

Uloga rutenijuma u mešovitom oksidu perovskitnog tipa u elektrohemijskoj degradaciji 4-nitrofenola

ZORICA D. MOJOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju,

Centar za katalizu i hemijsko inženjerstvo, Beograd

SRĐAN P. PETROVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju,

Centar za katalizu i hemijsko inženjerstvo, Beograd

LJILJANA S. ROŽIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju,

Centar za katalizu i hemijsko inženjerstvo, Beograd

Originalni naučni rad

UDC: 628.161.2:547.562.1

621.35

DOI: 10.5937/tehnika2006695M

U ovom radu su okarakterisani novi elektrodni materijali na bazi perovskita za detekciju 4-nitrofenola. Mešoviti oksidi perovskitnog tipa hemijske formule $La_{0.7}Sr_{0.3}Cr_{1-x}Ru_xO_3$ ($X=0; 0.05$) su sintetisani konvencionalnim keramičkim postupkom. Rezultati rendgenske difrakcione analize su pokazali da je sintetizovani sistem dvofazan, i da pored dominantne perovskitne faze sadrži udeo stroncijum hromata. Ugljenična pasta elektroda je modifikovana sintetisanim perovskitima kako bi se ispitala njihova elektroaktivnost. Tako dobijene elektrode su primenjene za oksido-redukciju 4-nitrofenola u kiseloj sredini. Prisustvo rutenijuma u perovskitnoj strukturi dovodi do povećane elektrohemijske aktivnosti elektrode za redukciju 4-nitrofenola.

Ključne reči: perovskit, rutenijum, elektroda, 4-nitrofenol

1. UVOD

Brzi tempo industrijskog razvoja predstavlja značajan faktor koji utiče na kvalitet životne sredine, posebno na resurse pijaće vode. Jedan od opasnih zagađivača vodenih tokova je svakako fenol i njegovi derivati (aminofenol i nitrofenol) [1]. Najčešće se javljaju kao zagađivači otpadnih voda u petrohemijskoj industriji, preradi i proizvodnji nafte, procesu dobijanja boja i sintezi pesticida. Nitrofenoli se smatraju jednim od prioritetnih opasnih zagađujućih materija zbog svoje visoke toksičnosti i relativno visoke rastvorljivosti, te ih je teško eliminisati iz otpadnih voda tradicionalnim postupcima [2].

Shodno tome, vrlo je važno naći jednostavnu i efikasnu metodu za praćenje fenola i njegovih derivata. Elektrohemijski senzori zbog svoje jednostavnosti pru-

žaju brzu i pouzdanu metodu merenja i detekcije mnogih zagađivača, te su iz tog razloga istraživanja usmerena ka sintezi novih specifičnih materijala [3]. Primena modifikovanih elektroda na bazi mešovitih oksida perovskitnog tipa u elektroanalitičkoj hemiji privlači veliku pažnju poslednjih godina [4].

U ovom radu su ispitane kompozitne elektrode na bazi mešovitih oksida perovskitnog tipa, opšte molekulske formule $La_{0.7}Sr_{0.3}Cr_{1-x}Ru_xO_3$ ($X=0; 0.05$). Hemijski sastav perovskita je određen rendgenskom fluorescentnom analizom a struktura metodom rendgenske difrakcione analize.

Cikličnom voltametrijom je ispitana elektroanalitička aktivnost kompozitne elektrode, u kiseloj sredini, za detekciju 4-nitrofenola u opsegu potencijala u kom se javljaju karakteristični maksimumi jačine struje oksido-redukcije za navedeni zagađivač.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

2.1 Priprema i karakterizacija uzoraka

Za sintezu mešovitih oksida perovskitnog tipa, $La_{0.7}Sr_{0.3}CrO_3$ i $La_{0.7}Sr_{0.3}Cr_{0.95}Ru_{0.05}O_3$, korišćen je konvencionalni keramički postupak. Kao prekursor, za

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

e-mail: zorica.mojovic@gmail.com

Rad primljen: 22.10.2020.

Rad prihvaćen: 12.11.2020.

sintezu je korišćena smeša sledećih oksida i soli metala: La_2O_3 , Cr_2O_3 , RuO_2 i SrCO_3 u stehiometrijskom odnosu potrebnom za dobijanje oksida željenog sastava.

Dobro homogenizovane smeše oksida u alkoholu, sušene su i žarene u vazduhu do temperature od 1000°C . Zbog velikih razlika u sadržaju ostalih elemenata i rutenijuma, žarenje je vršeno u više stupnjeva uz homogenizaciju praha posle svakog stupnja.

Hemijski sastav sintetisanih uzoraka je određivan rendgenskom fluorescentnom analizom (XRF) na uređaju Shimadzu EDX-8000. Radi određivanja faznog sastava sintetisanih prahova oksida korišćena je metoda rendgenske difrakcione analize (XRD). Difrakcioni podaci sakupljeni su na sobnoj temperaturi koristeći Bruker D8 Endeavor difraktometar.

Kao upadno zračenje korišćena je CoK_α radijacija talasne dužine $\lambda=1.78896 \text{ \AA}$, u step-scan modu (opseg 2θ od 10 do 90° , širina koraka 0.02° , brzina akvizicije 2° min^{-1}). U daljem tekstu uzorak $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CrO}_3$ je označen kao LSCr a uzorak $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_3$ kao LSCrRu.

2.2 Elektrohemijaska merjenja

Elektrohemijaska merjenja su izvršena u tro-elektrodnoj ćeliji, gde je referentna elektroda bila Ag/AgCl elektroda u 3 M KCl, a kontra elektroda je bila platinska elektroda. Ugljenična pasta, čista ili modifikovana perovskitom, je korišćena kao radna elektroda. Ugljenična pasta je napravljena mešanjem 0,5 g ugljeničnog crnog (CB) (Carbon black, Vulcan-XC 72R) i 0,5 g parafinskog ulja niske gustine. Pasta je pakovana u teflonsku cev unutrašnjeg promera 2 mm.

Ova elektroda je označena kao CBP. Ugljenične paste modifikovane perovskitom su pripremljene na isti način pri čemu je odnos perovskit:CB bio 1:1.

Ove elektrode su označene kao LSCrRu i LSCr, za ugljeničnu pastu modifikovanu perovskitom sa i bez rutenijuma. Uticaj sastava elektrode na njenu aktivnost je ispitan pomoću LSCrRu elektroda koje su pripremljene modifikacijom ugljenične pasta elektrode tako da je variran odnos LSCrRu:CB, da bude 1:2 i 2:1.

Merenja su izvršena pomoću uređaja Autolab PG-STAT302 N, Metrohm-Autolab BV, Netherlands. Odgovor ispitivanih elektroda na redoks probu $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ je ispitan u rastvoru 1 mM $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ + 0.2 M KCl. Elektrohemijaska aktivnost perovskitnih elektroda je ispitana u rastvoru 1 mM 4-nitrofenol + 0.1 M HCl.

Korišćena je metoda ciklične voltametrije pri brzini polarizacije od 50 mV/s i metoda voltametrije sa pravougaonim talasima potencijala (eng. square wave voltammetry, SWV) pri amplitudi pulsa od $0,02 \text{ V}$ i frekvenciji 50 Hz .

3. REZULTATI I DISKUSIJA

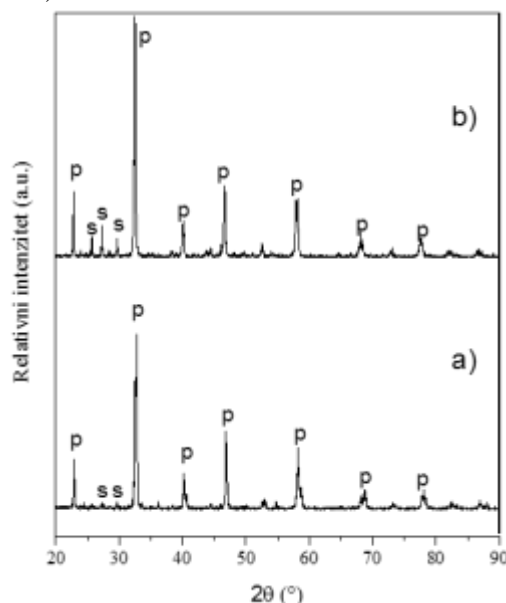
3.1 Fizičko-hemijska karakterizacija mešanih oksida perovskitnog tipa

Hemijski sastav formiranih perovskita, dobijen XRF analizom, je prikazan u tabeli 1. Rezultati hemijske analize su pokazali da je stehiometrijski odnos elemenata u formiranom perovskitu zadovoljen. Činjenica da nije došlo do promene koncentracije rutenijuma u odnosu na njegovu unetu količinu, navodi na zaključak da nije došlo do gubitka rutenijuma isparavanjem u obliku viših volatilnih oksida tokom sinteze.

Tabela 1. Sadržaj elemenata u sintetisanim uzorcima $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x=0; 0.05$)

Uzorak	La	Sr	Cr	Ru	O
	mas %				
LSCr	43.36	11.61	24.15	0.00	20.88
LSCrRu	42.55	11.76	22.76	2.22	20.71

Iz rezultata prikazanih na slici 1 može se videti da je posle termičkog tretmana na 1000°C došlo do skoro potpune interakcije početnih oksida i formiranja ortorombičnog perovskita. Pored refleksija karakterističnih za perovskitnu fazu detektovane su refleksije slabog inteziteta, karakteristične za stroncijum hromat (SrCrO_4).



Slika 1 - Rendgenogrami formiranih perovskita a) LSCr b) LSCrRu, p-perovskit; s-SrCrO₄

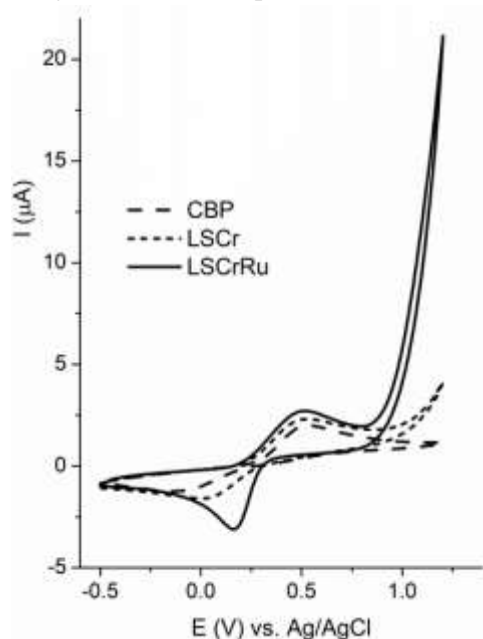
Pojava faza koje sadrže hrom u višem valentnom stanju, zapažena je kod perovskita formiranih žarenjem u vazduhu na temperaturama nižim od 1200°C [5]. Prisustvo faze SrCrO_4 je ustanovljeno i kod LSCr i LSCrRu uzoraka, što pokazuje da se ova faza formira nezavisno od prisustva Ru. Na difraktogramima nisu zapažene refleksije karakteristične za RuO_2 , što navodi

na zaključak da se Ru ugradio u kristalnu strukturu perovskita. Bliski jonski radijusi hroma (0.0615 nm) i rutenijuma (0.0620 nm), kao i mali udeo rutenijuma, nisu uticali na promene parametara jedinične ćelije perovskita.

3.2 Elektrohemijsko ponašanje modifikovanih elektroda

Kompozitne elektrode korišćene u ovom radu su dobijene modifikacijom ugljenične pasta elektrode perovskitom. Kako bi se utvrdio doprinos pojedinih konstituenata kompozita na aktivnost elektrode, urađena su ispitivanja koja su uključivala poređenje odgovora čiste ugljenične pasta elektrode sa odgovorom koji je dobijen na elektrodama koje su modifikovane perovskitima.

Uticaj modifikacije ugljenične pasta elektrode perovskitima je ispitivan metodom ciklične voltametrije u rastvoru $K_4[Fe(CN)_6]$. Kao noseći elektrolit je korišćen 0,2 M KCl. Ciklovoltamogrami zabeležani pri brzini polarizacije od 50 mV/s su prikazani na slici 2.



Slika 2 - Ciklovoltamogrami ispitivanih ugljeničnih pasta elektroda u 1 mM $K_4[Fe(CN)_6]$ + 0.2 M KCl, zabeleženi pri brzini polarizacije 50 mV/s u opsegu potencijala -0,5 V do 1,2 V

Karakteristični par pikova koji odgovara oksido-redukciji $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ se uočava na svim ciklovoltamogramima. Modifikacija ugljenične pasta elektrode perovskitom LSCr je dovela do povećanja struje pika i smanjenog rastojanja između anodnog i katodnog pika sa 600 mV (rastojanje zabeleženo za CBP) na 470 mV. Modifikacija ugljenične pasta elektrode sa LSCrRu perovskitom dovodi do daljeg povećanja struje pika i smanjenja rastojanja između pikova na 330 mV. Rastojanje od 59/n mV, gde je n broj prenetih elektrona,

se očekuje kod elektrohemijski reverzibilnih procesa. Vrednosti rastojanja između pikova, veće od ove vrednosti, ukazuju na kvazireverzibilno elektrodno ponašanje. Uočeno smanjenje rastojanja između pikova koje prati modifikaciju CBP elektrode perovskitom, pokazuje da perovskitne elektrode omogućuju brži prenos naelektrisanja.

3.3 Ponašanje perovskitnih elektroda prema 4-nitrofenolu

Elektrohemijska aktivnost perovskitnih elektroda je ispitana na primeru 4-nitrofenola. Korišćenje nitrofenolnih jedinjenja je posebno pogodno jer se može istovremeno ispitati odgovor na dve funkcionalne grupe: oksidaciju hidroksilne grupe i redukciju nitro grupe.

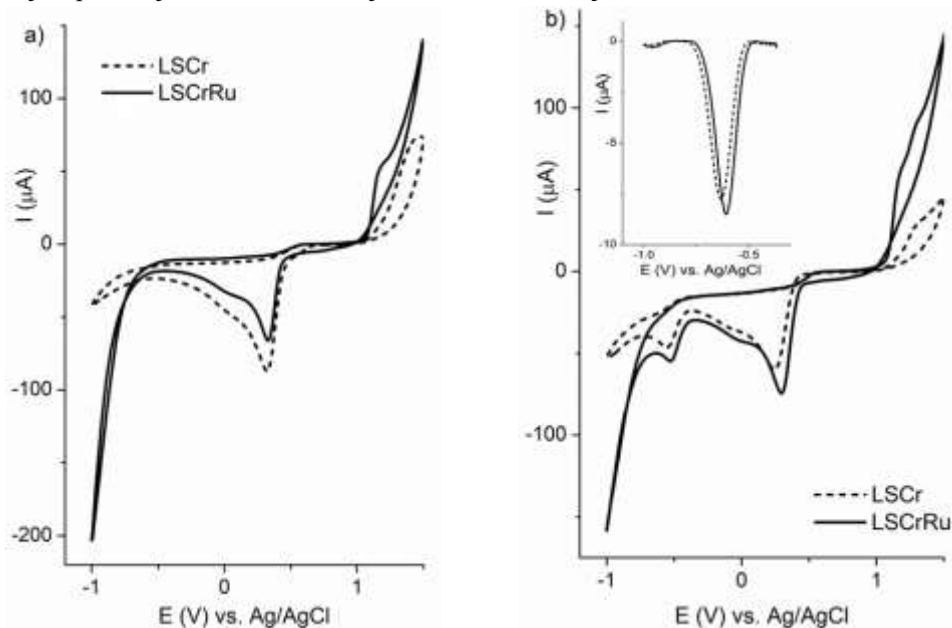
Ranijim ispitivanjima je ustanovljeno da elektrohemijska oksido/redukcija nitrofenola daje najveće struje na graničnim vrednostima pH opsega vodenih rastvora, pH 1 ili pH 13 [6, 7]. U ovom radu je ispitana elektrooksidacija 4-NP u kiselj sredini. Kao noseći elektrolit je korišćen 0,1 M HCl, te je odgovor perovskitnih elektroda prvo ispitivan bez prisustva 4-NP kao elektroaktivne supstance. Dobijeni ciklovoltamogrami su prikazani na slici 3a.

Na granicama opsega potencijala se vidi nagli porast struje usled izdvajanja kiseonika (pozitivni potencijali) i izdvajanja vodonika (negativni potencijali). Struje su značajno veće za elektrodu modifikovanu perovskitom koji sadrži rutenijum. Obe elektrode imaju katodni pik na 0,3 V koji odgovara redukciji formiranih oksida. Na ciklovoltamogramu LSCrRu elektrode uočava se dodatni anodni pik na 1,15 V koji odgovara oksidaciji Ru(IV) u Ru(VI) [8]. Pikovi struje koji bi odgovarali nastajanju Ru(III) i Ru(IV) vrsta su odsutni pri niskim pH vrednostima usled pasivizacije površine elektrode oksidima rutenijuma sa niskim oksidacionim stanjima [9].

Elektrohemijska oksidacija i redukcija 4-NP je ispitana na svežoj površini elektrode koja je dobijena istiskivanjem nove količine pasta elektrode i brisanjem na ravnoj površini filter papira. Dobijeni ciklovoltamogrami su prikazani na slici 3b. Na potencijalu 1,30 V se uočava dodatni porast struje usled oksidacije hidroksilne grupe 4-nitrofenola. Ovaj pik nije dobro razdvojen od procesa oksidacije Ru(IV) u Ru(VI), jer su potencijali ova dva procesa veoma bliski, i prethode pozadinskom procesu izdvajanja kiseonika. Na potencijalu oko -0,60 V je vidljiv pik koji odgovara redukciji nitro grupe 4-nitrofenola. Obe elektrode pokazuju dosta velike kapacitativne struje. Kako bi se dobilo jasnije poređenje, dodatno ispitivanje je urađeno pomoću SW voltametrije u oblasti potencijala gde se odvija redukcija 4-nitrofenola. Dobijeni SW voltamogrami su prikazani kao umetnuta slika u okviru slike

3b. Na osnovu SWV se vidi da se na perovskitnoj elektrodi sa rutenijumom redukcija nitrofenola odvija na nešto pozitivnijim potencijalima uz veće struje. Na

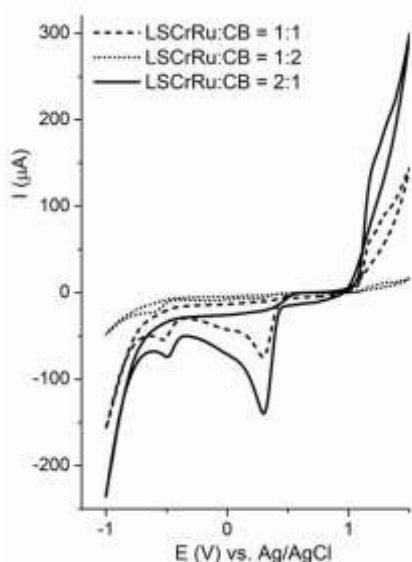
osnovu toga se može zaključiti da dodatak rutenijuma perovskitu dovodi do veće elektrohemijske aktivnosti za redukciju nitrofenola.



Slika 3 - Ciklovoltamogrami ugljeničnih pasta elektroda modifikovanih perovskitima sa i bez rutenijuma zabeleženi pri brzini od 50 mV/s u oblasti potencijala od -1,0 do 1,4 V u a) 0,1 M HCl i b) 1 mM 4-NP + 0,1 M HCl. Umetnuta slika na slici b) SW voltamogrami elektroda u istom rastvoru

3.4 Uticaj sastava elektrode na aktivnost elektrode

Sastav elektrode može značajno uticati na performanse elektrode. Stoga je u procesu optimizacije elektrode važno ispitati kako sastav elektrode utiče na njenu elektroaktivnost.



Slika 4 - Ciklovoltamogrami ugljeničnih pasta elektroda modifikovanih perovskitima sa rutenijumom u različitim odnosu perovskit:CB zabeleženi u pri brzini od 50 mV/s u oblasti potencijala od -1,0 do 1,4 V u 1 mM 4-NP + 0,1 M HCl

Sastav elektrode je variran u pogledu masenog odnosa perovskita i ugljenično crnog. Ispitani su odnosi perovskit:CB = 1:1, 1:2 i 2:1.

Dobijeni ciklovoltamogrami su prikazani na slici 4. Najveće vrednosti struja su dobijene za elektrodu koja je imala sastav perovskit:CB 2:1. Međutim, povećane su i kapacitivne struje, tako da pikovi oksidacije i redukcije nitrofenola nisu bili bolje izraženi. Osim toga, ponašanje ove elektrode nije bilo reproduktivno (nije prikazano).

U svrhe korišćenja perovskitne elektrode sa rutenijumom za elektoredukciju nitrofenola, najefikasnija je elektroda sa sastavom perovskit/CB 1:1.

4. ZAKLJUČAK

Konvencionalnim keramičkim postupkom su sintetisana dva uzorka nominalne stehiometrijske formule $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($X=0$ i $X=0.05$). Hemijski sastav i čistoća uzoraka je potvrđena prisustvom samo polaznih elemenata. Rendgenostrukturnom analizom je pokazano da je sistem dvofazan i da je dominantna faza ortorombični perovskit.

Pored perovskitne faze uzorci sadrže i manji udeo stroncijum hromata. Bliski jonski radijusi hroma i rutenijuma, kao i mali udeo rutenijuma, nisu uticali na promene parametara jedinične ćelije perovskita. Elektroaktivnost perovskitima modifikovane ugljenične

pasta elektrode prema oksido-redukciji 4-nitrofenola je ispitana u kiseloj sredini.

Perovskit modifikovan rutenijumom je pokazao veću elektrohemijku aktivnost. Elektroda, koja je modifikovana perovskitom tako da je odnos perovskit:CB 1:1, se pokazala najefikasnijom u ispitivanom sistemu.

5. ZAHVALNICA

Sredstva za realizaciju istraživanja obezbedilo je Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (Ugovor br. 451-03-68/2020-14/200026).

LITERATURA

- [1] Safavi A, Maleki N, Tajabadi F, Highly stable electrochemical oxidation of phenolic compounds at carbonionic liquid electrode, *Analyst*, Vol. 132, pp. 54-58, 2007.
- [2] Sotelo J. L, Ovejero G, Martínez F, Meler J. A, Milieni A, Catalytic wet peroxide oxidation of phenolic solutions over a $\text{LaTi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ perovskite catalyst, *Appl. Catal. B-Environ*, Vol. 47, pp 281-294, 2004.
- [3] Fadillah, G, Saleh T. A, Wahyuningsih, S., Enhanced electrochemical degradation of 4-Nitrophenol molecules using novel $\text{Ti/TiO}_2\text{-NiO}$ electrodes, *J. Mol. Liq.*, Vol. 289, article 111108, 2019.
- [4] S. Hussain, S. Javed, M. S. Ullah, N. Shaheen, A. Aslam, N. Ashraf, I. Abbas, Y. Wang, M. Liu, G. Qiao,

Unique hierarchical mesoporous LaCrO_3 perovskite oxides for highly efficient electrochemical energy storage applications, *Ceram. Int.*, Vol. 45, pp. 15164–15170, 2019.

- [5] Qi H, Luan Y, Che S, Zuo L, Zhao X, Hou C, Preparation, characterization and electrical properties of Ca and Sr doped LaCrO_3 , *Inorg. Chem. Commun.*, Vol. 66, pp. 33–35, 2016.
- [6] Marinović S, Mudrinić T, Jović-Jovičić N, Ajduković M, Milutinović–Nikolić A, Banković P, Mojović Z, Non-toxic poly(vinyl alcohol)/clay composites as electrode material for detection of 4-chlorophenol and 4-nitrophenol, *J. Electroanal. Chem.*, Vol 848, article 113280, 2019.
- [7] Mojović Z, Petrović S, Mojović M, Pavlović S, Rožić Lj, Ruthenium containing perovskites as electrode materials for 4-nitrophenol detection, *J. Phys. Chem. Solids.*, Vol. 148, article 109649, 2021.
- [8] Shaidarova L. G, Gedmina A. V, Chelnokova I. A, Budnikov G. K, Electrocatalytic Oxidation of Ethanol on Graphite Electrodes Coated with a Nafion Film with Incorporated Particles of Ruthenium or Its Complexes, *J. Anal. Chem.*, Vol. 60, pp. 603-609, 2005.
- [9] Livingstone S. E, The Chemistry of Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium, and Platinum, New York: Pergamon, 1973.

SUMMARY

THE ROLE OF RUTHENIUM IN PEROVSKITE-TYPE MIXED OXIDE IN THE ELECTROCHEMICAL DEGRADATION OF 4-NITROPHENOL

In this paper new perovskite-based electrode materials for 4-nitrophenol detection were characterized. Mixed oxides of perovskite type with general molecular formula $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($X= 0; 0.05$) were synthesized by ceramic procedure. The results of X-ray diffraction analysis showed that synthesized system has two-phase structure, including strontium chromate phase beside dominant perovskite phase. Carbon paste electrode was modified with synthesized perovskites in order to study their electrochemical activity. Electrode prepared in such manner were used for oxido-reduction of 4-nitrophenol in acidic media. The addition of ruthenium to perovskite structure lead to increased electrochemical activity of this electrode for reduction of 4-nitrophenol.

Key words: perovskite; ruthenium; electrode; 4-nitrophenol