

## ISPITIVANJE UTICAJA DEPONOVANJA METALA NA POVRŠINSKE OSOBINE STAKLASTOG UGLJENIKA PRIMENOM MASENE SPEKTROMETRIJE

Aleksandra Perić\*, Olivera Nešković, Miomir Veljković, Miodrag Miletić, Kiro Zmbov, Mila Laušević\* i Zoran Laušević

Institut za nuklearne nauke "Vinča", 11001 Beograd, p.f. 522  
\* Tehnološko-metalurški fakultet, 11000 Beograd, Karnezijeva 4

**Sadržaj** - U cilju ispitivanja mogućnosti stabilisanja površine staklastog ugljenika deponovanjem metala, primenjena je metoda temperaturski programirane desorpcije u kombinaciji sa masenom spektrometrijom. Masenospektrometrijskom analizom praćena je desorpcija gasovitih produkata sa površine različito tretiranih uzoraka. Metodom pozicije pikova izračunate su energije desorpcije. Utvrđeno je da deponovanje metala stabilise površinu staklastog ugljenika.

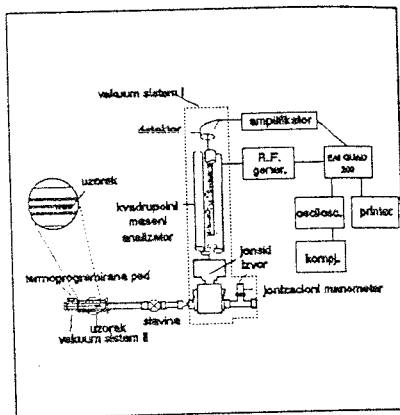
### 1. UVOD

Staklasti ugljenik je relativno nov, sintetički ugljenični materijal. Od kada je prvi put sintetizovan [1], pa do danas, predmet je mnogobrojnih istraživanja zbog njegovih izuzetno dobrih mehaničkih osobina, visoke električne provodnosti, hemijske inertnosti, termičke i korozivne otpornosti, kao i nepropustljivosti za tečnosti i gasove. Ove osobine su doprinele da staklasti ugljenik ima sve širu primenu u elektronici, nuklearnoj industriji, medicini, elektroanalitičkoj hemiji. Poslednjih godina težište naučnih istraživanja pomerenno je ka karakterizaciji površine u cilju ustanovljavanja osobina različitim postupcima proizvedenog čistog i modifikovanog staklastog ugljenika.

Primenom temperaturski programirane desorpcije (TPD) u kombinaciji sa masenom spektrometrijom, moguće je dobiti korisne informacije o hemiji površine (stepen oksidacije, priroda i stabilnost formiranih oksidnih grupa). TPD je tehnika rada u kojoj se uzorak greje programiranom, željenom, brzinom u inertnoj atmosferi ili vakuumu, pri čemu se dobijaju informacije o prirodi adsorbovanih vrsta i dekompoziciji površinskih oksidnih kompleksa.

### 2. EKSPERIMENTALNI DEO

TPD aparatura se sastoji od desorpcione komore od nerđajućeg čelika zapremine 20 cm<sup>3</sup>, temperaturski programirane peći (Transitrol 12-90B controler), gasnog vakuumskog sistema povezanog sa EA1 QUAD 200 kvadrupolnim masenim spektrometrom preko čelične cevčice dužine 50 cm. Temperatura je merena platinum/platinum-rhodium termoparom koji je bio u bliskom kontaktu sa uzorkom. Uzorak je grejan linearnom brzinom grejanja od 10 K/min. Radni pritisak u sistemu je bio oko  $2 \cdot 10^{-6}$  torr. Shema eksperimentalnog uređaja je prikazana na slici 1.



Sl.1. Shema kuplovanog kvadrupol-TPD uređaja

Uzorak čistog staklastog ugljenika (uzorak 1) pripremljen je polimerizacijom fenol-formaldehidne smole na 368°K u toku 24 h i karbonizacijom polimera u električnoj peći do 1273°K u vakuumu, brzinom grejanja od 75 K/h.

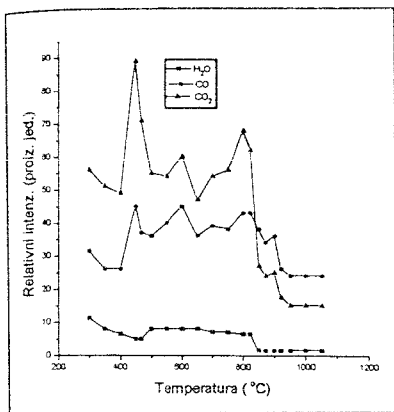
Uzorak staklastog ugljenika modifikovan srebrom (uzorak 2) pripremljen je potapanjem uzorka 1 u rastvor AgNO<sub>3</sub> koncentracije 50 mg/l.

Uzorak staklastog ugljenika modifikovan paladijumom (uzorak 3) pripremljen je potapanjem uzorka 1 u rastvor PdCl<sub>2</sub> koncentracije 10 mg/l.

### 3. REZULTATI

U ovom radu su ispitivane površinske osobine različito tretiranih uzoraka staklastog ugljenika kombinacijom temperaturski programirane desorpcije i masene spektrometrije. Snimljeni su TPD spektri čistog staklastog ugljenika, staklastog ugljenika sa deponovanim srebrom i staklastog ugljenika sa deponovanim paladijumom. Desorpcija je praćena u temperaturskom intervalu od 373 do 1273 K.

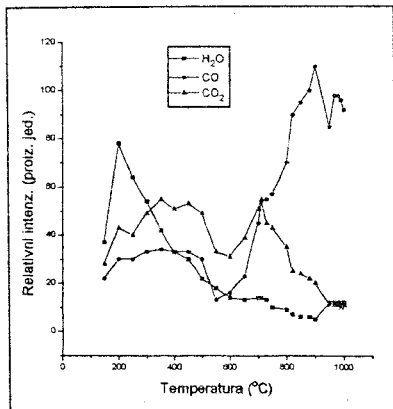
Na slici 2 je prikazan TPD spektar čistog staklastog ugljenika.



Sl.2. TPD spektar čistog staklastog ugljenika (uzorak 1)

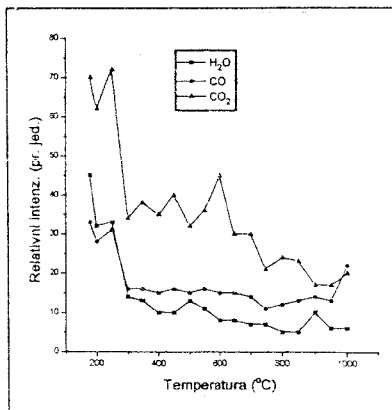
Može se reći da termička dekompozicija površinskih oksida čistog staklastog ugljenika rezultira desorpcijom H<sub>2</sub>O, CO i CO<sub>2</sub> gasnih produkata.

Na slici 3 je prikazan TPD spektar staklastog ugljenika sa deponovanim srebrom.



Sl.3. TPR spektar staklastog ugljenika sa deponovanim srebrom (uzorak 2)

I u ovom slučaju dolazi do desorpcije H<sub>2</sub>O, CO i CO<sub>2</sub> gasnih produkata. Poređenjem ovog spektra sa TPD spektrom čistog staklastog ugljenika, mogu se opaziti razlike, kako u intenzitetima signala desorbovanih gasova, tako i u položajima desorpcionih maksimuma za pojedine signale.



Sl.4. TPD spektar staklastog ugljenika sa deponovanim paladijumom (uzorak 3)

Desorpcija H<sub>2</sub>O, CO i CO<sub>2</sub>, u ovom slučaju, praćena je znatnim snižavanjem intenziteta signala odgovarajućih gasnih produkata, kao i pomeranjem temperatura desorpcionih maksimuma, kako u odnosu na čist staklasti ugljenik, tako i u odnosu na staklasti ugljenik sa deponovanim srebrom.

Utvrđeno je da termička desorpcija površinskih oksida, u sva tri slučaja, rezultira desorpcijom H<sub>2</sub>O, CO i CO<sub>2</sub> gasnih produkata. Voda potiče od kondenzacije oksidnih grupa [2,3,4], desorbuje se, u najvećoj mjeri, na najnižim temperaturama. CO<sub>2</sub> se desorbuje na nešto višim temperaturama a nastaje dekompozicijom karboksilnih i fenolnih (kiselih) grupa [2,3,4]. CO se desorbuje na višim temperaturama a nastaje dekompozicijom slabo kiselih i baznih grupa (fenolna, karbonilna, pirenska) [2,3,4].

Smanjena desorpcija gasnih produkata kod modifikovanih uzoraka može se objasniti prisustvom srebra, odnosno paladijuma, koji na površini staklastog ugljenika smanjuju broj i povećavaju stabilnost oksidnih funkcionalnih grupa.

Energije desorpcije, E<sub>d</sub>, su izračunate na osnovu TPD spektara, metodom pozicije pikova [5], jednačina (1),

$$E_d = R T_m \ln (\nu/\beta) \quad (1)$$

uzimajući da je faktor frekvencije,  $\nu$ , hemisorbovanih veza reda veličine 10<sup>13</sup> s<sup>-1</sup> [6]. R je univerzalna gasna konstanta, T<sub>m</sub> temperatura desorpcionog maksimuma a  $\beta$  linearna brzina grejanja koja u ovom slučaju iznosi 10 K/min. U tabeli 1 su prikazani desorpcioni produkti i odgovarajuće energije desorpcije za uzorke 1-3.

Sve izračunate energije desorpcije su veće od 100 kJ/mol, što ukazuje da se radi o procesu hemisorpcije.

Tabela 1. Energije desorpcije za uzorke 1-3.

produkti desorpcije	uzorak	$E_d$ (kJ/mol)
H <sub>2</sub> O	1	152; 200
	2	125; 192
	3	102
CO <sub>2</sub>	1	186; 231; 279
	2	202; 260; 284
	3	209; 280; 294
CO	1	260
	2	311
	3	300

#### 4. ZAKLJUČAK

Ustanovljeno je da se deponovanjem srebra ili paladijuma stabilišu sve površinske oksidne grupe. Registrovana je smanjena desorpcija vode i ugljen dioksida. Količina desorbovanog ugljen monoksida se nije menjala značajno. Temperaturski maksimumi desorpcija se pomeraju ka višim temperaturama stabilisanjem površinskih oksidnih grupa. Najveću stabilnost površinskih oksidnih grupa ima uzorak tretiran paladijumom (uzorak 3).

#### 5. LITERATURA

- [1] S. Yamada, H. Sato, *Nature*, **193** (1962) 261.
- [2] H.P. Boehm, W. Hech, R. Sapok, *Angew. Chem.*, **76** (1964) 742.
- [3] H.P. Boehm, M. Voll, *Carbon*, **8** (1970) 227.
- [4] M. Voll, H.P. Boehm, *Carbon*, **9** (1971) 481.
- [5] P.A. Readhead, *Vacuum* **12** (1962) 203.
- [6] J.F. Strange, P.L. Walker, *Carbon*, **14** (1976) 345.

Abstract - The thermal decomposition of the surface oxide species from pure glassy carbon and silver and paladium treated glassy carbon resulting in desorption of H<sub>2</sub>O, CO and CO<sub>2</sub> as major gas products has been studied, using a temperature programmed desorption method combined with mass spectrometric analysis of the desorbed gases. The desorption energies have been calculated using a peak position method. It has been concluded that the metal deposition on glassy carbon surface contributes to the increased stability of surface oxide species.

#### MASS SPECTROMETRIC STUDY OF METAL DEPOSITION INFLUENCE ON GLASSY CARBON SURFACE PROPERTIES

Aleksandra Perić, Olivera Nešković, Miomir Veljković,  
Miodrag Miletić, Kiro Zmbov, Mila Laušević  
i Zoran Laušević