

MASENOSPEKTROMETRIJSKO ISPITIVANJE OKSIDNIH KOMPLEKSA NA POVRŠINI STAKLASTOG KARBONA

Aleksandra Perić i Mila Laušević, Tehnološko-metalurški fakultet, 11000 Beograd, Karnegijeva 4
Olivera Nešković, Miomir Veljković, Kiro Zmbov, i Zoran Laušević, Institut za nuklearne nauke "Vinča", 11001 Beograd, p.f.522

Sadržaj - U cilju ispitivanja površinskih oksidnih kompleksa staklastog karbena, primenjena je metoda temperaturski programirane desorpcije u kombinaciji sa masenom spektrometrijom. Masenospektrometrijskom analizom praćena je desorpcija gasovitih produkata sa površine različito tretiranih uzoraka. Uvrđeno je da pored kiselih i neutralnih oksidnih kompleksa, na površini staklastog karbena postoje i grupe koje pokazuju bazne osobine. Tako se, nakon oksidacije kiseonikom, na površini staklastog karbena formira baza, pirońska grupa.

vakuumskog sistema povezanog sa EAI 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.

1. UVOD

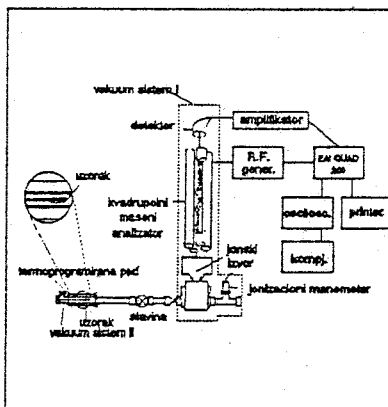
Staklasti karbon je sintetički, nefritizujući ugljenični materijal, koji se dobija kontrolisanim zagrevanjem termostabilnih smola. Zbog izuzetno dobrih mehaničkih osobina, visoke električne provodnosti, hemijske inertnosti, termičke i korozione otpornosti, kao i nepropustljivosti za tečnosti i gasove, ovaj materijal naša primenu u elektronici, nuklearnoj industriji, medicini, elektroanalitičkoj hemiji. Od kada je prvi put sintetizovan [1], pa do danas, staklasti karbon je predmet mnogobrojnih istraživanja, pri čemu se, poslednjih godina, posebna pažnja posvećuje karakterizaciji površine ovog materijala.

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 programirano, željenom, brzinom u inertnoj atmosferi ili vakuumu, pri čemu se dobijaju informacije o prirodi adsorbovanih vrsta i dekompoziciji površinskih oksidnih kompleksa.

U ovom radu su, primenom temperaturski programirane desorpcije, u kombinaciji sa masenom spektrometrijom, ispitani uzorci netretiranog staklastog karbena i staklastog karbena na kome je adsorbovan ugljen-dioksid, pre i posle oksidacije kiseonikom.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

TPD aparatura se sastoji od desorpcione komore od nerđajućeg čelika zapremine 20 cm³, temperaturski programirane peći (Transitol 12-90B controler), gasnog



Sli. 1. Shema kuplovanog kvadrupol-TPD uređaja

Uzorak čistog staklastog karbena (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 karbena sa adsorbovanim ugljen-dioksidom (uzorak 2) pripremljen je adsorpcijom ugljen-dioksida na pritisku 1033 mbar, u toku 24 časa, na sobnoj temperaturi.

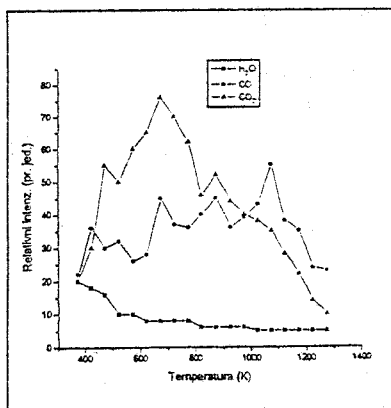
Uzorak oksidovanog staklastog karbena sa adsorbovanim ugljen-dioksidom (uzorak 3) pripremljen je oksidacijom staklastog karbena kiseonikom, na pritisku 1033 mbar, u toku 24 časa, na temperaturi od 373 K. Potom je

adsorbovan ugljen-dioksid, kao u slučaju uzorka 2.

3. REZULTATI

Primena staklastog karbena zavisi, u velikoj meri, od njegovih površinskih osobina. Jedan od aspekata za proučavanje površinskih osobina jeste kiselost, odnosno baznost površinskih oksidnih kompleksa. U ovom radu je, primenom TPD metode, u kombinaciji sa masenom spektrometrijom, izvršena analiza oksidnih kompleksa na površini staklastog karbena. Takođe je ispitano formiranje novih oksidnih grupa, koje nastaju nakon adsorpcije ugljen-dioksida i oksidacije staklastog karbena kiseonikom. Prisustvo određenih funkcionalnih grupa moguće je utvrditi na osnovu temperatura koje odgovaraju maksimalnoj desorpciji odgovarajućih desorpcionih produkata. Glavni desorpcioni produkti sa površine staklastog karbena su voda, ugljen-monoksid i ugljen-dioksid i njihova desorpcija praćena je u intervalu temperatura od 373 K do 1273 K. Dobijeni TPD-maseni spektri predstavljaju zavisnost intenziteta pikova m/z 18 (voda), m/z 28 (ugljen-monoksid) i m/z 44 (ugljen-dioksid) od temperature desorpcije.

Na slici-2 je prikazan TPD spektar čistog staklastog ugljenika.



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

Na osnovu relativnog intenziteta pika koji odgovara desorpciji vode, može se konstatovati da se voda, u najvećoj meri, desorbuje na najnižim temperaturama. Ovo, pak, ukazuje da do desorpcije vode dolazi, prevažno, usled kondenzacije različitih oksidnih kompleksa na površini staklastog karbena.

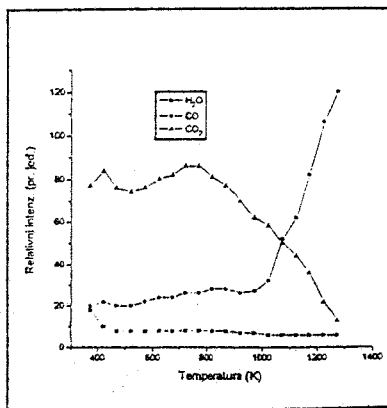
Desorpcija ugljen-monoksida na temperaturama između 400 i 700 K ukazuje na prisustvo karbonilnih i/ili etarskih grupa [2]. Velika stabilnost hinonskih grupa u polcikličnim aromatičnim jedinjenjima i grafita upućuje na

prisustvo ovih grupa i na površini staklastog karbena. Zbog njihove velike stabilnosti, do razlaganja dolazi na znatno višim temperaturama (973-1253 K) [2]. Upravo u ovom opsegu, tj. na temperaturi od 1073 K, pojavljuje se najintenzivniji pik koji odgovara desorpciji ugljen-monoksida sa površine staklastog karbena.

Treći desorpcioni produkt sa površine staklastog karbena je ugljen-dioksid. Maksimalum koji se pojavljuje u temperaturnom opsegu 423-923 K potiče od razlaganja laktonskih grupa [2]. Razlaganje karboksilnih grupa rezultira desorpcijom ugljen-dioksida na temperaturi od oko 575 K, dok se kisele anhidridne grupe razlažu na oko 900 K, dajući pored ugljen-dioksida i ugljen-monoksid [3]. Anhidridne grupe stabilnije su od karboksilnih grupa, što predstavlja razlog njihovog razlaganja na višim temperaturama. Ukoliko, međutim, uzorak adsorbuje vlagu, anhidridne grupe prelaze u karboksilne, što rezultira desorpcijom ugljen-dioksida, ali na nižim temperaturama [4].

Prisustvo kiselih grupa (karboksilna, anhidridna) na površini staklastog karbena ukazuje na kisele osobine ovog materijala. Međutim, ranija istraživanja su pokazala da ugljenični materijali imaju i bazne osobine [5,6]. Postojanje baznih osobina kod ugljeničnih materijala sa malim sadržajem kiseonika objašnjava se formiranjem elektron-donor-akceptor (EDA) kompleksa [6]. Formiranje EDA kompleksa podrazumeva preklapanje orbitala dve hemijske vrste, od kojih jedna predstavlja donor elektrona, a druga je akceptor elektrona. Jedna od grupa koja se ponaša kao donor elektrona je karbonilna grupa. Kako je na površini staklastog karbena utvrđeno prisustvo karbonilne grupe, može se zaključiti da površina staklastog karbena pokazuje i bazne osobine.

Na slici 3 je prikazan TPD spektar staklastog karbena na kome je prethodno adsorbovan ugljen-dioksid.

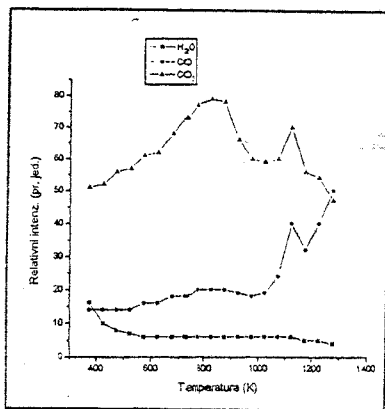


Sl.3. TPD spektar staklastog ugljenika sa adsorbovanim ugljen-dioksidom (uzorak 2)

Temperature maksimalne desorpcije ugljen-

monoksida i ugljen-dioksida upućuju na prisustvo semihinonskih, odnosno laktonskih grupa. U toku ranijih istraživanja utvrđeno je da se, nakon adsorpcije ugljen-dioksida na grafitu, ugljen-monoksid desorbuje na temperaturama 973-1253 K, a ugljen-dioksid na temperaturi od oko 423 K [2]. Nešto više temperature, u slučaju staklastog karbonsa, ukazuju na veću stabilnost oksidnih grupa na površini staklastog karbonsa, u odnosu na površinu grafita. Poređenjem TPD spektra uzorka 2 (slika 3) sa TPD spektrom netretiranog staklastog karbonsa (slika 2), mogu se opaziti razlike, kako u intenzitetima signala desorbovanih gasova, tako i u položajima desorpcionih maksimuma za pojedine signale. Proizlazi da, prilikom adsorpcije ugljen-dioksida na staklastom karbonu, dolazi do reakcija između ugljen-dioksida i atoma ugljenika iz staklastog karbonsa. Ove reakcije mogu se objasniti primenom jedinstvenog mehanizma za reakcije između atoma ugljenika i nekog gasa koji sadrži kiseonik [7].

Poznato je da se u toku oksidacije menjaju površinske osobine ugljenitih materijala [3,5,6], pa je adsorpcija ugljen-dioksida izvršena i na uzorku staklastog karbonsa koji je prethodno oksidovan kiseonikom. TPD spektar ovako tretiranog uzorka prikazan je na slici 4.



Slika 4. TPD spektar oksidovanog staklastog karbonsa sa adsorbovanim ugljen-dioksidom (uzorak 3)

Desorpcioni maksimumi za ugljen-monoksid i ugljen-dioksid potiču od razlaganja semihinonskih i laktonskih grupa, kao i u prethodnom slučaju. Međutim, desorpcioni maksimumi za ugljen-monoksid i ugljen-dioksid na temperaturi od 1123 K ukazuju na prisustvo još neke funkcionalne grupe.

Literaturni podaci upućuju na zaključak da bi to bila piroonska grupa, koja nastaje u toku oksidacije [5].

Kako piroonska grupa ima bazne osobine, proizlazi da oksidacija staklastog karbonsa ima uticaj i na kiselo-bazne površinske osobine ovog materijala. Vezivanje kiseonika i njegov uticaj na površinske osobine staklastog karbonsa može se objasniti primenom semiempirijskih molekulske-orbitalnih izračunavanja [7].

4. ZAKLJUČAK

Primenom temperaturski programiran desorpcije, u kombinaciji sa masenom spektrometrijom, utvrđeno je da na površini staklastog karbonsa postoje kisele, neutralne i bazne oksidne grupe. U toku oksidacije staklastog karbonsa dolazi do reakcije sa kiseonikom i do stvaranja bazne, piroonske grupe.

5. LITERATURA

- [1] S. Yamada, H. Sato, *Nature*, 193 (1962) 261
- [2] B. Marchon, W.T. Tysoc, J. Carraza, H. Heinemann and G.A. Somorjai, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 5744
- [3] Y. Otake and R.G. Jenkins, *Carbon* 31 (1993) 109
- [4] Q.L. Zhuang, T. Kyotani and A. Tomita, *Carbon* 32 (1994) 539
- [5] E. Papirer, J. Dentzer, S. Li and J.B. Donnet, *Carbon* 29 (1991) 69
- [6] C.A. Leon y Leon, J.M. Solar, V. Calemma and L.R. Radovic, *Carbon* 30 (1992) 797
- [7] S.G. Chen, R.T. Yang, F. Kapteijn and J.A. Moulijn, *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993) 2835.

Abstract - The combination of the temperature programmed desorption and quadrupole mass spectrometry can provide information about the decomposition of glassy carbon surface complexes, respectively the acid-base properties of the surface species. The presence of acidic, neutral and basic groups has been ascertained. The glassy carbon oxidation by oxygen leads to the formation of the basic pyroox groups.

MASS SPECTROMETRIC STUDY OF GLASSY CARBON SURFACE COMPLEXES

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