.5525, S.G.=I2/m(12). PSC:

mC52. Mwt: 278.33. Volume[CD]: 715.80.

$2\theta$	Int	h	k	l	$2\theta$	Int	h	k	l
13.406	68	1	1	0	35.324	86	1	1	2
13.625	67	0	2	0	35.800	89	3	1	0
13.739	26	0	0	1	36.236	37	2	4	0
15.128	77	1	1	1	37.203	81	1	5	1
19.396	21	0	2	1	37.835	100	3	3	1
21.100	643	2	0	1	37.920	60	2	0	3
22.641	195	1	1	1	38.844	50	1	1	3
23.197	47	2	0	0	39.017	29	2	4	2
23.585	793	1	3	0	39.377	1	0	4	2
24.624	156	1	3	1	39.865	18	3	3	2
25.202	117	2	2	1	40.471	13	2	2	3
25.748	493	1	1	2	40.570	10	1	3	2
26.999	999*	2	2	0	41.054	47	3	3	0
27.187	647	2	0	2	41.054	1	5	1	1
27.448	331	0	4	0	41.693	199	0	6	0
27.680	797	0	0	2	42.056	9	0	0	3
29.928	535	1	3	1	42.645	88	2	4	1
30.528	84	2	2	2	42.876	39	4	0	1
30.816	233	0	4	1	42.962	58	1	5	2
30.973	126	0	2	2	42.962	4	0	2	2
31.991	4	2	0	1	43.733	9	1	3	3
32.389	208	1	3	2	43.955	24	2	0	2
34.529	172	3	1	2	44.101	58	3	1	1
34.877	359	2	4	1	44.101	0	6	1	1
34.877		2	2	1	45.278	111	4	2	2

$2\theta$	Int	h	k	l	$2\theta$	Int	h	k	l	$2\theta$	Int	h	k	l	$2\theta$	Int	h	k	l
46.231	97	2	2	2	58.773	9	2	4	4	68.046	19	1	3	4	76.918	5	4	8	0
46.520	27	3	3	3	59.065	44	0	2	4	68.222	12	6	0	1	77.098	4	4	8	3
47.182	9	2	6	1	59.065		3	3	2	68.382	11	6	2	3	77.525	1	1	9	3
47.420	102	4	0	0	59.416	7	5	3	1	68.686	11	1	1	5	77.525		2	10	0
47.420	102	2	4	3	59.416		3	7	1	68.686	11	3	1	3	77.823	3	6	4	4
47.657	60	4	0	3	59.583	14	2	2	3	68.894	7	1	9	1	77.823		5	7	3
48.250	23	2	6	0	60.531	58	5	3	3	69.068	15	3	3	5	78.821	15	3	5	3
48.505	17	3	3	1	60.711	47	0	6	3	69.068		4	2	5	78.821	15	6	0	5
49.081	7	3	5	2	60.913	14	3	7	2	69.326	8	5	1	1	79.024	9	7	1	3
49.335	55	1	1	3	61.133	13	1	5	3	69.949	17	6	2	1	79.282	14	2	10	2
49.573	26	4	2	0	61.133		2	8	1	70.253	42	2	8	3	79.282		7	1	2
49.681	26	1	5	2	61.344	57	4	6	1	70.253		1	9	2	79.513	17	0	10	2
49.803	21	4	2	3	61.344		4	6	2	71.125	15	6	0	4	79.513	17	2	8	4
50.043	25	3	5	0	61.747	6	3	7	0	71.408	9	5	5	0	80.088	6	0	4	5
50.488	39	2	6	2	62.038	153	2	8	0	71.703	6	1	7	3	80.636	27	3	1	6
50.576	29	1	7	0	62.185	84	2	6	2	71.946	6	4	6	1	80.636	27	2	6	5
50.782	104	0	6	2	63.001	24	5	1	4	72.110	38	1	3	5					
50.876	223	2	0	4	63.216	17	4	4	1	72.110		3	3	3					
50.876		0	4	3	63.822	19	1	7	3	72.343	33	2	4	5					
51.665	58	4	4	1	63.944	14	2	8	2	72.343	33	5	1	5					
51.740	43	4	4	2	63.944		3	5	4	72.553	17	6	4	2					
52.604	36	3	1	4	64.197	12	0	8	2	72.737	26	5	3	1					
52.604		2	4	2	64.444	32	5	3	0	72.737	26	0	10	0					
53.146	7	1	1	4	64.444		1	5	4	73.038	31	0	8	3					
53.462	13	1	3	3	64.523	35	1	1	4	73.038		2	0	4					
53.462		2	6	1	64.523		0	4	4	73.206	23	0	6	4					
54.178	17	5	1	2	65.048	66	2	4	3	73.459	14	5	5	4					
54.178		1	7	1	65.148	37	4	6	3	73.459		0	0	5					
54.862	44	3	5	3	65.391	24	5	5	2	73.648	80	4	8	2					
55.292	5	3	1	2	65.391		2	0	5	73.648	80	4	4	2					
55.736	24	4	0	1	65.645	53	3	1	5	74.167	34	4	4	5					
55.736		2	1	7	65.645		6	0	2	74.167		6	0	0					
55.875	12	4	4	3	65.801	37	1	9	0	74.359	82	3	7	4					
56.076	4	4	0	4	66.003	11	3	7	3	74.359		2	8	2					
56.634	69	3	5	1	66.265	4	1	9	1	74.871	14	1	5	4					
56.634		0	8	0	66.388	6	3	5	2	74.871	14	3	9	2					
56.754	42	5	1	3	66.636	5	5	3	4	75.023	21	6	4	1					
57.078	9	1	3	4	66.636	5	6	0	3	75.342	8	1	9	2					
57.078		0	0	4	66.887	47	4	0	2	75.747	29	5	3	5					
57.695	9	4	2	1	67.331	22	4	0	5	75.820	32	3	5	5					
57.695		9	2	0	67.331		6	2	2	75.820		6	2	0					
57.998	44	4	2	4	67.596	13	3	7	1	76.604	5	3	7	2					
57.998		5	3	2	67.704	20	5	5	3	76.738	3	2	10	1					
58.593	7	0	8	1	67.808	27	2	6	4	76.857	5	5	7	1					





72-1937

Wavelength= 1.54184

C

CaCO <sub>3</sub>	2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l
Calcium Carbonate	23.051	99	0	1	2	77.132	20	1	1	12
	29.394	999*	1	0	4	78.418	1	2	2	3
	31.424	19	0	0	6	80.223	1	1	3	1
Calcite	35.966	140	1	1	0	80.932	5	3	1	2
Rad.: CuK $\alpha$ 1 $\lambda$ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated	39.403	177	1	1	3	81.502	22	2	1	10
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Icor.: 3.23	43.154	149	2	0	2	82.071	3	0	1	14
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)	47.107	66	0	2	4	83.759	40	1	3	4
Ref: Borodin, V.L et al., Dokl. Akad. Nauk SSSR, 245, 1099 (1979)	47.490	188	0	1	8	84.791	18	2	2	6
	48.494	195	1	1	6	85.868	1	3	1	5
	56.557	31	2	1	1	86.433	4	1	2	11
	57.392	89	1	2	2					
Sys.: Rhombohedral S.G.: R $\bar{3}c$ (167)	58.058	11	1	0	10					
a: 4.994(2) b: c: 17.081(5) A: C: 3.4203	60.660	52	2	1	4					
	60.982	24	2	0	8					
$\alpha$ : $\beta$ : $\gamma$ : Z: 6 mp:	61.356	24	1	1	9					
Ref: Ibid.	63.043	19	1	2	5					
	64.654	59	3	0	0					
	65.585	32	0	0	12					
Dx: 2.703 Dm:	69.173	10	2	1	7					
	70.220	19	0	2	10					
	72.876	28	1	2	8					
Peak height intensity. R-factor: 0.019. PSC: hR10. Mwt: 100.09. Volume[CD]: 368.93.	73.655	6	3	0	6					
	76.264	12	2	2	0					



© 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
PCPDFWIN v. 2.4

89-7130

Wavelength= 1.54184

C

NiO	$2\theta$	Int	h	k	l
Nickel Oxide	37.126	674	1	1	1
	43.135	999*	2	0	0
	62.646	438	2	2	0
Bunsenite, syn	75.119	144	3	1	1
	79.091	103	2	2	2

Rad.: CuK $\alpha$ 1  $\lambda$ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated

Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Icor.: 4.75

Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++

Ref: Taylor, D., Trans. J. Br. Ceram. Soc., 83, 5 (1984)

Sys.: Cubic S.G.: Fm $\bar{3}m$  (225)  
 a: 4.1944 b: c: A: C:  
 $\alpha$ :  $\beta$ :  $\gamma$ : Z: 4 mp:  
 Ref: Ibid.

Dx: 6.724 Dm:

Peak height intensity. PSC: cF8. At least one TF missing. No R value given. Mwt: 74.70. Volume[CD]: 73.79.



© 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
 PCPDFWIN v. 2.4

## Biografija

Tihana Mudrinić, diplomirani fizikohemičar, rođena je 8. decembra 1982. godine u Zagrebu. Diplomirala 2009. godine na Fakultetu za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu, sa prosečnom ocenom 9,57. Doktorske studije je upisala 2009/2010. godine.

Radni odnos je započela 1. januara. 2010. na Fakultetu za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu. Od 1. januara. 2011. zaposlena je u Institutu za nuklearne nauke „Vinča“. Od 1. juna. 2011. započela je radni odnos u Institutu za hemiju tehnologiju i metalurgiju, Centru za katalizu i hemijsko inženjerstvo gde je i trenutno zaposlena.

Do sada je učestvovala na istraživanjima u okviru tri projekta finansirana od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije. U periodu od 2010-2011. god bila je angažovana na projektu br. 142025 „*Fizička hemija dinamičkih stanja i strukture neravnotežnih sistema – od monotone do oscilatorne evolucije i haosa*“. U periodu od 2011-2014. god bila je angažovana na projektu br. 172026 „*Hemijsko i strukturno dizajniranje biomaterijala za primenu u inženjerstvu tkiva*“. Trenutno je angažovana na projektu III 45001 pod nazivom „*Nanostrukturni funkcionalni i kompozitni materijali u katalitičkim i sorpcionim procesima*“

Tihana Mudrinić je do sada publikovala 2 rada u vrhunskim međunarodnim časopisima kategorije M21, 2 u istaknutim međunarodnim časopisima kategorije M22, 6 u međunarodnim časopisima kategorije M23, 8 radova je saopštila na naučnim skupovima međunarodnog značaja koji su štampani u celini kategorije M33, 13 radova je saopštila na naučnim skupovima međunarodnog značaja koji su štampani u izvodu kategorije M34.

Прилог 1.

## Изјава о ауторству

Потписани-а Тихана Мудринић

број индекса 312/09

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

**„Утицај интеракције гвожђа и никла на електрохемијско понашање електрода на бази бентонита модификованих киселином и полихидрокси катјонима”**

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 11. mart 2016.

Tihana Mudrinic'

Прилог 2.

## Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Тихана М. Мудринић

Број индекса 312/09

Студијски програм Докторске академске студије физичке хемије

Наслов рада „Утицај интеракције гвожђа и никла на електрохемијско понашање електрода на бази бентонита модификованих киселином и полихидрокси катјонима”

Ментор Проф. др Никола Вукелић

Др Александра Милутиновић-Николић

Потписани/а Тихана М. Мудринић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, 11. mart 2016.

Тихана Мудринић

Прилог 3.

## Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

**„Утицај интеракције гвожђа и никла на електрохемијско понашање електрода на бази бентонита модификованих киселином и полихидрокси катјонима”**

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, 11. mart 2016

Tihana Marković

1. Ауторство - Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. Ауторство – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.