

PA 14870

UNIVERZITET U BEOGRADU  
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET  
1994

**Univerzitet u Beogradu  
Tehnološko-metalurški fakultet**

Mentor:

Dr Miroslav LAJŠEVIĆ, vanredni profesor  
Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

*Mr Aleksandar Dekanski*

**ZAVISNOST POVRŠINSKIH OSOBINA  
STAKLASTOG UGLJENIKA OD  
STRUKTURE I NAKNADNOG TRETMANA**

doktorska disertacija

Dr Stobodan MARINKOVIĆ, naučni savetnik  
NI VINČA, Beograd



Doktorat tehničkih nauka

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

Datum promocije: \_\_\_\_\_

Beograd, 1994. godine

УНИВЕРЗИТЕТСКА БИБЛИОТЕКА  
"СВ. САЗАР М. ПИЉИЌ" - БЕОГРАД  
И. Бр. 99037

14870

Универзитет у Београду  
Технолошко-механички факултет

Mr. Aleksandar Dekanski

ZAVISNOST POVRŠINSKIH OSOBINA  
STAKLASTOG UGLJENILA OD  
STRUKTURE I NALAZADNOG TRETMANA  
doktorska disertacija



Beograd, 1984. godine

**Mentor:**

**Dr Mila LAUŠEVIĆ, vanredni profesor**  
Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

**Članovi komisije:**

**Dr Branislav NIKOLIĆ, redovni profesor**  
Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

**Dr Slobodan MARINKOVIĆ, naučni savetnik**  
NI VINČA, Beograd

*Ekperimenti izvršeni u toku izrade  
dissertacije urađeni su u  
Centru za elektrohemiju,  
hemiju tehnologiju i metalurgiju  
u Beogradu*

*Zahvaljujem se mentoru  
Dr Mila Laušević,  
i svim kolegicama i kolegama na  
poznavanju i podršci u toku izrade disertacije.*

*Posebna zahvalnost dugujem kolegici  
Dr Vlastislavi Jovanović  
na ogromnoj pomoći tokom  
elektrohemijskih eksperimenata,*

*a svojoj* **Doktorat tehničkih nauka**

*korigovanju teksta.*  
Datum odbrane: \_\_\_\_\_

Datum promocije: \_\_\_\_\_

*Eksperimenti izvršeni u toku izrade  
disertacije urađeni su u  
Centru za elektrohemiju,  
Instituta za hemiju tehnologiju i metalurgiju  
u Beogradu*

*Zahvaljujem se mentorki  
**Dr Mili Laušević,**  
i svim kolegicama i kolegama na  
pomoći i podršci u toku izrade disertacije.*

*Mom Srećku  
Posebnu zahvalnost dugujem kolegici  
**Dr Vladislavi Jovanović**  
na ogromnoj pomoći tokom  
elektrohemijskih eksperimenata,  
a svojoj supruzi na podršci i pomoći u  
korigovanju teksta.*

# SADRŽAJ

## IZVOD

## ABSTRACT

### 1. UVOD

### 2. TEORIJSKI DEO

#### 2.1. DOBIJANJE STAKLASTOG KARBONA.....2 - 1

##### 2.1.1. Vrste i dobijanje vintetičkih ugljeničnih materijala ....2 - 1

##### 2.1.2. Postupak dobijanja staklastog karbonsa.....2 - 2

##### 2.1.2.1. Dobijanje staklastog karbonsa površinskim postupkom.....2 - 3

#### 2.2. STRUKTURA STAKLASTOG KARBONA.....2 - 4

##### 2.2.1. Struktura grafitu.....2 - 4

##### 2.2.1.1. Strukturni defekti.....2 - 5

##### 2.2.1.2. Klasifikacija ugljeničnih materijala.....2 - 6

##### 2.2.2. Struktura staklastog karbonsa.....2 - 7

#### 2.3. OBLASTI PRIMENE STAKLASTOG KARBONA.....2 - 8

## *Mom Smutiju za strpljenje*

#### 2.4. STAKLASTI KARBON KAO ELEKTRODNI MATERIJAL.....2 - 11

##### 2.4.1. Površinska karakterizacija staklastog karbonsa.....2 - 12

##### 2.4.2. Elektrohemijska karakterizacija staklastog karbonsa.....2 - 17

##### 2.4.3. Staklasti karbon u elektroanalitičkoj hemiji.....2 - 21

### 3. EKSPERIMENTALNI DEO

#### 3.1. MATERIJALI.....5 - 1

#### 3.2. INSTRUMENTI.....5 - 2

##### 3.2.1. Elektrohemijska merenja.....5 - 2

##### 3.2.2. Mikroskopska analiza uzoraka.....5 - 3

##### 3.2.3. Spektroskopska analiza uzoraka.....5 - 3

# S A D R Ž A J

<b>1.</b>	<b>U V O D</b>	
<b>2.</b>	<b>TEORIJSKI DEO</b>	
2.1.	DOBIJANJE STAKLASTOG KARBONA.....	2 - 1
2.1.1.	Vrste i dobijanje sintetičkih ugljeničnih materijala ....	2 - 1
2.1.2.	Postupak dobijanja staklastog karbona.....	2 - 2
2.1.2.1.	<i>Dobijanje staklastog karbona pirolizom fenolnih smola....</i>	<i>2 - 3</i>
2.2.	STRUKTURA STAKLASTOG KARBONA.....	2 - 4
2.2.1.	Struktura grafita.....	2 - 4
2.2.1.1.	<i>Strukturni defekti.....</i>	<i>2 - 5</i>
2.2.1.2.	<i>Klasifikacija ugljeničnih materijala .....</i>	<i>2 - 6</i>
2.2.2.	Struktura staklastog karbona.....	2 - 7
2.3.	OSOBINE I PRIMENA STAKLASTOG KARBONA .....	2 - 10
2.4.	STAKLASTI KARBON KAO ELEKTRODNI MATERIJAL .....	2 - 11
2.4.1.	Površinska karakterizacija staklastog karbona .....	2 - 12
2.4.2.	Elektrohemijska karakterizacija staklastog karbona .....	2 - 17
2.4.3.	Staklasti karbon u elektroanalitičkoj hemiji .....	2 - 21
<b>3.</b>	<b>EKSPERIMENTALNI DEO</b>	
3.1.	MATERIJALI.....	3 - 1
3.2.	INSTRUMENTI.....	3 - 2
3.2.1.	Elektrohemijska merenja.....	3 - 2
3.2.3.	Mikroskopska analiza uzoraka.....	3 - 3
3.2.2.	Spektroskopska analiza uzorka .....	3 - 3

**4. REZULTATI I DISKUSIJA****4. 1. KARAKTERIZACIJA ELEKTROHEMIJSKI TRETIRANOG STAKLASTOG KARBONA.....4 - 1****4. 1. 1. Anodna polarizacija .....4 - 11****4. 1. 1. 1. *Elektrohemijska karakterizacija*.....4 - 11****4. 1. 1. 2. *Površinska karakterizacija* .....4 - 20****a) *Auger (Ože) elektronska spektroskopija - AES* .....4 - 20****b) *Fotoelektronska spektroskopija X-zracima - XPS*.....4 - 22****c) *Infracrvena spektroskopija - IR*.....4 - 24****d) *Skanirajuća tunelska mikroskopija - STM*.....4 - 25****4. 1. 2. Katodna polarizacija u kiseloj sredini (0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) .....4 - 32****4. 2. MODIFIKACIJA STAKLASTOG KARBONA SREBROM.....4 - 35****4. 2. 1. Početna istraživanja .....4 - 35****4. 2. 2. Modifikovanje prethodno tretiranih uzoraka staklastog karbona .....4 - 40****4. 2. 3. Modifikacija elektrohemijski tretiranih uzoraka staklastog karbona .....4 - 48****4. 2. 4. Mehanizma modifikacije staklastog karbona srebrom .....4 - 66****4. 3. MOGUĆNOSTI PRIMENE MODIFIKOVANOG STAKLASTOG KARBONA.....4 - 71****4. 3. 1. Elektrohemijska oksidacija malih organskih molekula .....4 - 71****4. 3. 2. Modifikovani staklasti karbon kao indikatorska elektroda .....4 - 75****4. 3. 2. 1. *Staklasti karbon modifikovan ugradnjom srebra* .....4 - 76****4. 3. 2. 1. *Staklasti karbon modifikovan ugradnjom bakra* .....4 - 78****5. ZAKLJUČCI****6. LITERATURA****REGISTAR POJMOVA**

# ZAVISNOST POVRŠINSKIH OSOBINA STAKLASTOG UGLJENIKA OD STRUKTURE I NAKNADNOG TRETMANA

## I Z V O D

Staklasti karbon je izotropna, negrafitabilna forma ugljenika. Njegove dobre mehaničke osobine, visoka električna provodnost, hemijska inertnost, koroziona otpornost, kao i nepropustljivost za tečnosti i gasove, omogućavaju mu široku primenljivost, posebno kao elektrodnog materijala.

Elektrohemijska aktivnost staklastog karbona se povećava različitim mehaničkim, hemijskim i/ili elektrohemijskim postupcima. Predmet ove disertacije je istraživanje aktivacije staklastog karbona elektrohemijskom, anodnom ili katodnom polarizacijom. Ispitan je uticaj različitih elektrolita u kojima je vršena polarizacija, kao i utucaj potencijala i vremena polarizacije na količinu naelektrisanja u dvojnog sloju, kao mere aktivnosti elektrode.

U drugom delu disertacije istražen je fenomen modifikacije staklastog karbona bakrom i srebrom, jednostavnim potapanjem uzoraka u rastvore koji su sadržavali jone pomenutih metala -  $AgNO_3$ , odnosno  $CuSO_4$ . Auger (Ože) elektronskom spektroskopijom - AES i fotoelektronskom spektroskopijom X-zracima - XPS, ustanovljeno je da su na površini i u podpovršinskim slojevima staklastog karbona, nakon modifikacije prisutni metali u elementarnom, nula valentnom stanju.

U posebnoj delu disertacije detaljno je izvršena elektrohemijska i površinska (AES, XPS i STM) karakterizacija srebrom modifikovanih uzoraka staklastog karbona. Ispitani su uticaji trajanja modifikacije, koncentracije jona srebra u rastvoru, prethodne aktivacije površine elektrohemijskom polarizacijom, kao i prisustva kiseonika u rastvoru, na proces modifikacije.

Rezultati pokazuju da funkcionalne grupe formirane na površini staklastog karbona tokom elektrohemijskog tretmana uzoraka predstavljaju aktivna mesta za deponovanje metalnog srebra iz rastvora  $AgNO_3$  tokom modifikacije.

Na kraju su prikazane mogućnosti primene modifikovanog staklastog karbona kao katalizatora za reakcije oksidacije malih organskih molekula i kao indikatorske elektrode u elektroanalitičkim tehnikama.

**Ključne reči:** Staklasti karbon, Elektrohemijska polarizacija, Elektrohemijska aktivnost, Ciklična voltometrija, Količina naelektrisanja u dvojnog sloju, Funkcionalne grupe, Modifikacija metalnim jonima, AES, XPS, STM, Elektrohemijska oksidacija malih organskih molekula, Indikatorska elektroda.



# DEPENDENCE OF SURFACE PROPERTIES OF GLASS-LIKE CARBON ON ITS STRUCTURE AND SUBSEQUENT TREATMENT

## ABSTRACT

*Glass-like carbon (GC) is an isotropic material. Good mechanical properties and electrical conductivity, corrosion resistance, as well as impermeability to gases and liquids are essential properties which make GC a very useful material, especially as an electrode material in electrochemical reactions.*

*Different mechanical, chemical and/or electrochemical treatment of GC surface can be applied to increase its electrochemical activity. In the present thesis activation of the GC electrode by anodic or cathodic electrochemical polarization was studied. The influence of electrolyte composition, potential and duration of polarization on double layer charge, as a measure of electrode activity has been investigated.*

*Glass-like carbon surface can be easily modified by silver or copper, simply by exposing it to the corresponding metal salt solution. Auger electron spectra - AES and X-ray photoelectron spectra - XPS of such an electrode show that the metal is present on the surface and in the near surface region in the form of zero-valent state.*

*Electrochemical characterization of silver modified GC electrodes is presented. The influence of concentration of  $\text{AgNO}_3$  solutions, the time of immersion, the pre treatment and/or activation of glass-like carbon electrode, as well as the influence of oxygen presence in  $\text{AgNO}_3$  solution was determined. In addition, ultra high vacuum - UHV methods of surface analysis, AES and XPS, and scanning tunneling microscopy - STM were applied for examination of modified electrodes.*

*The results obtained suggest that functional groups, formed on the GC surface during electrochemical activation, participate in modification as active sites.*

*The modified electrode is catalytically active in the electrooxidation of small organic molecules, and can be used as an indicator electrode in electroanalytical techniques.*

*Key words: Glass-like carbon, Electrochemical polarization, Electrochemical activity, Cyclic voltammetry, Double layer charge, Functional groups, Modification in metal salt solutions, AES, XPS, STM, Electro-oxidation of small organic molecules, Indicator electrodes.*

## 1. U V O D

Ugljenični, tačnije karbonski materijali, prirodni ili sintetički proizvodi koji se sastoje od preko 90 % ugljenika grafitne strukture, odavno imaju široku primenu, a njihovo korišćenje je postalo toliko uobičajeno da bi mnoge oblasti života postale nezamislive bez njih. Zamislimo samo život bez čelika, grafitne olovke, elektromotora, maziva ili baterija. Savremeni materijali na bazi ugljenika otvaraju još šire mogućnosti njihove primene; pomenimo samo elektroniku, nuklearnu, avio ili kosmičku industriju ili medicinu.

Staklasti karbon\*, relativno nov sintetički ugljenični materijal, od kada je prvi put sintetizovan<sup>1</sup> pa sve do danas, predmet je mnogobrojnih istraživanja. Zbog svojih izvanrednih osobina, u prvom redu hemijske inertnosti, a naročito nakon pojave rada *Zittela i Millera* <sup>2</sup>, postao je interesantan i kao elektroodni materijal. Dok su se u početku istraživanja prvenstveno odnosila na detaljno proučavanje proizvodnje i strukturnih fizičko-hemijskih karakteristika staklastog karbona, poslednjih godina težište naučnog rada je pomereno ka karakterizaciji površine u cilju ustanovljavanja osobina različitim postupcima proizvedenog, aktivisanog i/ili modifikovanog\*\* staklastog karbona. Ovo je od posebnog značaja ako se zna da je ovaj materijal zbog odsustva bilo kakve elektrohemijske reakcije između potencijala izdvajanja vodonika i potencijala izdvajanja kiseonika i mogućnosti relativno lakog

---

\* U dosadašnjoj domaćoj literaturi mnogo češće se koristi termin **staklasti ugljenik**. Termin **staklasti karbon** predložen je od Komisije za terminologiju Jugoslovenskog društva za ugljenične materijale, saglasno terminu **glass-like carbon** usvojenom od strane Međunarodnog komiteta za terminologiju, pa će biti korišćen i u ovom radu. Termini **glassy** (ili **vitreous**) **carbon** su komercijalni, doduše vrlo često i u naučnoj literaturi korišćeni izrazi.

\*\* pod **aktivacijom** se u ovom radu podrazumevaju različiti mehanički, hemijski i/ili elektrohemijski postupci kojima se poboljšavaju elektrohemijske osobine staklastog karbona (poliranje, hemijska oksidacija, anodna polarizacija i sl.), dok **modifikacija** predstavlja promenu osobina usled prisustva drugih materijala u strukturi ili na površini staklastog karbona (adsorpcija, depozicija, interkalacija, ugradnja tokom sinteze i sl.).

Termin **aktivacija** o ovom radu ne treba dovoditi u vezu sa pojmom **aktivni karbon**, koji (po deficiiji) predstavlja porozni karbonski materijal podvrgnut reakciji sa gasovima u cilju povećanja njegove poroznosti, odnosno njegovog sorpcionog kapaciteta.

postizanja skoro idealno glatke i reproduktivne površine, jedan od najpogodnijih za ispitivanje kinetike i mehanizma najrazličitijih elektrohemijskih reakcija.

S druge strane, staklasti karbon nalazi primenu i kao komercijalni elektroodni materijal u elektrolizi, elektroanalitičkoj hemiji ili elektrokatalizi. Aktivacija i/ili modifikacija staklastog karbonsa otvara još šire mogućnosti za njegovu primenu u ovoj oblasti.

Pokušaj da se elektroda od staklastog karbonsa koristi kao indikatorska elektroda, pokazao je da se njene elektrohemijske osobine menjaju ukoliko se duže vreme nalazi u kontaktu sa rastvorom  $\text{AgNO}_3$  ili  $\text{CuSO}_4$ . Pokazalo se da je to posledica spontanog izdvajanja metalnog srebra, odnosno bakra, na površini staklastog karbonsa. Ovaj slučajno otkriveni fenomen, koji smo nazvali modifikacija staklastog karbonsa u kontaktu sa metalnim katjonima, osnovni je predmet disertacije.

Karakterizacijom površine staklastog karbonsa i različitim postupcima aktivisanog staklastog karbonsa i nakon toga modifikovanog srebrom, izvršen je pokušaj da se prošire osnovna saznanja o mehanizmu modifikacije, da se uspostavi korelacija između stanja površine i količine izdvojenog srebra, odnosno brzine procesa, te da se ustanovi kakav je uticaj aktivacije na proces modifikacije. Kako se pokazalo da je ovaj uticaj značajan, naročito kada je u pitanju elektrohemijska aktivacija, deo rada se detaljnije bavi i ovim procesom.

Tokom istraživanja korišćene su različite metode karakterizacije, od elektrohemijskih, kao što su ciklična voltometrija i polarizaciona merenja, preko visokovakuumskih spektroskopija, Auger elektronska - AES i fotoelektronska spektroskopija X-zracima - XPS, do mikroskopskih, skanirajuća tunelska mikroskopija - STM i skanirajuća elektronska mikroskopija - SEM.

Drastične promene nekih osobina staklastog karbonsa modifikovanih i malim količinama srebra uputile su na ideju da se ispita da li je fenomen univerzalnije prirode. U tom cilju izvršena je i modifikacija bakrom za koju se pokazalo da nije tako izrazita kao kada je u pitanju srebro.

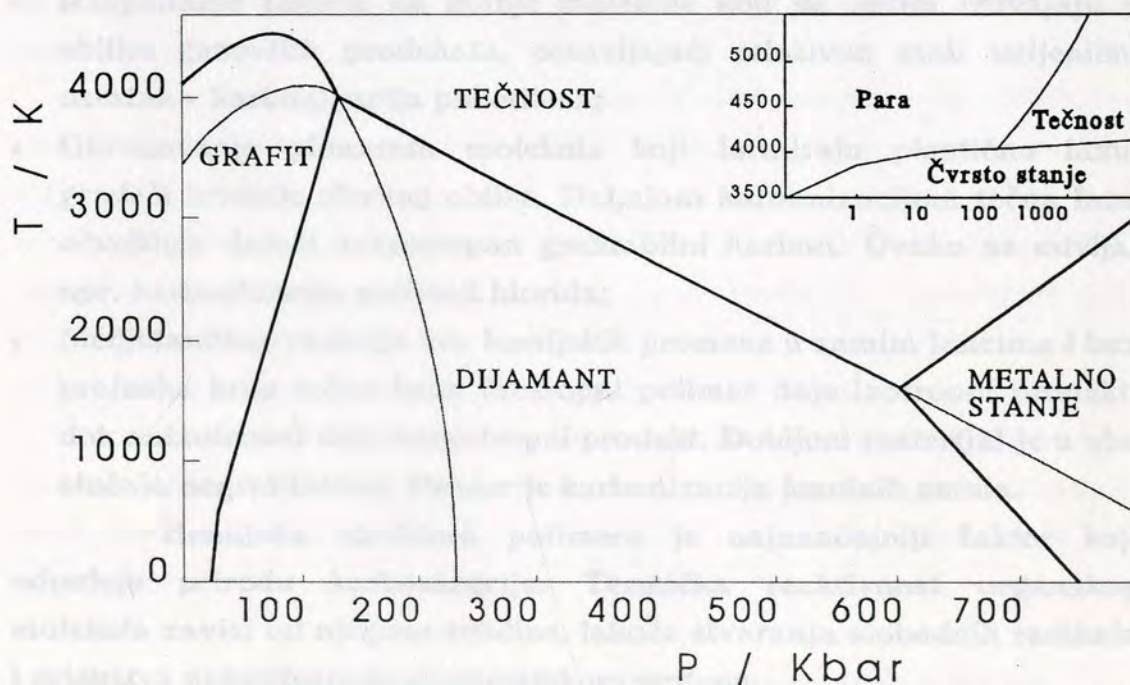
Pored ove, hemijske modifikacije, istražena je i mogućnost modifikacije dodavanjem malih količina srebra, odnosno bakra, u staklasti karbon u toku njegove karbonizacije. Na kraju, u disertaciji su pokazane i elektrokatalitičke osobine modifikovanog staklastog karbonsa na primeru reakcije oksidacije formaldehida, kao i neke mogućnosti njegove primene u elektroanalitičkoj hemiji.

## 2. TEORIJSKI DEO

### 2.1. DOBIJANJE STAKLASTOG KARBONA

#### 2.1.1. Vrste i dobijanje sintetičkih ugljeničnih materijala

Ugljenik sa u prirodi javlja u dve glavne alotropske modifikacije, kao grafit i kao dijamant. Fazni dijagram ugljenika prikazan je na Slici 2. 1. Pored pripodnih postoji i čitav niz različitih sintetičkih formi ugljenika, kao što su različite vrste grafita, karbona i ugljeva, dijamanti, i sl. Staklasti karbon\* spada u grupu polimernih karbona, koji se dobija karbonizacijom organskih polimera. Pored staklastog karbona ovoj grupi sintetičkih formi ugljenika, između ostalih, pripadaju i aktivni karbon i karbonska vlakna.



Slika 2. 1. Fazni dijagram ugljenika; okolina ravnoteže grafit - tečnost - para prikazana je u gornjem desnom uglu.

\* U literaturi se, pogotovo onoj starijeg datuma, često pojavljuju i termini **staklasti grafit** i **staklasti ugljenik**. Izraz grafit se ne može prihvatiti jer se sturuktura staklastog karbona znatno razlikuje od strukture grafita. Opređenjenje za izraz staklasti karbon umesto staklasti ugljenik objašnjeno je u Uvodu disertacije. U ovom radu će umesto izraza staklasti karbon biti korišćena i skraćenica **SK**.

Broj polimera koji se mogu karbonizovati je zaista ogroman, a osobine dobijenog staklastog karbona direktno zavise od vrste i čistoće polaznog polimera i korišćenog režima karbonizacije. S obzirom da osobine staklastog karbona određuju i njegovu praktičnu primenu, postupci karbonizacije se često drže u tajnosti ili su zaštićeni patentima<sup>3,4</sup>.

"Celulozni ugljenik"<sup>5</sup> je prva staklu slična, sintetizovana forma ugljenika i može se reći da predstavlja preteču svih staklastih ugljeničnih materijala. Dobija se specijalnim postupkom karbonizacije, polazeći od celuloze proizvedene centrifugiranjem vodene suspenzije. Pri tome dolazi do razaranja prvobitne vlaknaste strukture.

Polazeći od fenolnih smola, Yamada i Sato<sup>1</sup> su 1962. godine postupkom spore karbonizacije dobili formu ugljenika koju su nazvali **Glassy Carbon**. Ovaj naziv je postao zaštićeno ime japanske firme Tokai, a kasnije su i drugi proizvođači staklastog karbona uzimali komercijalne nazive čija jezička osnova u prevodu znači staklast. Pri zagrevanju polimera dolazi do reakcije između ugljeničnih lanaca, i u zavisnosti od tipa polimera moguće su sledeće međumolekulske reakcije:

- Raspadanje lanaca na manje molekule koji se zatim izdvajaju u obliku gasovitih produkata, ostavljajući relativno mali ugljenični ostatak - karbonizacija polietilena;
- Obrazovanje planarnih molekula koji formiraju plastičnu fazu, gradeći kristale sfernog oblika. Daljnjom karbonizacijom tečna faza očvršćuje dajući anizotropan grafitabilni karbon. Ovako se odvija, npr. karbonizacija polivinil hlorida;
- Medjulančane reakcije bez hemijskih promene u samim lancima i bez prolaska kroz tečnu fazu. Izotropni polimer daje izotropni produkt, dok anizotropni daje anizotropni produkt. Dobijeni materijal je u oba slučaja negrafitabilni. Primer je karbonizacija fenolnih smola.

Hemijska struktura polimera je najznačajniji faktor koji određuje prirodu karbonizacije. Termička reaktivnost organskog molekula zavisi od njegove veličine, lakoće stvaranja slobodnih radikala i prisustva supstituenata u aromatskom prstenu.

### 2. 1. 2. Postupak dobijanja staklastog karbona

Pregledom postupaka dobijanja staklastog karbona može se zaključiti da se oni međusobno dosta razlikuju, ali je u osnovi svih

karbonizacija pogodnog organskog polimera koja se vodi tako da se do finalnog proizvoda dođe bez stvaranja tečne faze. Varijacije u postupku karbonizacije polimera su mnogobrojne i odnose se na atmosferu u kojoj se proces odigrava, pritisak tokom karbonizacije i režim porasta temperature, uključujući i krajnju temperaturu do koje se karbonizacija vrši. Brzina procesa karbonizacije mora biti pažljivo kontrolisana, jer se u suprotnom dobija bezoblična masa koja je deformisana i ispucala usled nekontrolisanog izlaženja gasovitih produkata ili se dobijaju sitni komadići oštih ivica<sup>6</sup>. Ovako dobijeni materijal nije moguće nikakvim termičkim putem sinterovati ili pretopiti na temperaturama nižim od 3 300 K. Zbog toga postupak karbonizacije treba voditi vrlo sporo pa on traje relativno dugo, neki literaturni podaci navode i dva do četiri meseca<sup>7</sup>. Dobijeni proizvod je veoma teško mehanički oblikovati (samo dijamantskim alatima) pa se oblikovanje mora vršiti pre početka procesa karbonizacije, uzimajući u obzir skupljanje materijala tokom karbonizacije.

Hemijske reakcije koje se odvijaju tokom karbonizacije zavise od polaznog materijala, ali su najčešće veoma složene. Odigravaju se simultano te ih je zbog toga teško pratiti i proučavati. Objašnjenja koja su data još su daleko od potpunog naučnog saznanja celokupnog procesa.

Veliki broj objavljenih radova sadrži rezultate različitih istraživanja na proučavanju mehanizma i kinetike karbonizacije organskih polimera do staklastog karbona. Kao najčešće metode korišćene su analize sastava kondenzovanih i gasovitih produkata karbonizacije<sup>8-10</sup>, određivanje fizičkih i mehaničkih karakteristika produkata<sup>8,11,12</sup>, difrakcija X-zraka<sup>13,14</sup>, infracrvena spektroskopija<sup>8,15,16</sup>, merenje promena termičkih i električnih karakteristika<sup>8,17,18</sup> i sl.

U nastavku će biti opširnije prikazan postupak karbonizacije fenolnih smola korišćen u NI Vinča u Beogradu, kojim je proizveden staklasti karbon koji je korišćen i u toku rada na izradi ove disertacije.

### *2. 1. 2. 1. Dobijanje staklastog karbona karbonizacijom fenolnih smola<sup>8</sup>*

Kao polazni polimer korišćena je fenol-formaldehidna smola pod komercijalnim nazivom Rezogal - Galenika, Beograd. To je smola rezolnog tipa (odnos fenola i formaldehida je manji od jedan i bazno je katalizovana), znači viskozna tečnost, pa je za izradu uzoraka bilo ne-

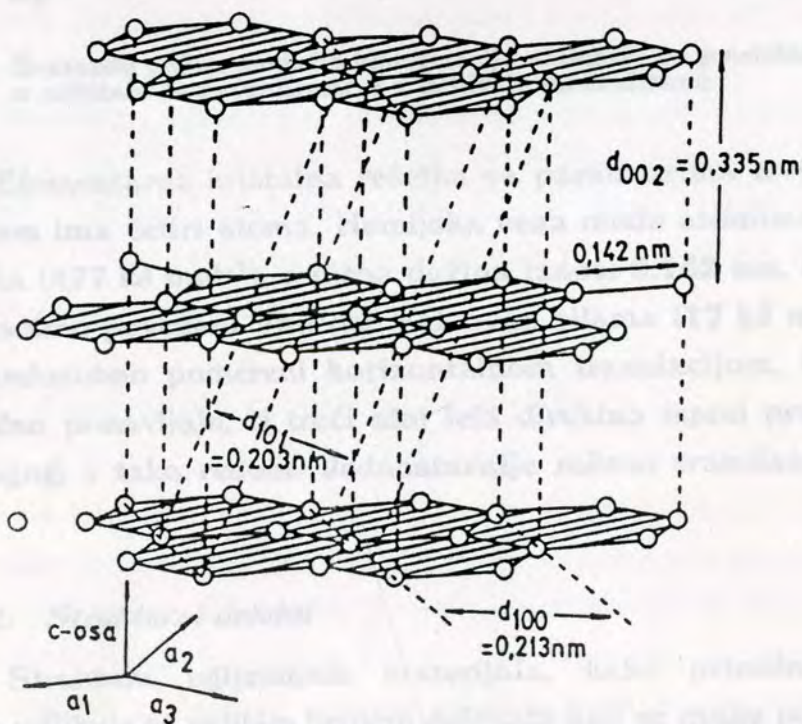
ophodno izraditi kalupe za izlivanje. Polimerizacija smole je vršena 20 časova na 368 K, čime proces nije bio doveden do kraja, pa je uzorke bilo moguće seći do željenog oblika. Nakon ovoga polimerizacija je dovođena do kraja dvadesetčetvoročasovnim zagrevanjem na 423 K.

Proces karbonizacije vršen je u peći Adamel Lhomargy u inertnoj atmosferi azota koji je kroz peć strujao brzinom od  $28.4 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Pre početka karbonizacije peć je evakuisana i ispirana azotom. Programerom temperature režim karbonizacije je održavan tako da je brzina zagrevanja, od sobne do temperature od 1273 K, iznosila  $20 \text{ K h}^{-1}$ . Ukupno vreme karbonizacije, znači, iznosilo je 49 časova.

## 2. 2. STRUKTURA STAKLASTOG KARBONA

### 2. 2. 1. Struktura grafita

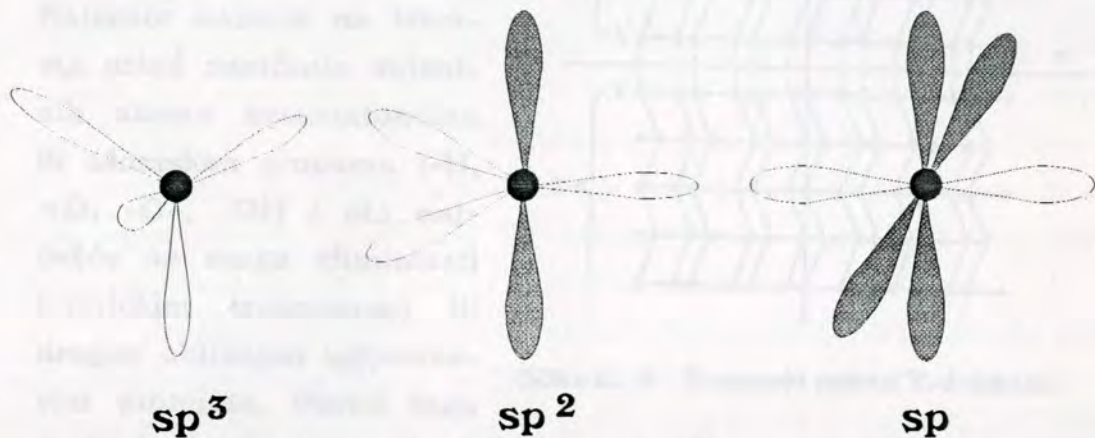
Jedna od prvih ispitivanih kristalografskih struktura je struktura grafita<sup>19</sup>. Njegova kristalna rešetka je izgradjena od paralelnih ravnih slojeva sastavljenih od šestočlanih prstenova ugljenikovih atoma, Slika 2. 2.



Slika 2. 2. Kristalna struktura idealnog grafita

Ugljenikovi atomi u jednom sloju ostvaruju medjusobne veze preko tri hibridizovane  $sp^2$  orbitale, nastale kombinovanjem jednog s i

dva p valentna elektrona, koje se preklapaju gradeći  $\sigma$ , dok četvrti valentni elektron u samostalnoj p orbitali gradi  $\pi$  vezu. Šematski prikaz mogućih hibridizacija ugljenikovih atoma prikazana je na Slici 2. 3. Velika pokretljivost  $\pi$  elektrona u sloju čini ih praktično delokalizovanim, pa govorimo o dvodimenzionalnom elektronskom gasu. Energetski nivoi delokalizovanih elektrona su vrlo bliski, tako da čine dve neprekidne (provodna i valentna) trake. Po modelu dvodimenzionalnog elektronskog gasa<sup>20</sup> trake se dodiruju i slabo preklapaju, a položaj Fermijevega nivoa je na mestu dodira.



Slika 2. 3. Šematski prikaz mogućih hibridizacija atomskih s i p orbitala ugljenika:  $\sigma$  orbitale su nešrafirane a  $\pi$  orbitale su šrafirane

Elementarna kristalna rešetka sa parametrima  $a=0.246$  nm i  $c=0.671$  nm ima četiri atoma. Hemijska veza među atomima u sloju je veoma jaka ( $477$  kJ mol<sup>-1</sup>), a njena dužina iznosi  $0.142$  nm, dok su slojevi međusobno povezani Van der Valsovim silama ( $17$  kJ mol<sup>-1</sup>). Slojevi su međusobno pomereni horizontalnom translacijom, tako da se naizmenično ponavljaju, tj treći sloj leži direktno ispod prvog, četvrti ispod drugog, i tako redom. Jednostavnije rečeno translacija je *abab* oblika.

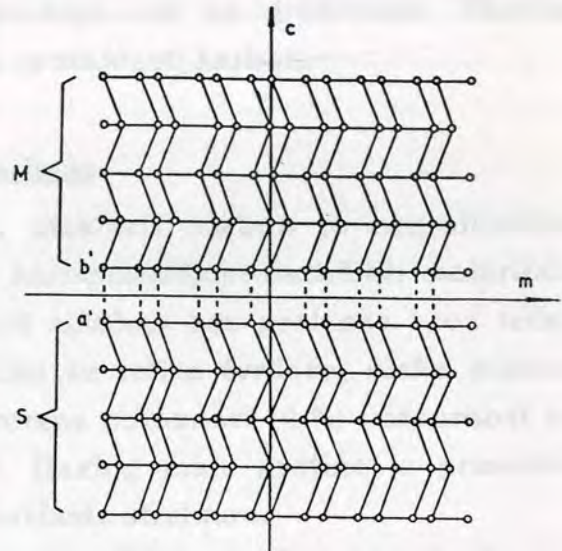
### 2. 2. 1. 1. Strukturni defekti

Struktura ugljeničnih materijala, kako prirodnih, tako i veštačkih odlikuje se velikim brojem defekata koji se mogu podeliti u dve grupe: defekti pakovanja usled neuredjenosti slojeva i defekti u vezama ugljenikovih atoma u sloju. Ovde će samo ukratko biti opisane obe vrste defekata:



1. Defekti pakovanja se javljaju kada su dva sloja ili grupe slojeva međusobno zarotirana oko ose normalne na sloj, ili translatorno pomerene jedna u odnosu na drugu. Ovaj defekt se naziva i T-defekt, Slika 2. 4. Rastojanje između dva neorijentisana sloja je veće od standardnog;

2. Defekti u vezama ugljenikovih atoma nastaju kada atomi u sloju nisu vezani isključivo sa drugim atomima iz šestočlanog prstena. Najčešće nastaju na ivicama usled zasićenja valentnih atoma heteroatomima ili atomskim grupama (-H, =O, -O-, -OH i sl.; najčešće se mogu eliminisati termičkim tretmanom) ili drugim obližnjim ugljenikovim atomima. Pored toga



Slika 2. 4. Šematski prikaz T-defekata

može doći i do stvaranja defekata usled formiranja  $sp^3$  umesto  $sp^2$  veza između ugljenikovih atoma.

3. Turbostratička struktura predstavlja poseban oblik defekta pakovanja koji se mogu opisati pojavom idealnih, međusobno paralelnih slojeva grafitne strukture, ali bez ikakve međusobne uredjenosti. U graničnom slučaju, moglo bi se reći da je u pitanju T-defekt između svaka dva sloja.

### 2. 2. 1. 2. Klasifikacija ugljeničnih materijala

Karbonski materijali obuhvataju sve prirodne i sintetičke materijale sa odnosom ugljenika i vodonika  $C : H \geq 10 : 1$ . Ovaj odnos, međunarodno prihvaćen<sup>21</sup>, usvojen je da bi se postavila granica između ugljeničnih materijala i specifičnih aromatskih molekula. On je dovoljno velik da isključi jedinjenja kao što su kondenzovani aromatični ugljovodonici, ugljevi pa čak i antracit, koji takođe imaju visok sadržaj ugljenika.

Karbonski materijali obuhvataju grafitne, sa skoro idealnom grafitnom strukturom, i karbonske materijale u užem smislu, sa defektnom grafitnom strukturom. Prema sposobnosti da grafitizuju, ovi poslednji se dele na grafitabilne (meke) i negrafitabilne (tvrde) karbone.

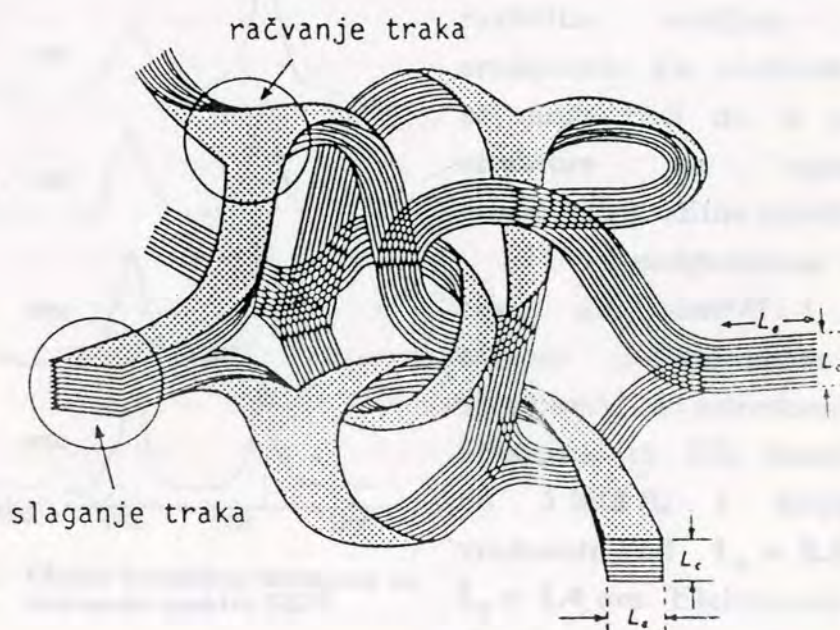
Meki pri karbonizaciji prolaze kroz tečnu fazu<sup>22</sup>, a ukoliko se termički tretiraju iznad 2600 K preuređuju se u stabilnu grafitnu strukturu<sup>23</sup>.

Negrafitabilni karboni imaju veoma jake poprečne veze između slojeva koje se ostvaruju  $sp^3$  hibridizovanim atomima ugljenika ili heteroatomima. Da bi se ove veze prekinule neophodna je energija jednaka energiji sublimacije, pa iz tog razloga oni ne grafitizuju. Tipičan predstavnik negrafitabilnih karbona je staklasti karbon.

### 2. 2. 2. Struktura staklastog karbona

Kao što je već rečeno, staklasti karbon je negrafitabilni karbonski materijal koji se dobija karbonizacijom različitih materijala (celuloza, fenolne smole, polifurfuril alkohol) bez prolaska kroz tečnu fazu. Njegove osnovne karakteristike su velika tvrdoća, niska gustina (60 % teorijske), izuzetno mala otvorena poroznost (4 %) i otpornost na visoke temperature (do 3 300 K). Razlog male gustine je prisustvo mikropora prečnika oko 1 nm<sup>24</sup> i staklaste strukture.

*Jenkins*<sup>6</sup> smatra da je struktura SK sastavljena od mreže uvijenih ugljeničnih slojeva u obliku traka. Veoma uprošćen model te strukture je predstavljen na Slici 2. 5. Veličine  $L_a$  i  $L_c$  obeležene na slici predstavljaju oblasti se periodičnom uređenošću u pravcu a odnosno c ose, i mogu se definisati kao veličine kristalita u odgovarajućim pravcima. Strukturna stabilnost je posledica uvijenosti kristalita, što sprečava rast i rekristalizaciju kristala bez potpunog preuređivanja strukture.

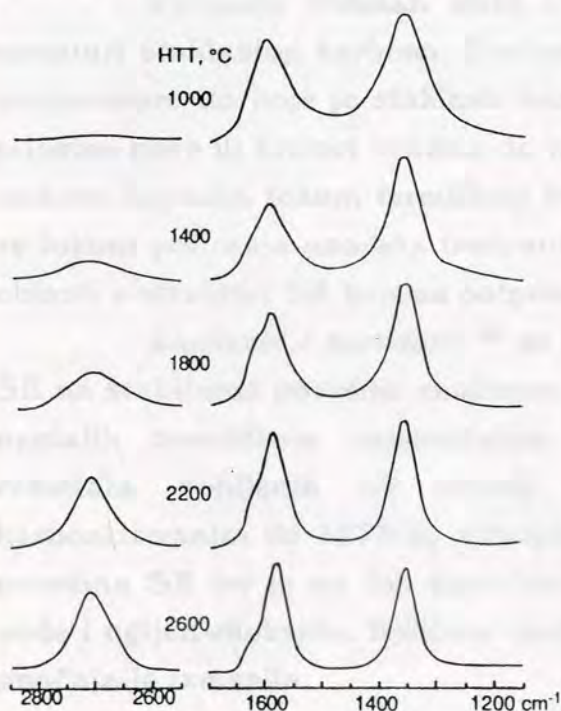


Slika 2. 5. Trodimenzionalni model strukture staklastog karbona<sup>25</sup>



Pore prisutne u strukturi sprečavaju kontakt između susednih kristalita i time onemogućuju njihov međusobni kontakt neophodan za preuredjivanje, a istovremeno otežavaju i usporavaju kristalni rast i grafitizaciju.

Mali stepen uređenosti SK otežava njegovu strukturnu analizu. Jedno od osnovnih pitanja strukture SK je da li je on u osnovi dvodimenzionalan kao grafit, ili trodimenzionalan kao staklo i da li osim trigonalnih  $sp^2$  hibridizovanih atoma ugljenika postoje i tetraedarski,  $sp^3$  hibridizovani atomi. Merenjem specifične toplote staklastog karbona termički tretiranog do  $3\ 273\ K$  dobijena je, pri niskim temperaturama, kvadratna zavisnost od apsolutne temperature<sup>6</sup>, što je karakteristika slojevitih ugljenikovih atoma. Ovakvi rezultati upućuju na prisustvo isključivo dvodimenzionalnih slojeva, mada to ne isključuje mogućnost da su kod SK nakon karbonizacije do  $1\ 273\ K$  prisutni i tetraedarski  $sp^3$  hibridizovani atomi koji obrazuju rešetku sličnu dijamantu, a da tek termičkim tretmanom na višim temperaturama prelaze u grafitnu strukturu. Ovo tim pre što visoka tvrdoća i nemogućnost grafitizacije staklastog karbona takođe upućuju na prisustvo  $sp^3$  hibridizovanih atoma ugljenika u strukturi. Aromatski trakasti molekuli prožimaju celokupnu strukturu staklastog karbona i ne postoje nikakvi završetci, što objašnjava hemijsku inertnost SK.



Slika 2. 6. Efekat termičkog tretmana na ramanske spektre SK<sup>26</sup>.

Sve ovo ukazuje na grafitnu strukturu staklastog karbona, pri čemu je osnovna razlika u strukturi grafita i SK, različita veličina domena uređenosti. Za staklasti karbon se može reći da je polimerne strukture sa ograničenim domenima grafitne strukture.

Rendgenskom difrakcionom analizom<sup>6,25</sup> i transmissionom elektronskom mikroskopijom<sup>8</sup> su određene veličine kristalita za SK (karbonizovan do  $1\ 273\ K$ ) i dobijene su vrednosti od  $L_a = 2.9\ nm$  i  $L_c = 1.4\ nm$ . Elektronska mikroskopija velike moći razlaganja,

pri dovoljno velikom uvećanju i visokoj rezoluciji je direktno pokazala

slojevitu strukturu staklastog karbona<sup>6</sup>. Ustanovljeno je da se SK sastoji iz mreže mikrovlakana koja sačinjava nekoliko slojeva aromatskih trakastih molekula. Trodimenzionalna mreža koju ovakva vlakna formiraju sadrži mikropore veličine **5 - 10 nm** (Slika 2. 5.).

Naknadni termički tretman staklastog karbona uslovljava mnoge njegove osobine. To je i razlog zbog kojeg se za sve komercijalne vrste staklastog karbona navodi i temperatura do koje je on tretiran. Ukoliko se prihvati da je za potpunu karbonizaciju dovoljna temperatura od **1273 K**, svako podvrgavanje višoj temperaturi može se definisati kao termički tretman, bilo da je ono izvršeno u nastavku karbonizacije, bilo u naknadnom postupku. Uticaj temperature se možda najočiglednije može uočiti na ramanskim spektrima SK tretiranog na različitim temperaturama<sup>26</sup>, Slika 2. 6. Očigledno je da se sa porastom temperature povećava i intenzitet trake na **2730 cm<sup>-1</sup>**, dok je uticaj na oblik i intenzitet ostalih traka manji. Kakve su stvarne strukturne promene u pitanju nije još uvek sasvim razjašnjeno, ali *Laspade i saradnici*<sup>26</sup> i *Mc Creery*<sup>27</sup> smatraju da je u pitanju lokalna grafitizacija, čime se uvećavaju vrednosti  $L_a$  i  $L_c$ . U svakom slučaju, može se reći da termički tretman staklastog karbona povećava uređenost njegove strukture.

Termički tretman utiče i na vrstu i broj mikrodefekata u strukturi staklastog karbona. Zavisno od brzine karbonizacije i krajnje temperature do koje je staklasti karbon tretiran, u strukturi mogu biti prisutne pore ili krateri veličine do nekoliko  $\mu\text{m}$ , što je posledica gasnih mehura nastalih tokom termičkog tretmana. Isto tako primećeno je da se tokom poliranja uzoraka tretiranih na višim temperaturama, javljaju oblasti u strukturi SK koje su potpuno grafitizovane<sup>27</sup>.

*Laušević i saradnici*<sup>28</sup> su ispitivali uticaj termičkog tretmana SK na stabilnost površine analizom gasnih produkata ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  i  $\text{CO}_2$ ) nastalih termičkom razgradnjom površinskih oksida. Poređenjem rezultata dobijenih za uzorak tretiran na **2273 K** sa onim karbonizovanim do **1273 K**, ustanovili su da termički tretiran stabilije površinu SK jer je na tim uzorcima registrovana smanjena desorpcija vode i ugljen-dioksida. Količina desorbovanog ugljen-monoksida se nije značajnije izmenila.

### 2.3. OSOBINE I PRIMENA STAKLASTOG KARBONA

Primena staklastog karbona je u najvećoj meri određena njegovim specifičnim osobinama. Već su pomenuti njegova izrazita hemijska inertnost, visoka tvrdoća i termička otpornost. Njegova skoro metalna provodljivost, nepropustljivost za gasove i tečnosti, otpornost na temperaturne šokove i mogućnost izrade veoma glatkih površina omogućili su da, naročito u poslednje vreme, nalazi sve širu primenu. U Tabeli 2. 1. prikazane su osnovne fizičko-hemijske osobine staklastog karbona.

Tabela 2. 1.: Neke osobine staklastog karbona<sup>29</sup>

OSOBI NA	SK termički tretiran do	
	1573 K	3273 K
gustina, g cm <sup>-3</sup>	1.46 - 1.50	1.43 - 1.48
tvrdoća, mos	4 - 5	-
zatezna čvrstoća, kg cm <sup>-2</sup>	500 - 1000	-
električna otpornost, 10 <sup>-4</sup> Ω cm	35 - 50	30 - 35
propustljivost za gasove, cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>	10 <sup>-11</sup> - 10 <sup>-12</sup>	10 <sup>-9</sup>
termička provodljivost, kcal m <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	3 - 4	13 - 15
koeficijent termičkog širenja, 10 <sup>-6</sup> K	1.8 - 2.2	-
sadržaj pepela, %	0.1	0.05
maksimalna veličina pora, nm	100	100

Jedna od prvih širih primena SK je za epitaksijalni rast kristala silicijuma za izradu integralnih kola. Visoka čistoća i mala efektivna površina, neophodni za ovu primenu, postižu se relativno lako. Firma Tokai proizvodi ovakav staklasti karbon u obliku diskova prečnika 30 - 40 cm.

Izrada specijalnih posuda od staklastog karbona je sledeća oblast u kojoj se on široko primenjuje. To su tiglovi za topljenje i dobijanje veoma reaktivnih supstanci (CaF<sub>2</sub>, LaF<sub>3</sub>, GaP i sl.) u inertnoj atmosferi. Tako na primer posude za dobijanje ZnS moraju da izdrže temperaturu od 1 773 K i pritiske do 50 bara, pri čemu se SK ne oštećuje niti zagađuje.

Staklasti karbon se sve češće koristi i za:

- Elektrode za spektroskopske analize, zbog dugog veka trajanja i postizanja spektrohemijske čistoće;
- Grejače, kontakte između grejača i grejne površine, za kontaktne četkice na potenciometrima i sličnim električnim uređajima, zbog male električne otpornosti, glatke površine, otpornosti na habanje i koroziju;

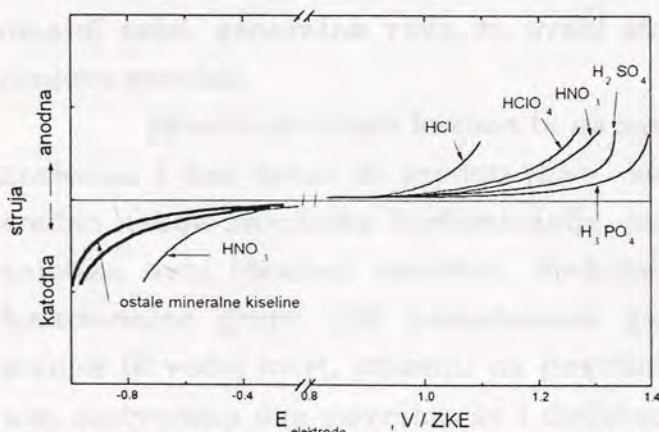
- Delove jonske optike koji rade pod visokim vakuumom jer zbog veoma glatke površine može da bez probijanja izdrži i veoma visoke napone, do  $6 \cdot 10^6$  V i zbog toga što ne apsorbuje gasove, što je veoma značajno u vakuumskim tehnikama;
- Vođice u industriji sintetičkih i staklenih vlakana zbog svoje istovremene otpornosti na habanje i mogućnosti da odvodi statički elektricitet;

Posebno interesantna oblast primene staklastog karbona je medicina<sup>30,31</sup>. Od njega se izrađuju delovi kostiju, korena zuba i srčanih zalistaka. Zbog hemijske inertnosti, pri unošenju u organizam ne izaziva imunološke reakcije pa okolno tkivo brzo i lako srasta. S druge strane veoma glatka površina omogućava nesmetan protok krvi pored ugrađenog dela.

Treba napomenuti i, sa stanovišta ovog rada najznačajniju, primenu staklastog karbona u elektrohemiji i elektroanalitičkoj hemiji. Zbog svojih izuzetnih osobina, staklasti karbon iz ove oblasti sve više potiskuje grafit kao tradicionalni elektrodni materijal. Uspešno se koristi u elektrolizi, hemijskim izvorima struje, analitičkoj hemiji, a poslednjih godina sve je češća njegova primena i u elektrokatalizi. Više reči o staklastom karbonu kao elektrodnom materijalu biće u sledećim poglavljima.

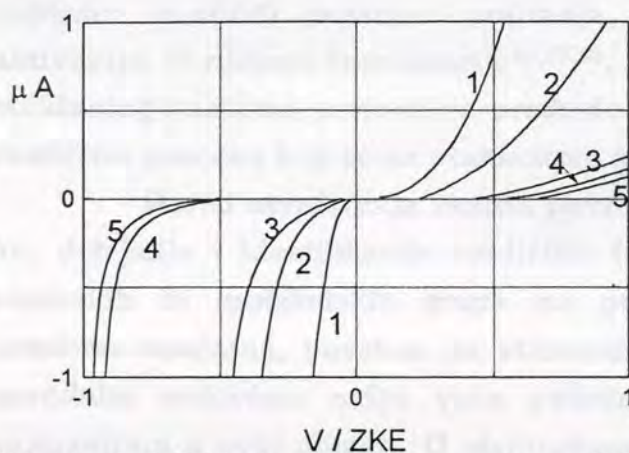
Na kraju napomenimo da relativno skupa sirovina za izradu, komplikovanost i složenost postupka, koji takođe utiču na cenu, teška mehanička obrada i krtost štaklastog karbona predstavljaju izvesne ograničavajuće faktore za njegovu još širu primenu.

## 2. 4. STAKLASTI KARBON KAO ELEKTRODNI MATERIJAL



Slika 2. 7. "Elektrohemijski prozor" staklastog karbona<sup>2</sup>.

Elektrode od staklastog karbona prvi put su u elektrohemiji upotrebili *Zittel i Miller*<sup>2</sup> koji su pokazali da je oblast potencijala u kojoj se one mogu koristiti, "elektrohemijski prozor", veoma široka. U anodnoj oblasti staklasti karbon se može porediti sa plati-



Slika 2. 8. "Elektrohemijski prozor" različitih ugljeničnih materijala: 1. impregnirani grafit, 2. impregnirani karbon, 3. ugljenična pasta, 4. pirolitički grafit, 5. staklasti karbon<sup>32</sup>.

litički grafit ili elektrode od ugljenične paste, staklasti karbon ima najširi "elektrohemijski prozor"<sup>32</sup>, Slika 2. 8. U narednim redovima biće dat kratak prikaz najvažnijih elektrohemijskih osobina, u prvom redu onih vezanih za površinsku karakterizaciju, a koji su od značaja za ovaj rad.

#### 2. 4. 1. Površinska karakterizacija staklastog karbona

Površinske osobine staklastog karbona u najvećoj meri određuju njegovu primenu, naročito kao elektrodnog materijala. One zavise od vrste polaznog materijala od kojeg je SK proizveden, od brzine i krajnje temperature karbonizacije i eventualnog naknadnog tretmana. S obzirom na to, literaturni podaci o površinskim karakteristikama se ne retko međusobno razlikuju, zavisno od vrste SK koji je ispitivan. Ipak, moguće je izdvojiti neke od osobina koje u većoj ili manjoj meri, generalno važe za svaki staklasti karbon, bez obzira na njegovo poreklo.

Idealni staklasti karbon bi na svojoj površini imao sve valence zasićene, i kao takav bi predstavljao idealnu čvrstu elektrodu. Neposredno nakon završetka karbonizacije, površina staklastog ugljenika je najbliža ovoj idealnoj površini. Međutim, strukturni defekti, različite funkcionalne grupe i/ili adsorbovani gasovi iz vazduha su uvek, u manjoj ili većoj meri, prisutni na površini staklastog karbona. U vodenim rastvorima ova površina se i dodatno menja formiranjem različitih oksida<sup>35-36</sup>. Ovakva površina je nereproduktivna, pa se u literaturi navode različiti tretmani površine SK pre njegove upotrebe. U pitanju su

nom, dok ga je za razliku od nje, moguće koristiti i u katodnoj oblasti, čak i u kiselim rastvorima. Na širinu "prozora" u izvesnoj meri utiče sastav rastvora u kojem se elektroda koristi, što je prikazano na Slici 2. 7. U poređenju sa drugim ugljeničnim materijalima, kao što su impregnirani grafit, impregnirani karbon, pirolitički grafit ili elektrode od ugljenične paste, staklasti karbon ima najširi "elektrohemijski prozor"<sup>32</sup>, Slika 2. 8. U narednim redovima biće dat kratak prikaz najvažnijih elektrohemijskih osobina, u prvom redu onih vezanih za površinsku karakterizaciju, a koji su od značaja za ovaj rad.

najčešće različiti postupci poliranja, hemijske ili elektrohemijske aktivacije, ili njihove kombinacije<sup>33,37,38</sup>. Karakterizacija takvih površina staklastog karbona, osnovni je preduslov za razumevanje i objašnjenje različitih procesa koji se na staklastom karbonu odvijaju.

Pored utvrđivanja raznih površinskih fizičko-hemijskih osobina, detekcija i identifikacija različitih funkcionalnih grupa i/ili drugih atomskih ili molekulskih grupa na površini staklastog karbona je posebno značajna, posebno sa stanovišta ovog rada. Zbog toga će u narednim redovima nešto veća pažnja biti posvećena dosadašnjim saznanjima u ovoj oblasti. O elektrohemijskoj karakterizaciji površine, takođe od značaja za ovaj rad, više reči biće u sledećem delu rada.

Brojni su pokušaji karakterizacije funkcionalnih grupa na površini staklastog karbona<sup>33, 36,39-43</sup>, a najčešće korišćene metode su: fotoelektronska spektroskopija X-zracima (**X-ray photoelectron spectroscopy - XPS**), Auger (Ože) elektronska spektroskopija (**AES**), skanirajuća elektronska mikroskopija - **SEM**, masena spektrometrija sekundarnih jona (**secondary-ion mass spectrometry - SIMS**) i poslednjih godina skanirajuća tunelska mikroskopija - **STM**.

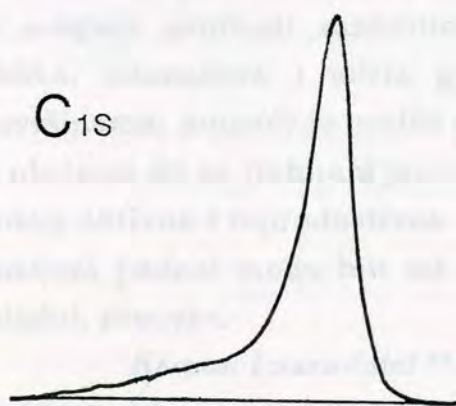
AES i XPS podaci ukazuju da je na površini SK uvek prisutna određena količina kiseonika, a često i drugih hemijskih elemenata (azot, kalcijum, silicijum i sl.)<sup>33,36,41</sup>. Prisustvo kiseonika može biti posledica adsorpcije iz vazduha ili stvaranja funkcionalnih grupa na površini SK. Ostali elementi najčešće su nečistoće prisutne u samom staklastom karbonu, ili posledica različitog tretiranja površine SK u cilju dobijanja reproduktivne površine ili njegove aktivacije.

Odnos sadržaja kiseonika i ugljenika, O/C, osnovni je pokazatelj stanja površine. Mehaničkim rapavljenjem, a zatim poliranjem<sup>33,44</sup> na površini staklastog karbona nastaju različiti radikali kao posledica kidanja veza između ugljenikovih atoma. Ovi radikali su veoma reaktivni prema kiseoniku i vodi, što vodi formiranju različitih funkcionalnih grupa, kao što su, na primer, karboksilna<sup>46,46</sup>, hinonska/hidrohinska<sup>47,48</sup>, fenolna<sup>49</sup>, peroksidna, aldehidna ili etarska<sup>50</sup>. To se odražava na povećanje O/C odnosa u poređenju sa netretiranom površinom. Ukoliko se površina SK aktivira (hemijski i/ili elektrohemijski, termički i sl.) sa ili bez prethodnog poliranja, O/C odnos će biti još veći, ukazujući da se površina staklastog karbona oksiduje. U Tabeli 2. 2. prikazana je promena O/C odnosa u zavisnosti od tretmana površine staklastog karbona.



**Tabela 2.2.** Odnos sadržaja kiseonika i ugljenika na različito tretiranim površinama staklastog karbona, dobijeni XP spektroskopijom (\*Soksletova ekstrakcija toluolom, 5 časova)

postupak poliranja	naknadni tretman	O/C	literatura
fini brusni papir 1.0, 0.3, 0.05 $\mu\text{m}$ alumina	netretiran	0.140	51
	voda	0.233	
	kiseonik	0.333	
5.0, 0.3, 0.05 $\mu\text{m}$ alumina	zagrevanje	0.110	35
	ekstrakcija toluolom*	0.088	
0000 - brusni papir 0.3, 0.05 $\mu\text{m}$ alumina	netretiran	0.084	39
	anodizacija	0.220	
	katodizacija	0.120	
300, 600 - SiC brusni papir 000 brusni papir 1 $\mu\text{m}$ alumina	netretiran	0.18	40
	oksidacija	0.49	
	1 $\mu\text{m}$ dijamantska pasta	oksidacija i redukcija	
600 - SiC brusni papir 1.0, 0.3, 0.05 alumina	poliranje, deaktivacija	0.23	42
	poliranje, deaktivacija, zagrevanje	0.05	
	netretiran	0.23	
420, 600 - SiC brusni papir 1.0, 0.05 $\mu\text{m}$ alumina	anodizacija	0.40	52
	netretiran	0.23	
240, 400, 600 - SiC brusni papir 6.0, 1.0, 0.25 $\mu\text{m}$ dijamantska pasta 0.3, 0.05 $\mu\text{m}$ alumina	potpuno poliran	0.17	41
	delimično poliran	0.12	



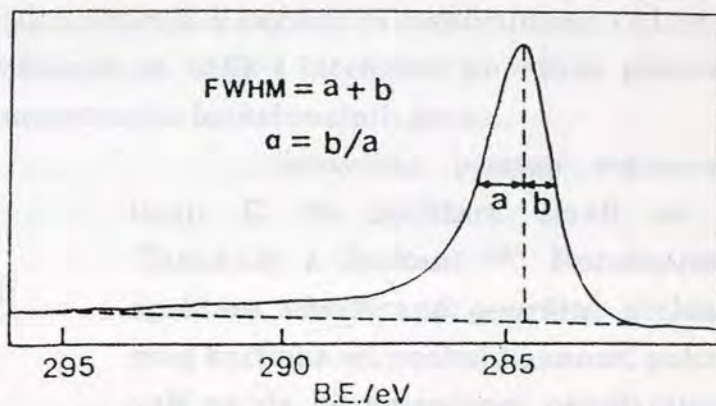
**Slika 2. 9.** XP C 1s spektar visoke rezolucije.

oksidisanih površina na asimetričnom delu spektra uočena je pojava "ramena", koje se pripisuje formiranju različitih funkcionalnih grupa bogatih kiseonikom<sup>36,43,53</sup>.

Mera asimetrije C 1s spektra može se izraziti koeficijentom asimetrije,  $\alpha$ , **Slika 2. 10.**, koji se definiše na sledeći način: ukoliko se na baznu liniju spektra povuče normala koja prolazi kroz maksimum pika, a na visini koja odgovara polovini maksimuma povuče paralela sa baznom linijom, rastojanja izmedju normale i linija spektra mogu se

Izgled C 1s XP spektra visoke rezolucije, koji je na staklastom karbonu uvek asimetričan, sa "repom" ka višim energijama veze (**Slika 2. 9.**), ukazuje da je ugljenik na površini, sem u grafitnom (energija veze  $284.6 \pm 0.2$  eV), prisutan i u oblicima drugih energetske stanja. Različito tretirane površine staklastog karbona pokazuju i različite oblike C 1s spektra. Kod visokopoliranih i/ili

označiti sa  $a$  i  $b$ . Odnos  $b/a$  predstavlja koeficijent asimetrije, a veličina  $a + b$  je širina na poluvisini spektra (full width at half maximum - **FWHM**), i predstavlja parametar oblika spektra. Ove dve



Slika 2.10. Definicija parametara XP C 1s spektra

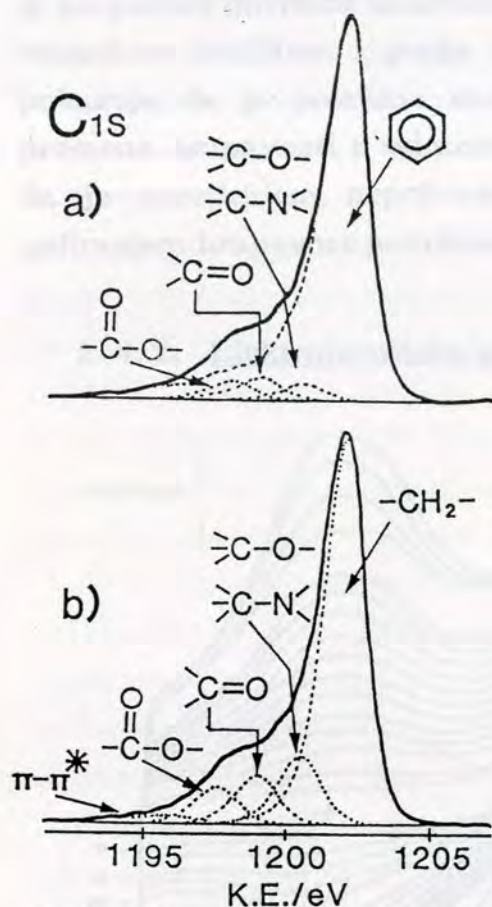
veliĉine na relativno jednostavan naĉin mogu da opišu stanje površine. Ukoliko je spektar uži i simetriĉniji, u pitanju je ureĉenija i grafitu sliĉnija struktura<sup>53</sup>. Ukoliko je površina oksidisana ili su na njoj prisutne razliĉite funkcionalne grupe, asimetrija i širina na poluvisini raste. Tako je pomoću parametara  $\alpha$  i **FWHM** moguće brzo i lako odrediti stepen karbonizacije, odnosno oksidisanosti površine.

Analizom i razlaganjem spektara ugljenika visoke rezolucije moguće je ovu asimetriĉnost pripisati odreĉenim funkcionalnim grupama. Razliĉiti autori, manje ili više uspešno, asimetriĉni C 1s spektar razlažu u model sa tri, ĉetiri, pa i više pikova. Dobijene pikove je moguće pripisati razliĉitim funkcionalnim grupama, a praćenjem oblika, intenziteta i udela pojedinih pikova na razliĉito tretiranim površinama, moguće je pratiti promene do kojih dolazi tokom tretiranja. S obzirom da se tretmani površine najĉešće preduzimaju sa ciljem da se dobije aktivna i reproduktivna površina za elektrohemijska istraŹivanja, dobijeni podaci mogu biti od velike pomoći u razumevanju elektrohemijskih procesa.

*Kamau i saradnici*<sup>41</sup> su C 1s spektar visokopolirane površine staklastog karbona dekonvoluirali u model sa tri pika koje su pripisali grafitnoj, fenolnoj i karboksilnoj grupi. Pokazano je da je površinski sloj ovako visokopoliranog SK, debljine 20-30 nm, bogatiji kiseonikom u poreĉenju sa masom ili nepoliranim uzorkom. Najveći deo tog kiseonika pripisan je fenolnoj grupi.

*Nakayama i saradnici*<sup>55</sup> i *Sundberg*<sup>45</sup> i saradnici nalaze da se dekonvolucijom u model sa ĉetiri pika bolje karakteriše stanje površine SK, Slika 2. 11. Pri tome oni dobijene pikove pripisuju grafitnom obliku ugljenika ( $284.4 \pm 0.2$  eV), karboksilnoj, alkoholnoj ili etarskoj ( $285.8 \pm 0.2$  eV), karbonilnoj ili hinon/hidrohinon grupi ( $287.1 \pm 0.2$  eV) i karboksilnoj ili estarskoj ( $288.7 \pm 0.2$  eV) grupi. Razliĉiti tretmani SK

(poliranje, anodizacija ili katodizacija u različitim elektrolitima i sl.) se, ponekad i drastično, odražavaju na oblik i intenzitet pojedinih pikova, odnosno na površinsku koncentraciju funkcionalnih grupa.



Slika 2.11. Dekonvoluirani XP C 1s spektar: a) model zasnovan na grafitnoj strukturi staklastog karbonsa; b) model zasnovan na alifatičkoj strukturi staklastog karbonsa.

poliranih uzoraka povećavaju se signali koji odgovaraju funkcionalnim grupama bogatijim kiseonikom.

Skanišujućom elektronskom mikroskopijom - SEM, Kazez i saradnici<sup>55</sup> su ustanovili da se poliranjem SK na površini formira tanak sloj sastavljen od finih mikročestica ugljenika, kao posledica delovanja alumine ili drugih abrazivnih sredstava.

Wang i saradnici<sup>37</sup> su skanišujućom tunelskom mikroskopijom ispitivali površine netretiranog i aktivisanog staklastog karbonsa. Aktivacija je izvršena na dva načina:

1. anodna polarizacija na +2 V u trajanju od 3 min., i naknadna katodna polarizacija na -1 V u trajanju od 1 min. - dc tretman;

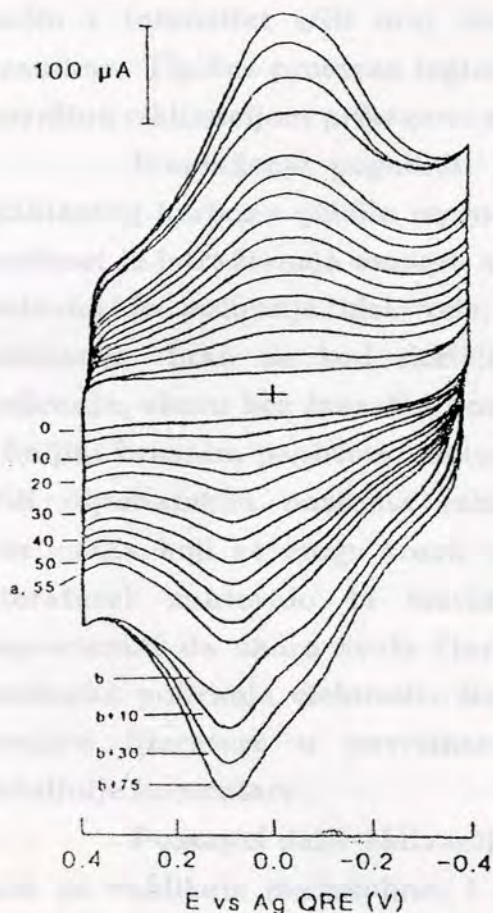
Istovetan pristup dekonvoluciji C 1s spektara imali su i Tagahaki i Ishitani<sup>54</sup>. Poređenjem spektara oksidisanе površine staklastog karbonsa sa neoksidisanom, pokazali su da se umerenom oksidacijom na površini formiraju uglavnom funkcionalne grupe sa nižom energijom veze, fenolna ili hidroksilna (oko 73 %), dok je sadržaj karboksilne (17%) i karbonilne (10%) manji. Ukoliko je oksidacija intenzivnija, uglavnom se formiraju funkcionalne grupe viših energija veze, karbonilna (54 %), karboksilna (22%) dok je sadržaj fenolne (24%) niži.

Masena spektrometrija sekundarnim jonima - SIMS za netretirane uzorke SK pokazuje veće signale za masene brojeve 28 i 29, koji odgovaraju funkcionalnim grupama sa visokim sadržajem ugljenika (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CO), nego za polirane uzorke SK<sup>33</sup>. Suprotno tome, kod

## 2. tretman pulsirajućim naponom između +2 i -1 V sa frekvencijom od 1 Hz u trajanju od 10 min. - ac tretman.

Topografija površine i vertikalni poprečni presezi pokazuju da je hrapavost površine aktivisane dc tretmanom velika, sa maksimalnom visinskom razlikom i preko 40 nm. Za razliku od toga ac tretman pokazuje da je površina mnogo glađa, tj. da praktično ne postoji promena hrapavosti u odnosu na poliranu površinu. Treba napomenuti da je poređenjem nepolirane i polirane površine utvrđeno da se poliranjem hrapavost površine smanjuje.

### 2. 4. 2. Elektrohemijska karakterizacija staklastog karbona



Slika 2.12. Ciklični voltamogrami elektrode od SK u 0.1 M  $H_2SO_4$ ; brzina promene potencijala  $200 \text{ mV s}^{-1}$ , osim između voltamograma a i b ( $E = 0.0 \text{ V}$  u trajanju od 3.5 časova); brojevi uz krive označavaju vreme nakon kojih su snimljeni voltamogrami. Ag QRE - kvazi reverzibilna srebrna elektroda<sup>66</sup>.

Kao što je već napomenuto, staklasti karbon se kao elektrodni materijal koristi uz prethodno poliranje u cilju dobijanja reproduktivne površine. Ovakvim postupkom na površini se formiraju različite funkcionalne grupe, a u zavisnosti od prirode staklastog karbona i postupka poliranja one mogu biti različite po vrsti, broju i količini. Različitim postupcima aktivacije, u prvom redu hemijskom i elektrohemijskom oksidacijom, broj funkcionalnih grupa na staklastom karbonu se povećava. Prisustvo funkcionalnih grupa i/ili iz vazduha adsorbovanih gasova u najvećoj meri određuje i osobine elektrohemijskog dvosloja na SK uronjenog u elektrolit. Merenjem kapaciteta dvojnog sloja u neutralnim i kiselim elektrolitima pokazano je da se njegova minimalna vrednost na krivoj kapacitet-potencijal, od oko  $3 \mu\text{F cm}^{-2}$  za ispoliranu površinu, oksidacijom

povećava i za više od dva reda veličine<sup>56</sup>. Da je povećanje kapaciteta dvojnog sloja uslovljeno povećanim brojem funkcionalnih grupa na površini, ukazuju i frekvencijska zavisnost merenog kapaciteta i pojava histerezisa na krivama kapacitet - potencijal<sup>56</sup>.

Ciklični voltamogrami nepoliranog staklastog karbona, u oblasti potencijala između izdvajanja kiseonika i adsorpcije vodonika, ne pokazuju prisustvo bilo kakvog procesa osim punjenja i pražnjenja elektrohemijskog dvosloja<sup>57-59</sup>, **Slika 2. 12**. Zavisno od prirode SK i primenjenog postupka poliranja, na voltamogramima se mogu pojaviti slabo izraženi strujni vrhovi, koji se mogu pripisati redoks reakcijama različitih funkcionalnih grupa formiranih na površini<sup>56-58</sup>. Aktivacijom staklastog karbona broj funkcionalnih grupa se povećava, pa na taj način i intenzitet i/ili broj strujnih vrhova na cikličnim voltamogramima. Tipične promene izgleda voltamograma izazvane aktivacijom površine ciklizacijom prikazane su na **Slici 2. 12**.

Iznalaženje pogodnih postupaka kojima bi se elektrode od staklastog karbona učinile reproduktivnim i u potrebnoj meri aktivnim, predmet je istraživanja mnogih autora. Prvi korak u takvim postupcima redovno je poliranje elektrode, koje se može shvatiti i kao vrsta aktivacije. Iako se kod različitih autora sreću različite procedure poliranja, skoro bez izuzetka one prvo sadrže obradu površine grubljim i finijim brusnim papirima, nakon čega se pristupa poliranju aluminom i/ili dijamatskim pastama različite veličine zrna. Nabranje svih postupaka koji se mogu sresti u literaturi (pa čak i samo nabranje literature) zahtevalo bi isuviše prostora, pa stoga treba samo napomenuti da skoro svaki članak citiran u ovom radu sadrži i opis postupka poliranja elektrode. Revijalni članak *Kamaua*<sup>33</sup> daje solidan pregled literature o površinskoj pripremi staklastog karbona uz detaljnije komentare.

Postupci dalje aktivacije, koji najčešće slede poliranju, mnogo više se razlikuju međusobno, i dobrim delom su zavisni od budućeg korišćenja elektrode. U literaturi se navode postupci aktivacije radiofrekventnom plazmom<sup>51</sup>, disperzijom čestica metalnih oksida<sup>60,61</sup>, termičkim putem<sup>55</sup> i brojnim hemijskim i elektrohemijskim postupcima<sup>57,45,62-66</sup>.

Elektrohemijska aktivacija podrazumeva kontinualnu ili skokovitu promenu potencijala ili struje, različitim brzinama ili frekvencijama i različitim trajanja.

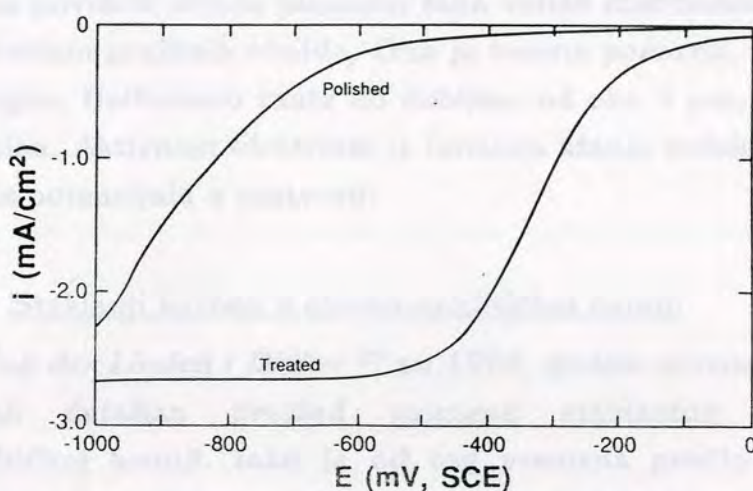
*Engstrom i Strasser*<sup>39</sup> su izvršili detaljnu karakterizaciju staklastog karbona koji je oksidovan 5 minuta na 1.75 V prema ZKE a zatim 1 minut katodno polarizovan na -1.0 V prema ZKE. Aktivacijom se povećava elektrohemijaska aktivnost za čitav niz elektrodnih reakcija, hidrofilitnost elektrode i povećava sadržaj kiseonika na površini. Površina se čisti od nečistoća dospelih na nju poliranjem, jednom rečju menja se hemijska priroda površine staklastog karbona.

*Wang i Hutchings*<sup>67</sup> su pokazali da se aktivacijom ispolirane SK elektrode primenom potencijalnog pulsa kvadratnog oblika ( $\pm 6$  V, 35 Hz, 5 min.) u zasićenom rastvoru NaOH, prenapetost Faradejskih reakcija za osam ispitivanih elektroaktivnih čestica smanjuje za 110 - 300 mV. *Bowers i Yenser*<sup>65</sup> su aktivaciju vršili cikliziranjem potencijala elektrode između +0.6 V prema NaCl ZKE kao donje granice i potencijala koji je zavisio od primenjenog sulfatnog, karbonatnog ili fosfatnog rastvora i kretao se između 2.05 i 4 V prema istoj elektrodi (brzina promene potencijala  $5 \text{ mV s}^{-1}$ , 10 minuta). Povećanje aktivnosti SK ispitivano je praćenjem različitih elektrohemijskih reakcija čitavog niza organometalnih jedinjenja.

*Bjelica*<sup>56</sup> je u svojoj doktorskoj disertaciji pokazao da ponašanje elektrode od staklastog karbona veoma zavisi od načina njene pripreme, odnosno aktivacije. Ona se uspešno može izvršiti bilo anodnom polarizacijom, bilo ciklizacijom u dovoljno velikom opsegu potencijala, bilo njihovom kombinacijom. Aktivisana površina osim što može da katalizuje elektrohemijske reakcije (kao što je slučaj kod redoks reakcija fero - feri ili hidrohion - hion), može imati i inhibitorno dejstvo na neke reakcije (heksahloro-iridat). S druge strane reakcije ferocena i niklocena su podjednako brze i na aktivisanoj i na neaktivisanoj površini. Isti autor ističe da na istoj elektrodi, ukoliko ona nije uniformno ispolirana ili aktivisana, jedna ista reakcija (npr. feri - fero ili hidrohion - hion) može teći paralelno dvema različitim brzinama: sporo na ispoliranom i brzo na oksidisanom delu površine. Tokom reakcije dolazi do aktivacije i neaktivisanog dela površine, tako da elektroda dostiže svoju punu aktivnost<sup>56</sup>.

*Sundberg i saradnici*<sup>45</sup> su SK aktivisali anodnom polarizacijom u 0.1 M HCl, na 2 V prema ZKE u trajanju od 5-15 minuta, kojoj je sledila ciklizacija potencijala između -1.0 i 0.5 V prema ZKE brzinom od  $20 \text{ mV s}^{-1}$  do uspostavljanja stacionarnog stanja. Na takvim elektrodama je praćena reakcija redukcije kiseonika u istom elektrolitu uz linearnu promenu potencijala od 0.0 do -1.0 V brzinom od

**10 - 100 mV s<sup>-1</sup>** na rotirajućoj disk elektrodi. Poređenjem strujnih odgovora za poliranu i aktivisanu elektrodu, ustanovljeno je značajno povećanje aktivnosti elektrode nakon elektrohemijskog tretmana, **Slika 2. 13<sup>43</sup>**. Slična ispitivanja na slično aktivisanim SK elektrodama (anodna, a zatim katodna polarizacija u puferskom elektrolitu pH 7) izvršili su i *Nagaoka i saradnici*<sup>68</sup>. Poređenjem rezultata redukcije kiseonika na ovakvim elektrodama sa rezultatima dobijenim na elektrodama na kojima je naknadno adsorbovan hinon ustanovljena je različita pH zavisnost reakcije na ovim anodama. Zaključeno je da hinonska grupa ne može biti posrednik u reakciji redukcije kiseonika.



**Slika 2.13.** Krive redukcije O<sub>2</sub> na poliranoj i elektrohemijski aktivisanoj površini SK u 0.1 M HCl, zasićenoj kiseonikom, 900 o min<sup>-1</sup>, 20 mv s<sup>-1</sup><sup>43</sup>.

Opsežnim voltametrijskim istraživanjem osobina staklastog karbona u kiselim, alkalnim i neutralnim elektrolitima<sup>57</sup> u opsegu potencijala od **-2.5 do 2.0 V** prema ZKE došlo se do sledećih zaključaka:

- ispitivane elektrode su stabilne u širokom središnjem delu opsega potencijala, sa niskom vrednošću gustine struje (background current) u ovom delu opsega;
- na površini SK se u kontaktu sa elektrolitom formiraju neke funkcionalne grupe, koje podležu spontanim transformacijama, čak i pri otvorenom kolu;
- u anodnoj oblasti dolazi do oksidacije elektrode i njenog neposrednog redukovanja u katodnom pravcu, po čemu se SK ponaša slično oksidima plemenitih metala. Na površini formirane funkcionalne grupe su podložne daljim promenama koje su pH zavisne;

- u blizini anodne granice dolazi i do procesa izdvajanja kiseonika i intenzivnijeg formiranja funkcionalnih grupa. Pri većim brzinama promene potencijala nefaradejski, a verovatno i pseudokapacitivni efektične voltamograme komplikovanijim i težim za razumevanje;
- u katodnoj oblasti ustanovljena je adsorpcija vodonika;
- u hloridnim elektrolitima se u anodnoj oblasti stvaraju adsorbovani hloridni intermedijari .

Elipsometrijskom i elektrohemijском karakterizacijom anodizirane površine staklastog karbona (1.8 V prema ZKE u 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) *Kepley i Bard*<sup>66</sup> su ustanovili da se ovakvim postupkom aktivacije na površini stvara posebna faza velike mikrokristaliničnosti i sa velikim brojem grafitnih oksida. Ona je veoma porozna, hidratizana i slabo provodna. Uniformno raste do debljine od oko 1  $\mu\text{m}$ , i sadrži oko 25 % kiseonika. Aktivnost elektrode je funkcija stanja redukovanosti ove faze i redoks potencijala u rastvoru.

### 2. 4. 3. Staklasti karbon u elektroanalitičkoj hemiji

*Van der Linden i Dieker*<sup>29</sup> su 1980. godine u svom revijalnom članku dali detaljan pregled primene staklastog karbona u elektroanalitičkoj hemiji. Iako je od tog vremena prošlo više od 10 godina, i danas ovaj članak predstavlja osnovni literaturni izvor u ovoj oblasti. Pored razmatranja elektrohemijskih i hemijskih aspekata granice faza staklasti karbon/elektrolit, autori su dali obiman pregled analitičke primene SK elektroda, uključujući voltometriju, amperometriju, kulometriju, potenciometriju i hronopotenciometriju i protočne detektore, s osvrtom na aktivaciju i modifikaciju staklastog karbona i njegovu primenu u elektrosintezi. Istraživanja u ovoj oblasti su, naravno, intenzivna i do danas.

Primena staklastog karbona u voltametrijskim analizama pokazuje da je za čitav niz kako neorganskih, tako i organskih jonskih vrsta prisutnih u elektrolitu, visina strujnog maksimuma proporcionalna njihovoj koncentraciji. Tako su još *Zittel i Miller*<sup>69</sup> pokazali da je SK moguće koristiti za voltametrijsko određivanje Ce (III), Ce(IV), Fe(II), Hg (I),  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ , Ag(I), Cu(II) i  $\text{UO}_2^{2+}$ . Slično je moguće ostvariti sa mnogim drugim metalima u elektrolitima različitog sastava<sup>29,70,71</sup>. Istom metodom moguće je kvantitativno analizirati i različite organske jonske vrste<sup>29,72-74</sup>.



Amperometrijsku i biamperometrijsku titraciju, kao i potencio- metrijsku titraciju moguće je uspešno izvesti koristeći indikatorske elektrode od staklastog karbona. Mnogi radovi objavljeni u ovoj oblasti pokazuju da je polje primene SK elektroda veoma široko. Ovim tehnikama moguće je vršiti acido-bazne titracije<sup>75,76</sup>, odrediti koncentraciju različitih metalnih jona<sup>77,78</sup>, ili organskih molekula u elektrolitu<sup>29,79,80</sup>. Tačnost ovakvih merenja je veoma visoka, za koncentracije reda veličine ispod  $10^{-4}$  M iznosi i manje od 0.1 %<sup>29</sup>.

Neka novija istraživanja pokazuju da je staklasti karbon moguće koristiti i kao nosač senzora pri izradi jon-selektivnih elektroda. Tako su *Stanković i saradnici*<sup>81</sup> pokazali da se mogu izraditi bakar-, jodid- i sulfid-selektivne elektrode Ružičkinog tipa sa staklastim karbonom kao nosačem senzorske faze.

Protočni detektori koji kao radnu elektrodu koriste staklasti karbon imaju takve osobine (mala veličina, brz odgovor, potrebna tačnost) da sa uspehom konkurišu tečnim hromatografima ili raznim sistemima za kontinualnu analizu<sup>82-84</sup>. Grubo se mogu podeliti na dva tipa: sa kulometrijskim ili amperometrijskim detektorima. Mogu biti veoma velike preciznosti, i do nekoliko ng dm<sup>-1</sup>, ali je tada brzina uzorkovanja mala, 20 - 30 uzoraka na sat. Sa smanjenom tačnošću, do oko 0.5 %, brzina se može povećati i do 264 uzorka na sat<sup>85</sup>.

Već je napomenuto da se staklasti karbon, u prvom redu zbog svoje inertnosti, koristi kao radna elektroda pri istraživanju različitih elektrodnih procesa. Dodajmo da se u poslednje vreme veoma uspešno koristi u ispitivanju osobina različitih organskih, komercijalnih i humanih preparata<sup>62,82-88</sup>, a naročito kada su u pitanju jedinjenja koja ugrožavaju životnu sredinu kao što su fungicidi, herbicidi ili antiseptici<sup>74,87,89</sup>.

Iste osobine omogućile su i korišćenje staklastog karbona kao supstrata pri proučavanju elektrohemijskih, u prvom redu katalitičkih i korozionih osobina aktivnih prevlaka na bazi oksida plemenitih metala, koje se inače formiraju na titanu kao inertnom ali provodnom supstratu<sup>90,91</sup>.

## 3. EKSPERIMENTALNI DEO

### 3.1. MATERIJALI

U toku istraživanja korišćene su dve vrste staklastog karbona:

1. Komercijalni staklasti karbon - SIGRIDUR, proizvođač Sigri Elektrographite GmbH, Nemačka. Istraživanje je vršeno na dva tipa ovog staklastog karbona:

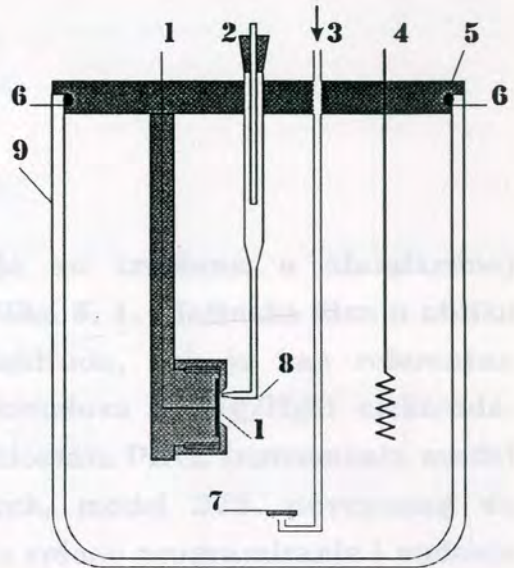
- K tip - termički tretiran do 1273 K i
- G tip - termički tretiran do 2773 K

Zavisno od vrste eksperimenata ova dva tipa elektroda su upotrebljavana u obliku pločica dimenzija 15x15x3 mm ili u obliku valjka  $\phi = 3$  mm, različite dužine. Elektrohemijski eksperimenti na pločastim uzorcima izvođeni su korišćenjem posebno konstruisanog teflonskog nosača elektroda, **Slika 3. 1.**, kojim su od kontakta sa elektrolitom bile zaštićene ivice, a radnu površinu je predstavljao krug prečnika 10 mm. Pri korišćenju valjkastih elektroda, elektrohemijski eksperimenti su izvođeni tako što je samo ispolirana površina poprečnog preseka elektrode dovođena u kontakt sa elektrolitom, formirajući menisk, **Slika 3. 2.**

2. Staklasti karbon proizveden u NI Vinča, Beograd, čiji je postupak dobijanja opisan u teorijskom delu. Tokom polimerizacije i karbonizacije polaznog materijala vršena je njegova modifikacija dodavanjem praha metalnog srebra, odnosno bakra, sa ciljem da se ispita njihov uticaj na pojedine osobine SK. Navedene modifikacije biće detaljnije opisane na mestima na kojima se diskutuje o efektima modifikovanja na osobine staklastog karbona. Svi uzorci su bili izrađeni u obliku štapića pravougaonog poprečnog preseka različitih dimenzija, zavisno od vrste eksperimenata koji su na njima vršeni.

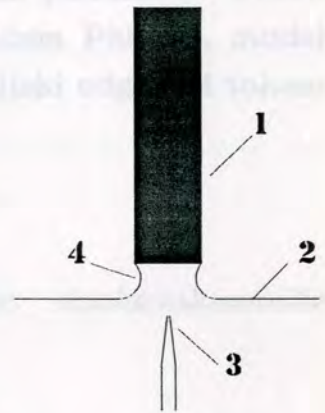
**Slika 3. 1.** Šematski prikaz elektrohemijskog sistema korišćenog pri eksperimentima sa pločastim elektrodama:

1. radna elektroda (smeštena u teflonski nosač sa izvedenim kontaktom);
2. referentna elektroda;
3. ulaz gasa za produvanje elektrolita;
4. Pt žica kao kontra elektroda;
5. teflonski poklopac ćelije sa otvorom za izlaz gasa (nije prikazan na šemi);
6. gumeni prsten (O-ring) za zaptivanje ćelije;
7. frit;
8. Luginova kapilara;
9. staklena ćelija;



**Slika 3. 2.** Šematski prikaz načina ostvarivanja kontakta u menisku pri radu sa valjkastim elektrodama:

1. valjkasta elektroda od staklastog karbona;
2. nivo elektrolita;
3. vrh Luginove kapilare;
4. menisk elektrolita na čeonj površini elektrode;



Sve korišćene hemikalije su bile p.a. kvaliteta, a svi rastvori su pravljani sa ultra čistom,  $18 M\Omega$ , vodom, dobijenom propuštanjem destilovane vode kroz MILLIPORE - Organex-Q sistem kolona za prečišćavanje vode.

Kada je staklasti karbon korišćen kao elektroda, prethodno je, ukoliko nije drugačije naznačeno, njegova površina polirana sledećim postupkom:

- brusni papiri: 320, 400, 600, 0, 00 i 0000;
- prah alumine dimenzija 1.0, 0.3 i 0.05  $\mu\text{m}$ .

Nakon poliranja staklasti karbon je ispiran destilovanom vodom, a potom ispiran  $18 M\Omega$  vodom u ultrazvučnom kupatilu.

## 3. 2. INSTRUMENTI

### 3. 2. 1. Elektrohemijska merenja

Sva elektrohemijska merenja su izvršena u standardnoj troelektrodnoj elektrohemijskoj ćeliji, **Slika 3. 1.** Platinska žica u obliku spirale je korišćena kao pomoćna elektroda, dok je kao referentna elektroda upotrebljavana zasićena kalomelova ili Hg/HgO elektroda. Merenja su izvršena korišćenjem potenciostata PINE Instruments model RDE 3 ili Princeton Applied Research, model 273, povezanog sa kompjuterom Apple IIe pomoću kojeg je vršeno programiranje i vođenje merenja, odnosno skupljanje i obrađivanje dobijenih podataka. Pored toga, potenciostat je bio povezan i sa X-Y-t pisačem Phillips, model PM 8134, pomoću kojeg su beleženi svi elektrohemijski odgovori tokom istraživanja.

### 3. 2. 2. Spektroskopska merenja

Tokom istraživanja korišćene su dve visokovakuumske spektroskopske tehnike:

- Auger (Ože) elektronska spektroskopija - AES i
- Fotoelektronska spektroskopija X-zracima - XPS.

Visokovakuumski sistem RIBER, Francuska, opremljen Ože analizatorom (fotomultiplikator sa cilindričnim ogledalima) je korišćen za AE analizu uzoraka. Spektri su snimani sa naponom ubrzanja primarnog elektronskog snopa od 3 keV i strujom kroz emisionu vlakno (filament) od 3  $\mu\text{A}$ . Profilisanje uzoraka po dubini vršeno je bombardovanjem površine jonima argona visoke energije: napon ubrzanja snopa 4.5 keV i gustina struje snopa od 4  $\mu\text{A cm}^{-2}$ , nominalnom brzinom profilisanja od 1 nm min<sup>-1</sup>.

XP spektri su dobijeni korišćenjem RIBER OPX 150 fotoelektronskog spektrometra sa izvorom koji emituje Al K <sub>$\alpha$</sub>  X-zrake snage 350 W. Kalibracija instrumenta je vršena pomoću bakarne folije. Podaci su skupljani pomoću Gould 1425 osciloskopa i pomoću njega prenošeni u HP Vectra personalni računar radi analize. Svi prikazani spektri su dobijeni uglašavanjem originalnih spektara metodom uključivanja svake dvadesete tačke spektra (20 point curve smoothing). Analiza i dekonvolucija spektra izvršena je korišćenjem sopstvenog

računarskog programa napisanog u programskom jeziku FORTH, i programskog paketa **Origin for Windows**.

### 3. 2. 3. Mikroskopska analiza uzorka

Tokom istraživanja korišćene su sledeće mikroskopske tehnike:

- Optička mikroskopija (metalografski mikroskop):  
Tokom rada vršeno je fotografisanje površine, a slike su prikazane u obliku mikrofotografija različitog uveličanja.
- Skanirajuća tunelska mikroskopija - STM (Nanoscope III, Digital Instruments, USA);

Zbog velikog broja različitih postupaka pripreme, tretmana i analize pojedinih uzoraka, oni će biti detaljnije prikazani na odgovarajućim mestima u sledećem poglavlju, kako ne bi dolazilo do nedoumica tokom objašnjavanja i diskusije rezultata.

## 4.1. KARAKTERIZACIJA ELEKTROHEMIJSKI TRETIRANOG STAKLASTOG KARBONA

Elektrohemijski su tretirani komercijalni uzorci staklastog karbonsa (SIGRA) oba tipa (R i G). Početna istraživanja su obuhvatala karakterizaciju anodno polarizovanih uzoraka u različitim elektrolitima, na različitim potencijalima i u toku različitog vremena polarizacije:

- u 1 M  $\text{HClO}_4$  na potencijalima od 2.0 i 2.5 V prema ZKE u trajanju od 30 minuta,
- u 1 M  $\text{NaOH}$  na potencijalima od 2.0 V prema ZKE u trajanju od 30 minuta,
- u 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na potencijalima od 2.5 V prema ZKE u trajanju od 5, 30, 150, 450 i 900 sekundi,
- u 1 M  $\text{NaOH}$  na potencijalima od 2.50 V prema ZKE u trajanju od 5, 30, 150, i 900 sekundi.

Pre i nakon polarizacije uzoraka snimani su ciklični voltamogrami u elektrolitima u kojima je vršena polarizacija u opsegu

## 4. REZULTATI I DISKUSIJA

Osnovni predmet istraživanja ove disertacije je ispitivanje, kako je to u uvodu naglašeno, slučajno otkrivenog fenomena modifikacije staklastog karbona potopljenog u rastvor koji sadrži jone metala (u prvom redu srebra). Međutim, već na samom početku istraživanja ovog fenomena ustanovljeno je da proces modifikacije zavisi od toga da li je i na koji način staklasti karbon tretiran pre modifikacije. S obzirom da je u pitanju površinski fenomen, koji se odigrava uz razmenu naelektrisanja, bilo je očekivano da mehanički tretman površine SK i/ili njegovo elektrohemijsko tretiranje mogu uticati na proces modifikacije. Zbog toga je pre detaljnog istraživanja procesa modifikacije izvršena elektrohemijska i površinska karakterizacija različito tretiranog staklastog karbona.

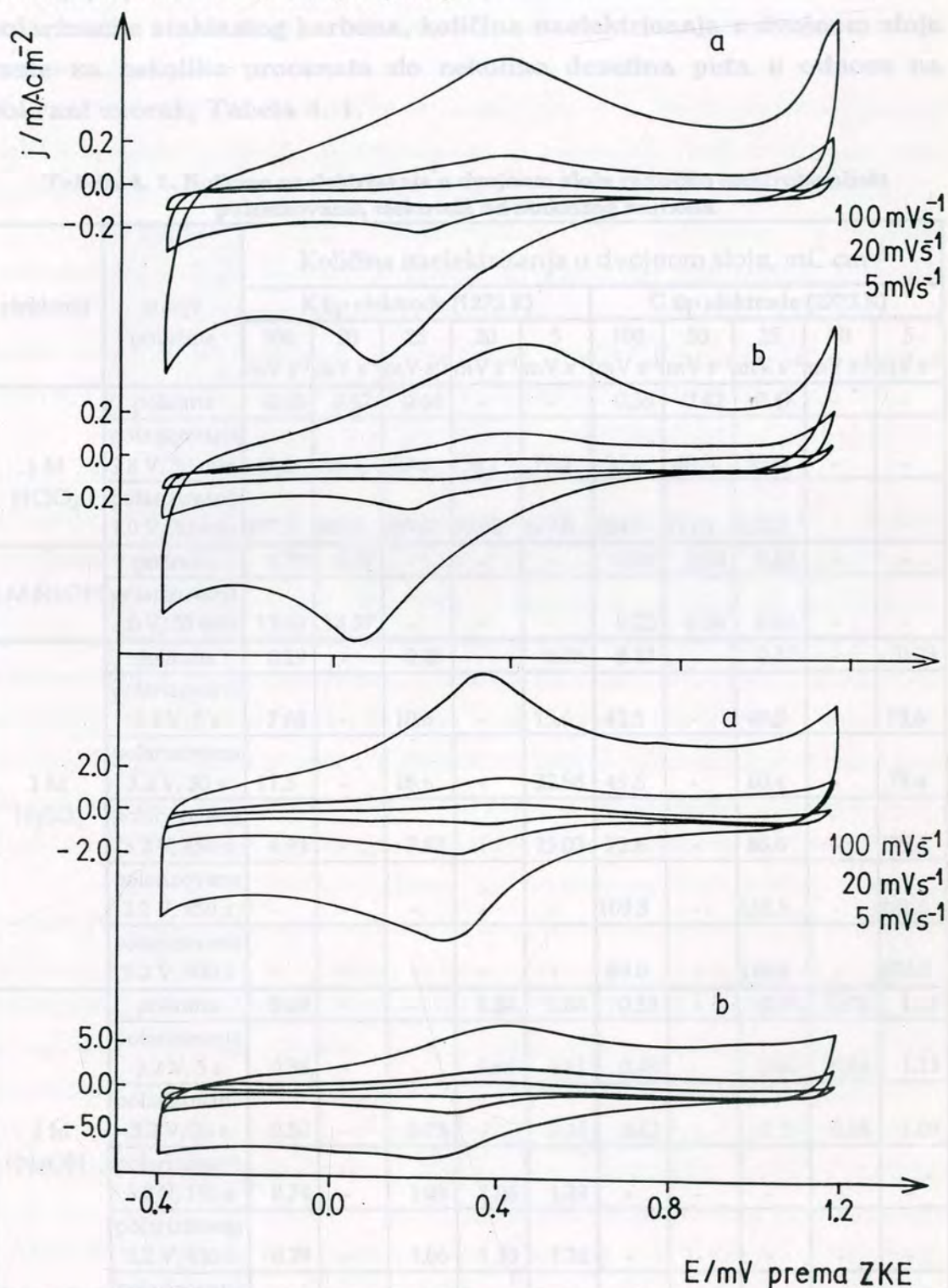
### 4.1. KARAKTERIZACIJA ELEKTROHEMIJSKI TRETIRANOG STAKLASTOG KARBONA

Elektrohemijski su tretirani komercijalni uzorci staklastog karbona (SIGRI) oba tipa (K i G). Početna istraživanja su obuhvatala karakterizaciju anodno polarizovanih uzoraka u različitim elektrolitima, na različitim potencijalima i u toku različitog vremena polarizacije:

- u 1 M  $\text{HClO}_4$  na potencijalima od 2.0 i 2.8 V prema ZKE u trajanju od 30 minuta,
- u 1 M  $\text{NaOH}$  na potencijalu od 2.0 V prema ZKE u trajanju od 30 minuta,
- u 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na potencijalu od 3.2 V prema ZKE u trajanju od 5, 30, 150, 450 i 900 sekundi i
- u 1 M  $\text{Na OH}$  na potencijalu od 2.36 V prema ZKE u trajanju od 5, 30, 150, i 900 sekundi.

Pre i nakon polarizacije uzoraka snimani su ciklični voltamogrami u elektrolitima u kojima je vršena polarizacija u opsegu

potencijala koji odgovaraju potencijalu redukcije vodonika i potencijalu izdvajanja kiseonika, pri različitim brzinama promene potencijala (od 5 do 100  $\text{mV s}^{-1}$ ). Na Slici 4. 1. upoređeni su voltamogrami dobijeni za oba tipa staklastog karbonsa, polarizovanih u  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u trajanju od 30 i 150 sekundi. Integracijom dobijenih voltamograma izračunavana je količina naelektrisanja dvojnog sloja.



Slika 4. 1. Ciklični voltamogrami anodno polarizovanih elektroda od staklastog karbonsa u 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : K tip na 2.84 V prema ZKE -gore i G tip na 3.2 V prema ZKE -dole: a: 30 sekundi; b - 150 sekundi polarizacije.

Na voltamogramima se može zapaziti da reakcija izdvajanja kiseonika na K tipu SK započinje na nešto nižim potencijalima u odnosu na G tip.

Poređenjem voltamograma, odnosno poredjenjem izračunatih vrednosti količina naelektrisanja ustanovljeno je da, zavisno od sredine u kojoj je polarizacija vršena, potencijala i vremena trajanja polarizacije staklastog karbona, količina naelektrisanja u dvojnomo sloju raste za nekoliko procenata do nekoliko desetina puta u odnosu na polirani uzorak, Tabela 4. 1.

**Tabela 4. 1. Količine naelektrisanja u dvojnomo sloju različito elektrohemijski polarizovanih elektroda od staklastog karbona**

elektrolit	stanje površine	Količina naelektrisanja u dvojnomo sloju, mC cm <sup>-2</sup>									
		K tip elektrode (1273 K)					G tip elektrode (2773 K)				
		100 mV s <sup>-1</sup>	50 mV s <sup>-1</sup>	25 mV s <sup>-1</sup>	20 mV s <sup>-1</sup>	5 mV s <sup>-1</sup>	100 mV s <sup>-1</sup>	50 mV s <sup>-1</sup>	25 mV s <sup>-1</sup>	20 mV s <sup>-1</sup>	5 mV s <sup>-1</sup>
1 M HClO <sub>4</sub>	polirana	0.63	0.67	0.64	-	-	0.35	0.42	0.47	-	-
	polarizovana 2.8 V, 30 min	40.1	51.4	52.6	56.1	77.5	30.6	40.3	55.6	-	-
	polarizovana 2.0 V, 30 min	277.0	288.5	299.0	302.0	327.0	104.7	111.1	114.8	-	-
1 M NaOH	polirana	0.79	0.87	-	-	-	0.24	0.32	0.48	-	-
	polarizovana 2.0 V, 30 min	13.59	14.57	-	-	-	0.22	0.36	0.61	-	-
1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	polirana	0.29	-	0.45	-	0.76	0.13	-	0.17	-	0.23
	polarizovana 3.2 V, 5 s	7.63	-	10.6	-	15.6	42.5	-	49.5	-	59.6
	polarizovana 3.2 V, 30 s	11.3	-	15.6	-	22.98	49.6	-	60.4	-	78.4
	polarizovana 3.2 V, 150 s	4.93	-	7.82	-	15.03	72.8	-	86.6	-	129.1
	polarizovana 3.2 V, 450 s	-	-	-	-	-	109.3	-	133.5	-	181.0
	polarizovana 3.2 V, 900 s	-	-	-	-	-	89.0	-	119.0	-	173.0
1 M NaOH	polirana	0.69	-	-	1.04	1.08	0.53	-	0.70	0.76	1.67
	polarizovana 3.2 V, 5 s	0.38	-	-	0.65	1.11	0.43	-	0.61	0.64	1.19
	polarizovana 3.2 V, 30 s	0.50	-	0.75	-	1.45	0.42	-	0.59	0.58	1.09
	polarizovana 3.2 V, 150 s	0.74	-	1.03	1.06	1.22	-	-	-	-	-
	polarizovana 3.2 V, 450 s	0.79	-	1.06	1.10	1.26	-	-	-	-	-
	polarizovana 3.2 V, 900 s	0.71	-	0.98	1.00	1.81	-	-	-	-	-



Povećanje količine naelektrisanja u dvojnomo sloju direktna je posledica oksidacije staklastog karbona, odnosno povećanja stvarne površine elektroda, o čemu će više reči biti u nastavku ovog poglavlja.

Iz Tabele 4. 1. moguće je zaključiti i da je porast količine naelektrisanja izraženiji kada je anodna polarizacija izvršena u kiselooj sredini. U alkalnoj sredini, 1 M NaOH, promena količine naelektrisanja je neznatna i ne menja se značajno ni sa vremenom polarizacije, ni sa potencijalom polarizacije, ni sa promenom brzine promene potencijala. Za razliku od toga, za elektrode polarizovane u kiselooj sredini, porast količine naelektrisanja sa vremenom je značajan (veći i za dva reda veličine), a povećava se i sa smanjenjem brzine promene potencijala.

Porast količine naelektrisanja sa vremenom u slučaju polarizacije u 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> je izraženiji za G tip staklastog karbona, tretiran na višooj temperaturi, što se može jasno uočiti na Slici 4. 1. U svim ostalim slučajevima (polarizacija u NaOH ili HClO<sub>4</sub>) porast količine naelektrisanja sa vremenom polarizacije je veći za K tip SK.

Ako se količina naelektrisanja u dvojnomo sloju prihvati kao mera aktivnosti elektrode, iz Tabele 4. 1. se jasno uočava da su polirane elektrode K tipa aktivnije od istih elektroda G tipa. Tretman staklastog karbona na višooj temperaturama dovodi do veće uređenosti njegove strukture, manje zatvorene poroznosti i njegove stabilizacije<sup>26-28</sup>, što se kod poliranih elektroda ogleda u većooj aktivnosti K tipa, koji je manje uređen, porozniji i manje stabilan. Ta manja uređenost, odnosno veća poroznost, tj. veći broj mesta na kojima se tokom mehaničkog poliranja mogu formirati različite funkcionalne grupe, koje su nosioci elektrohemijske aktivnosti staklastog karbona, razlog su veće količine naelektrisanja u dvojnomo sloju K tipa staklastog karbona<sup>28</sup>.

Anodnom polarizacijom se aktivnost staklastog karbona povećava srazmerno aktivnosti poliranih uzoraka, odnosno K tip ostaje aktivniji od G tipa staklastog karbona, ukoliko su potencijal i dužina polarizacije istovetni. Izuzetak je polarizacija staklastog karbona u sumpornoj kiselini, Tabela 4. 1., kada je aktivnost G tipa za isti potencijal i isto vreme polarizacije, veća nego aktivnost K tipa SK.

Razlog ovome treba tražiti u vrsti anjona prisutnih u elektrolitu tokom polarizacije. Kada su u elektrolitu prisutni sulfatni joni, za koje je poznato da kada su u izuzetno visokooj koncentraciji (iznad 90%) pri anodnom potencijalu višoom od 1.6 V prema ZKE mogu da prodiru između slojeva grafitne strukture gradeći interkalarna jedinjenja<sup>27</sup>, može se pretpostaviti da upravo ovi joni, slično kao u

procesu interkalacije pri nižim koncentracijama, otvaraju put za ograničeni prodor elektrolita u domene grafitne strukture staklastog karbona, i njegovu oksidaciju, odnosno stvaranje grafit oksidnog sloja<sup>27</sup>. Kako je G tip staklastog karbona uredeniji, odnosno kako je njegova struktura bliža grafitnoj, (veći broj domena grafitne strukture na istoj geometrijskoj površini) logično je da je na njemu izraženije formiranje grafit-oksidnog sloja odnosno da se na njegovoj površini formira i veći broj aktivnih centara, te da je i količina naelektrisanja za isto vreme polarizacije veća nego kod K tipa. To potvrđuje i izgled površine elektroda nakon polarizacije.

Sa povećanjem potencijala polarizacije i/ili vremena polarizacije kod svih ispitivanih uzoraka dolazi do intenzivnog ljušpanja materijala sa površine i bojenja elektrolita žuto-braon bojom. Ova boja upućuje na grafit-oksidne čestice otpale sa površine elektrode. Kada je u pitanju polarizacija u kiseloj sredini, sa elektrode otpadaju sitnije čestice materijala, površina elektrode u početku procesa menja boju, da bi nakon dovoljno dugog vremena postala mat, crna i hrapava. U alkalnoj sredini tokom polarizacije otpadaju veoma fine čestice, a elektroda je na kraju procesa sjajnija, sivo-crna i manje hrapava. Na **Slici 4. 2.** prikazane su mikrofotografije površina poliranih i u različitim sredinama, 305 sekundi polarizovanih uzoraka K i G tipa staklastog karbona.

Kada se polarizacija vrši u kiseloj sredini, u trenutku najintenzivnijeg odljuspavanja dolazi do naglog smanjenja količine naelektrisanja u dvojnomo sloju, da bi nakon toga daljom polarizacijom količina naelektrisanja u dvosloju ponovo rasla. Ovo smanjenje količine naelektrisanja je praćeno i manjim intenzitetom odljuspavanja, koje se daljom polarizacijom ponovo intenzivira sve do trenutka kada ponovo dostigne najveći intenzitet. U tom trenutku ponovo dolazi do naglog smanjenja količine naelektrisanja, praćenog i smanjenim intenzitetom odljuspavanja. Ovo se u daljem toku polarizacije periodično ponavlja.

Na **Slici 4. 3.** prikazana je promena količine naelektrisanja u dvojnomo sloju sa vremenom za dve elektrode od staklastog karbona, polarizovane u 0.5 M NaOH i 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Na slici se jasno uočava da je povećanje količine naelektrisanja pri polarizaciji mnogo izraženije u kiseloj sredini, odnosno da su promene količine naelektrisanja u alkalnoj sredini sa vremenom minimalne. Na slici je označen i momenat najintenzivnijeg odljuspavanja materijala sa površine uzorka polarizovanog u kiseloj sredini, koji odgovara naglom smanjenju količine naelektrisanja.

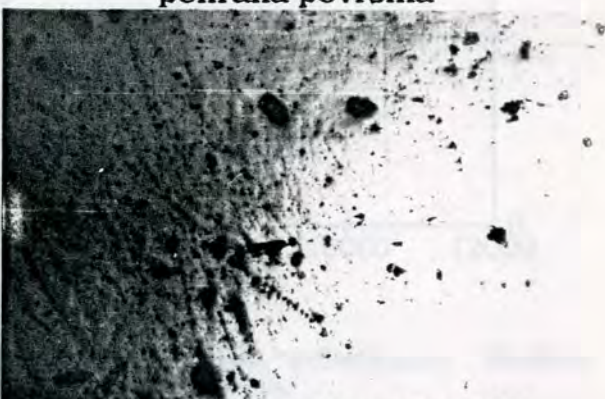
K uzorak

G uzorak



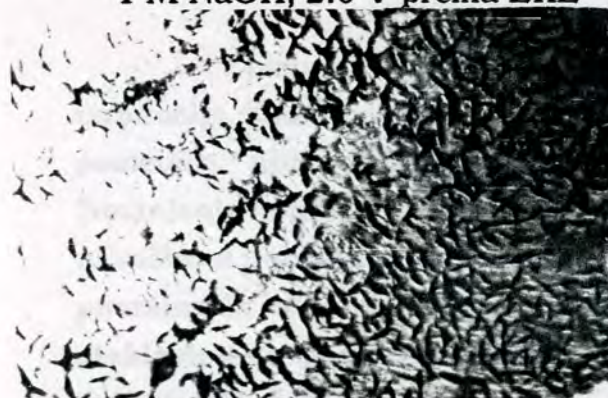
polirana površina

polirana površina



1 M NaOH, 2.0 V prema ZKE

1 M NaOH, 2.0 V prema ZKE



1 M HClO<sub>4</sub>, 2.0 V prema ZKE

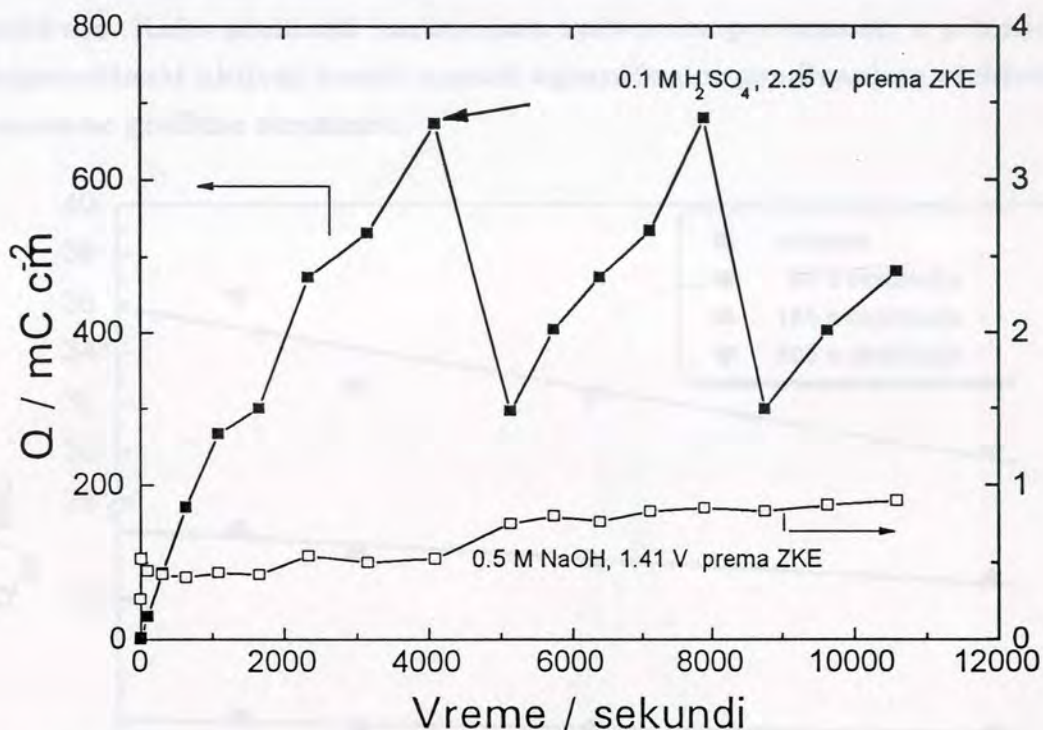
1 M HClO<sub>4</sub>, 2.0 V prema ZKE



1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2.25 V prema ZKE

1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2.25 V prema ZKE

Slika 4. 2. Mikrofotografije površine poliranih i 305 s polarizovanih (elektrolit i potencijal naznačeni ispod mikrofotografija) uzoraka staklastog karbona; uveličanje 110 puta

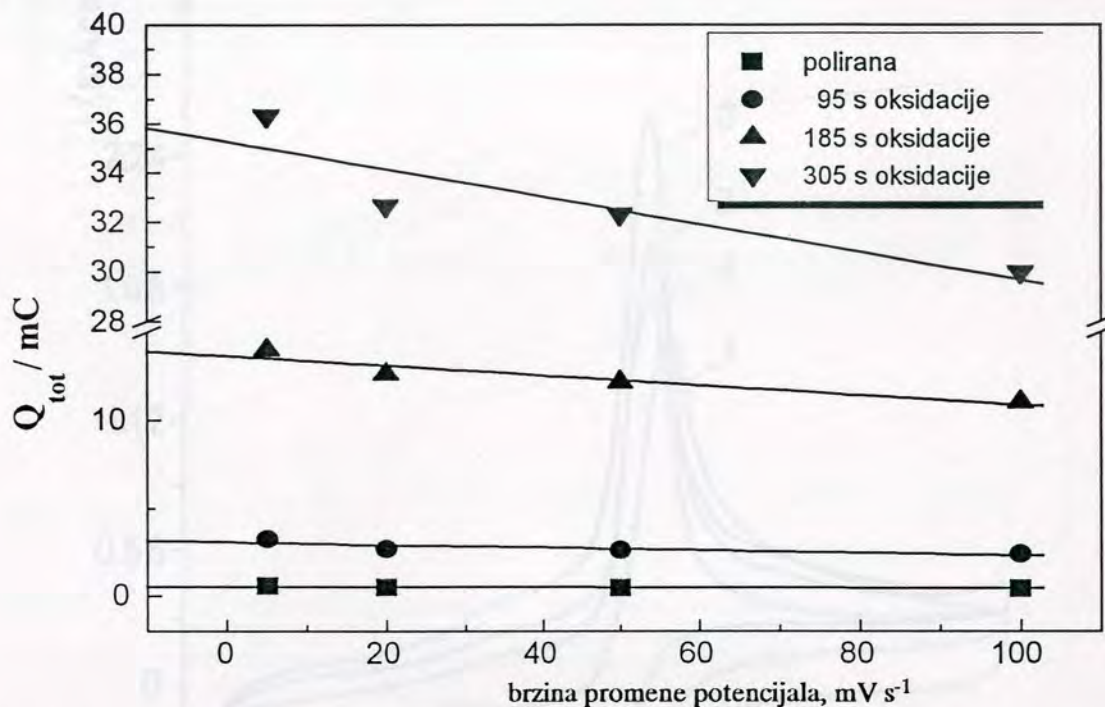


Slika 4. 3. Količina naelektrisanja u funkciji vremena polarizacije. Strelica označava trenutak najintenzivnijeg odljuspavanja.

Ljuspavanje i sve za njega vezane promene na površini su izraženije kod K - tipa uzoraka, tretiranih na nižoj temperaturi, kao posledica njihove manje stabilnosti i manje uređenosti strukture. Smanjenje količine naelektrisanja pri najintenzivnijem ljuspavanju je veće, naročito u početku polarizacije, odnosno kada dolazi do ljuspavanja prvih, površinskih slojeva staklastog karbona. Izgled površine K i G tipa staklastog karbona nakon 305 sekundi anodne polarizacije u rastvorima 1 M NaOH, 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i 1 M HClO<sub>4</sub> prikazan je na mikrofotografijama na Slici 4. 2.

Praćenjem promene količine naelektrisanja u funkciji brzine promene potencijala može se ustanoviti da se smanjenjem brzine promene potencijala količina naelektrisanja povećava, Slika 4. 4. Kako manja brzina promene potencijala može da "vidi" dublje u podpovršinske slojeve<sup>91</sup>, povećanje količine naelektrisanja ukazuje na poroznost površine. S druge strane, sa povećanjem vremena anodne polarizacije, porast količine naelektrisanja sa smanjenjem brzine promene potencijala je izraženiji, odnosno, kako se sa Slike 4. 4. može videti, prave zavisnosti količine naelektrisanja od brzine promene potencijala imaju veći nagib. Razlog ovome je što se tokom polarizacije oksiduju i podpovršinski slojevi staklastog karbona, odnosno pored površine

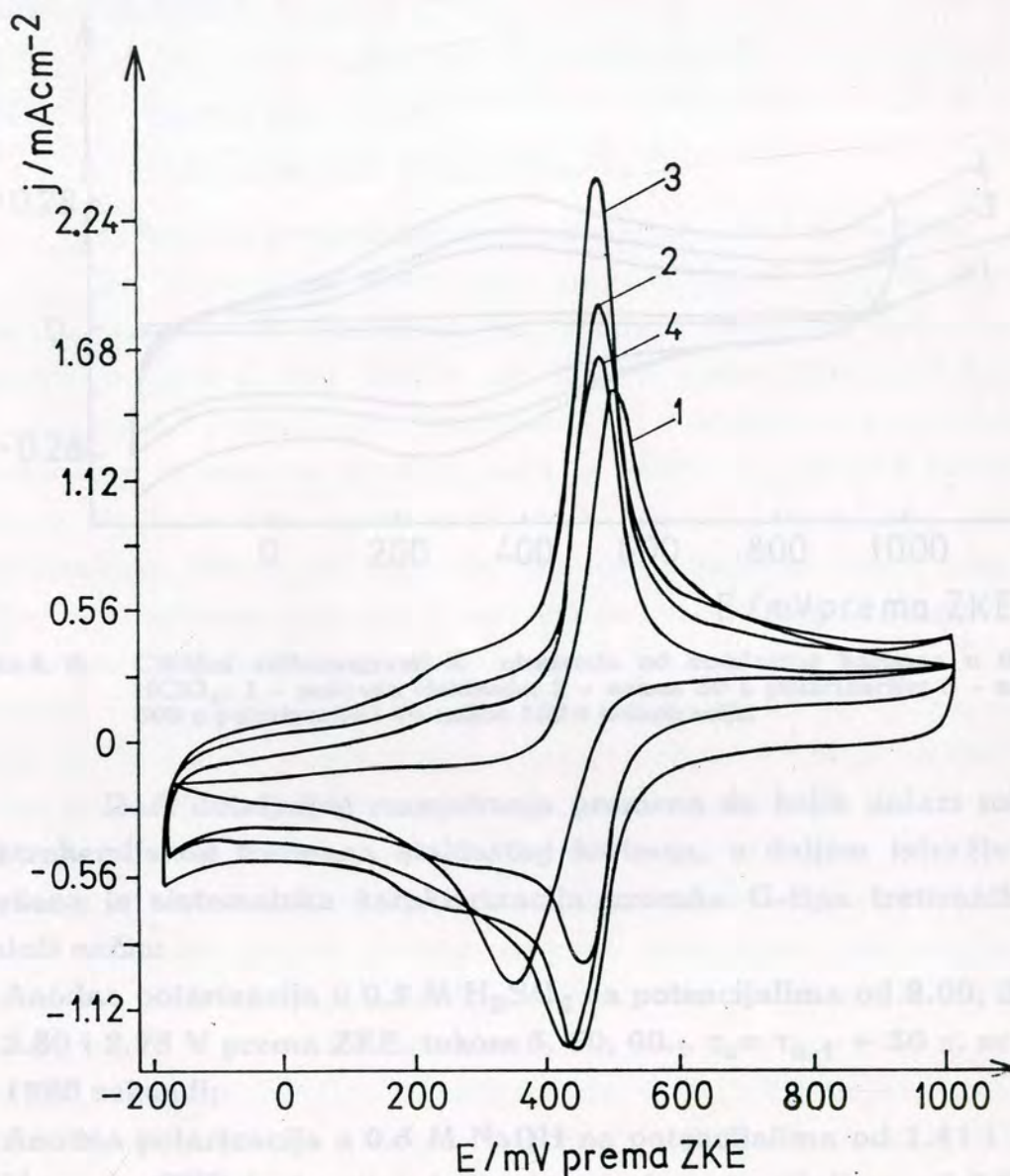
elektrode, usled poroznosti, aktivni centri se formiraju i u slojevima ispod nje. Kako staklasti karbon ima zatvorenu poroznost, u pitanju su podpovršinski aktivni centri nastali ograničenim prodiranjem elektrolita u domene grafitne strukture.



**Slika 4. 4.** Zavisnost količine naelektrisanja dvojnog sloja od brzine promene potencijala.

Količina naelektrisanja u dvojnomoj sloju je i mera aktivnosti elektrode. Kako se anodnom polarizacijom staklastog karbona ona povećava, može se govoriti i o povećanju njegove aktivnosti za elektrohemijske reakcije. To se može uočiti i na primeru struje redoks reakcije hinon-hidrohinon koja se nakon anodne polarizacije povećava, **Slika 4. 5.** Ovo povećanje u odnosu na struje registrovane za poliranu elektrodu je srazmerno povećanju promene količine naelektrisanja. U trenutku najintenzivnijeg odljuspavanja površine elektrode, odnosno naglog smanjenja količine naelektrisanja, dolazi i do srazmerno jednakog pada struje redoks reakcije hinon-hidrohinon, odnosno pada aktivnosti elektrode. Na **Slici 4. 5.** prikazani su voltamogrami polirane i različito vreme anodno polarizovanih elektroda od staklastog karbona snimljenih u 0.5 M  $\text{HClO}_4$  sa dodatkom 0.005 M hinona. Voltamogram snimljen nakon 300 sekundi jasno pokazuje da je struja redoks reakcije hinon-hidrohinon, odnosno aktivnost elektrode značajno niža nego kod elektroda snimljenih nakon 30, odnosno 150 sekundi anodne polarizacije, ali veća nego kod polirane elektrode. Slično je moguće

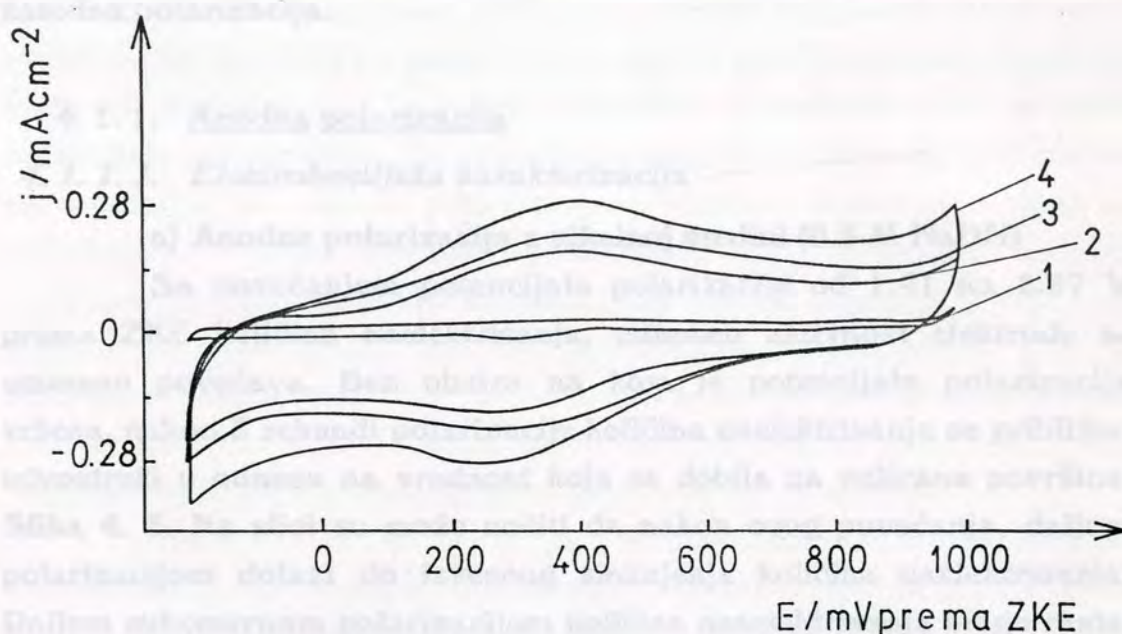
uočiti i na voltamogramima snimljenih na istovetan način, ali u elektrolitu bez dodatka hinona, pri čemu se kao mera aktivnosti elektrode može uzeti količina naelektrisanja u dvojnog sloju, **Slika 4. 6.**



**Slika 4. 5.** Ciklični voltamogrami redoks reakcije hinon-hidrohinon na K elektrodi od staklastog karbona: elektrolit 0.5 M  $\text{HClO}_4$  + 0.005 M hinona; 1 - polirana elektroda; 2 - nakon 30 s polarizacije; 3 - nakon 150 s polarizacije i 4 - nakon 300 s polarizacije.

Ova prethodna istraživanja uticaja anodne polarizacije na elektrohemijske karakteristike staklastog karbona pokazuju da tokom ovog procesa dolazi do oksidacije elektrode i formiranja, najverovatnije, grafit-oksidge sloja koji, osim površine, obuhvata, do izvesne mere i podpovršinske slojeve. Na ovaj način se staklasti karbon aktivira, a nivo aktivacije i dubina do koje se aktiviraju podpovršinski slojevi zavise od

potencijala i dužine polarizacije, kao i od sredine u kojoj je polarizacija vršena.



Slika 4. 6. Ciklični voltamogrami K elektroda od staklastog karbona u 0.5 M  $\text{HClO}_4$ : 1 - polirana elektroda; 2 - nakon 30 s polarizacije; 3 - nakon 300 s polarizacije i 4 - nakon 150 s polarizacije.

Radi detaljnijeg razmatranja promena do kojih dolazi tokom elektrohemijškog tretmana staklastog karbona, u daljem istraživanju izvršena je sistematska karakterizacija uzoraka G-tipa tretiranih na sledeći način:

- Anodna polarizacija u 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na potencijalima od 2.00, 2.25, 2.50 i 2.75 V prema ZKE, tokom 5, 30, 60...  $\tau_n = \tau_{n-1} + 30$  s, sve do 1980 sekundi;
- Anodna polarizacija u 0.5 M NaOH na potencijalima od 1.41 i 1.97 V prema ZKE (potencijali koji odgovaraju potencijalima od 2.25 i 2.75 V prema ZKE u 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), tokom 5, 30, 60...  $\tau_n = \tau_{n-1} + 30$  s, sve do 720 sekundi i
- Katodna polarizacija u 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na potencijalu od -1.45 V prema ZKE (potencijal na kome se "zašlo" u oblast izdvajanja vodonika u istoj meri kao što se na potencijalu od 2.25 V prema ZKE anodnom polarizacijom "zašlo" u oblast izdvajanja kiseonika) tokom 5, 30, 60, 90, 120, 150, 180 i 635 sekundi.

Kao i kod prethodnih uzoraka, i ovi uzorci su na istovetan način ispitivani cikličnom voltametrijom, pre i nakon svakog elektrohemijškog tretmana. Pored toga morfološke i površinske osobine

su praćene i mikroskopskim i spektroskopskim tehnikama. Ispitivanjem su potvrđeni svi zaključci do kojih se došlo prethodnim istraživanjima, ali se u isto vreme došlo i do novih saznanja, naročito kada je u pitanju katodna polarizacija.

#### 4. 1. 1. Anodna polarizacija

##### 4. 1. 1. 1. *Elektrohemijska karakterizacija*

###### a) Anodna polarizacija u alkalnoj sredini (0.5 M NaOH)

Sa povećanjem potencijala polarizacije od 1.41 na 1.97 V prema ZKE količina naelektrisanja, odnosno aktivnost elektrode se umereno povećava. Bez obzira na kom je potencijalu polarizacija vršena, nakon 5 sekundi polarizacije količina naelektrisanja se približno udvostruči u odnosu na vrednost koja se dobija za poliranu površinu, **Slika 4. 3**. Na slici se može uočiti da nakon ovog povećanja, daljom polarizacijom dolazi do izvesnog smanjenja količine naelektrisanja. Daljom sukcesivnom polarizacijom količina naelektrisanja blago raste, ali tako da se ni nakon oko 10 000 sekundi ne poveća za više od oko trostruke vrednosti dobijene za poliranu površinu, što se takođe može videti na **Slici 4. 3**. U poređenju sa polarizacijom u kiseloj sredini ovo povećanje količine naelektrisanja je mnogo manje, skoro zanemarljivo, i odigrava se monotono, odnosno porast je kontinualan, uz manja kolebanja koja se mogu pripisati i eksperimentalnoj grešci.

Sa smanjenjem brzine promene potencijala, bez obzira na primenjeni potencijal polarizacije i/ili vreme polarizacije, količina naelektrisanja se povećava, što ukazuje na poroznost površine. Kada se uporede promene količine naelektrisanja u funkciji brzine promene potencijala za različita vremena polarizacije, **Slika 4. 4.**, pokazuje se da i tokom anodne polarizacije u alkalnoj sredini oksiduju, sem površine i podpovršinski slojevi staklastog karbona.

Pri višem potencijalu polarizacije, odnosno pri dužoj polarizaciji, odljuspavanje vrlo finih čestica materijala se odigrava intenzivnije. Ove čestice boje rastvor u žuto-branon boju, a površina elektrode ostaje prilično sjajna, sivo-crna i slabo izbrazdana. Za razliku od polarizacije u kiseloj sredini odljuspavanje je sa vremenom sve intenzivnije, odnosno ne postoje periodi kada dolazi do smanjenja njegovog intenziteta. Mikrofotografija površine staklastog karbona G - tipa polarizovane na potencijalu od 2.0 V prema ZKE nakon 305, prikazana je na **Slici 4. 2**.



### b) Anodna polarizacija u kiseloj sredini (0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

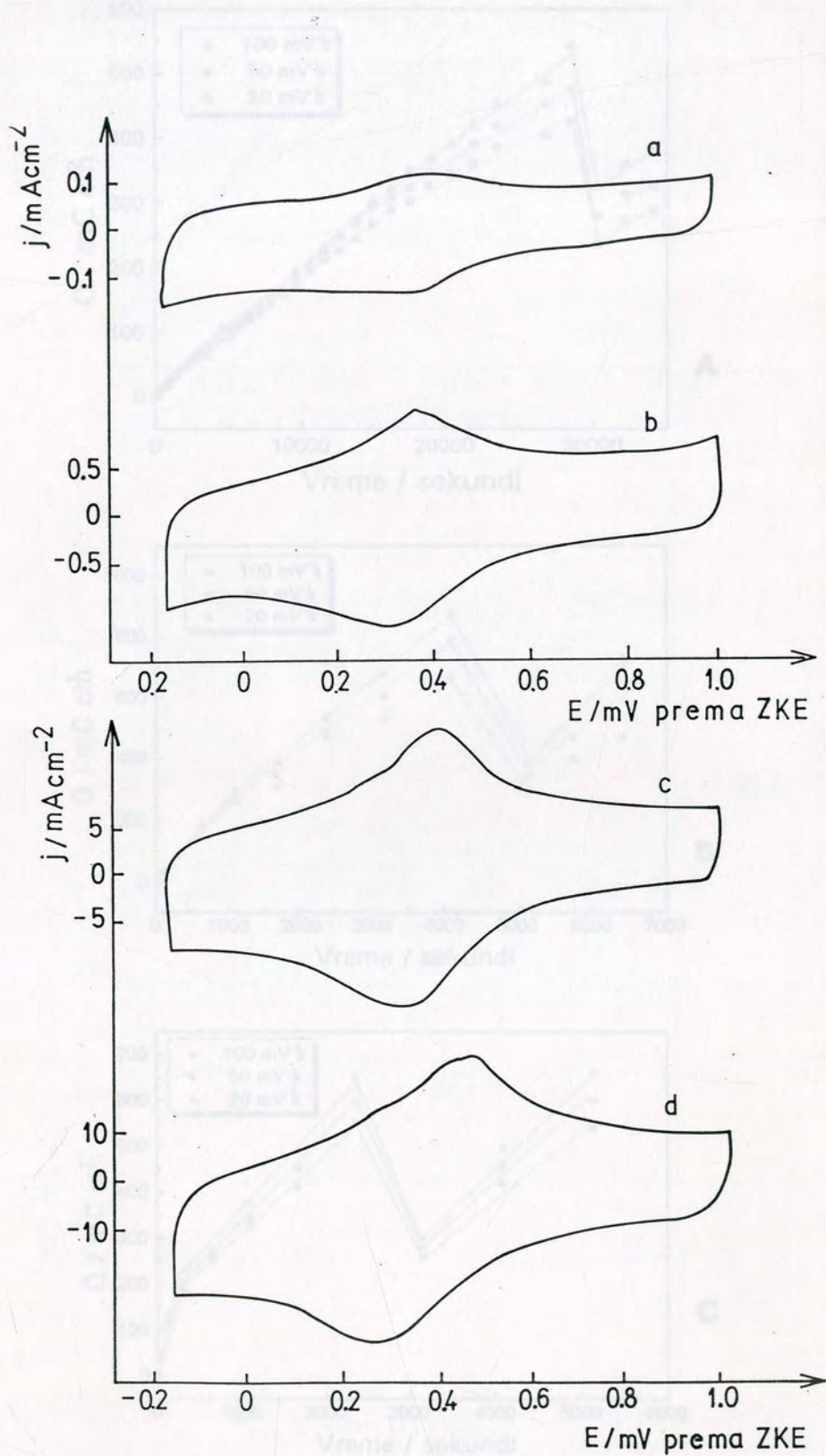
Sa povećanjem potencijala polarizacije povećava se i količina naelektrisanja u dvojnomoj sloju, odnosno dolazi do izraženije oksidacije površine staklastog karbona, **Slika 4. 7.** Ovo se još jasnije može videti na **Slici 4. 8.** na kojoj su prikazane zavisnosti količine naelektrisanja od vremena polarizacije i brzine promene potencijala za različite potencijale polarizacije. Sa iste slike je moguće uočiti i da, bez obzira na potencijal i/ili dužinu polarizacije, količina naelektrisanja raste sa smanjenjem brzine promene potencijala. Ova promena količine naelektrisanja je osetljivija na smanjenje brzine promene potencijala ukoliko se polarizacija vrši na pozitivnijim potencijalima. Što je potencijal polarizacije viši, to je za isto vreme polarizacije porast količine naelektrisanja sa smanjenjem brzine promene potencijala veći, odnosno oksidacija podpovršinskih slojeva je sve izraženija.

**Slika 4. 8.** na kojoj je predstavljena zavisnost količine naelektrisanja od vremena polarizacije u kiseloj sredini pokazuje da se ova zavisnost može podeliti u tri oblasti:

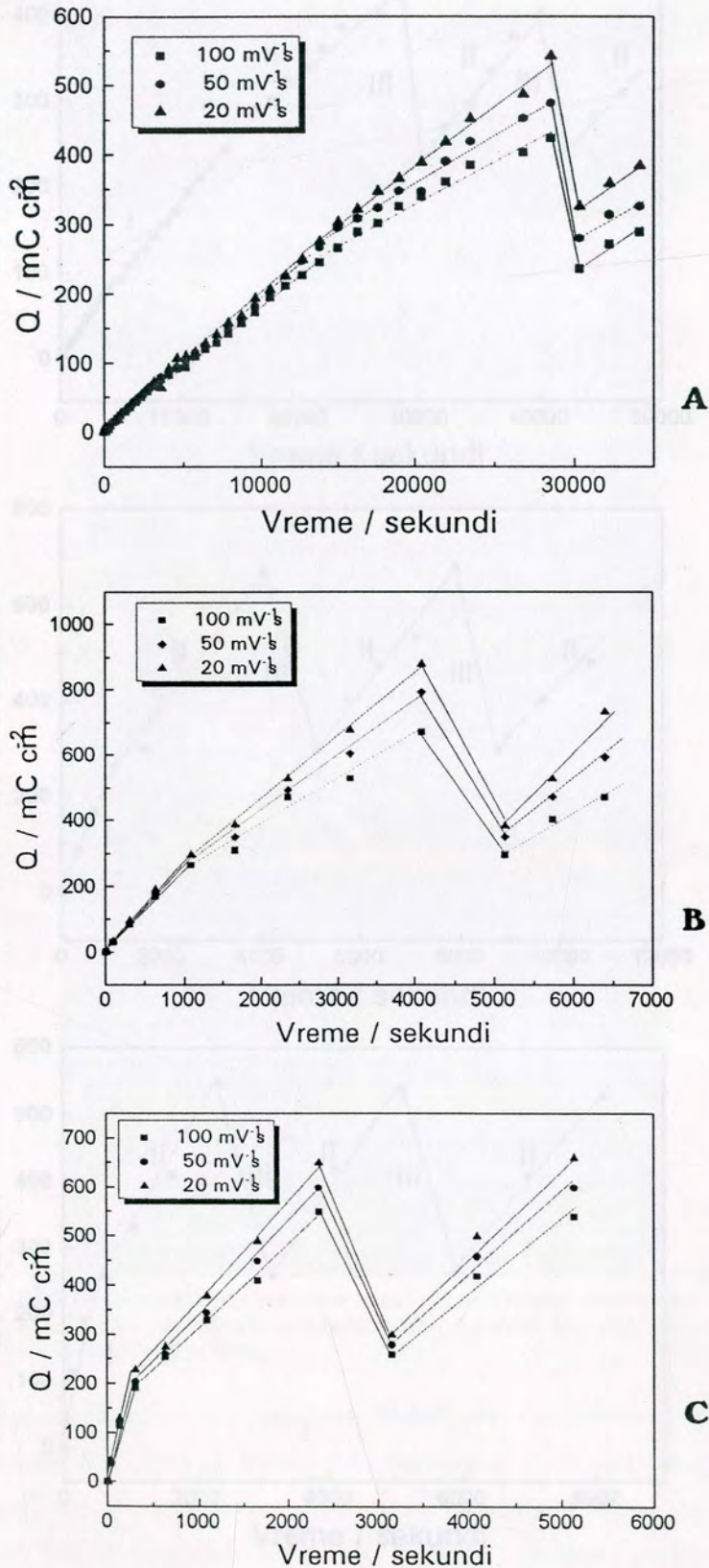
1. Oblast pravolinijske zavisnosti  $Q = f(\tau)$  sa velikim nagibom, odnosno oblast brzog porasta količine naelektrisanja sa vremenom polarizacije;
2. Oblast pravolinijske zavisnosti  $Q = f(\tau)$  sa manjim nagibom, odnosno oblast sporijeg porasta količine naelektrisanja sa vremenom; i
3. Oblast naglog pada količine naelektrisanja.

Nakon ovog naglog pada količine naelektrisanja, tokom dalje polarizacije, odnosno oksidacije površine elektrode, dolazi do ponovnog porasta količine naelektrisanja po pravouj liniji sa nagibom bliskim onom u drugouj oblasti zavisnosti  $Q = f(\tau)$ , sve do ponovnog naglog pada. Tokom vremena dolazi do sukcesivnog smenjivanja druge i treće oblasti zavisnosti količine naelektrisanja u dvojnomoj sloju od vremena polarizacije.

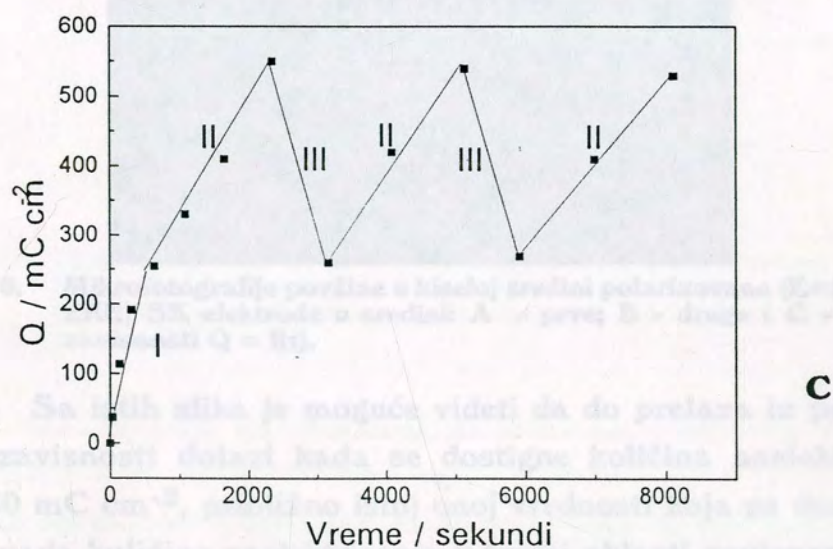
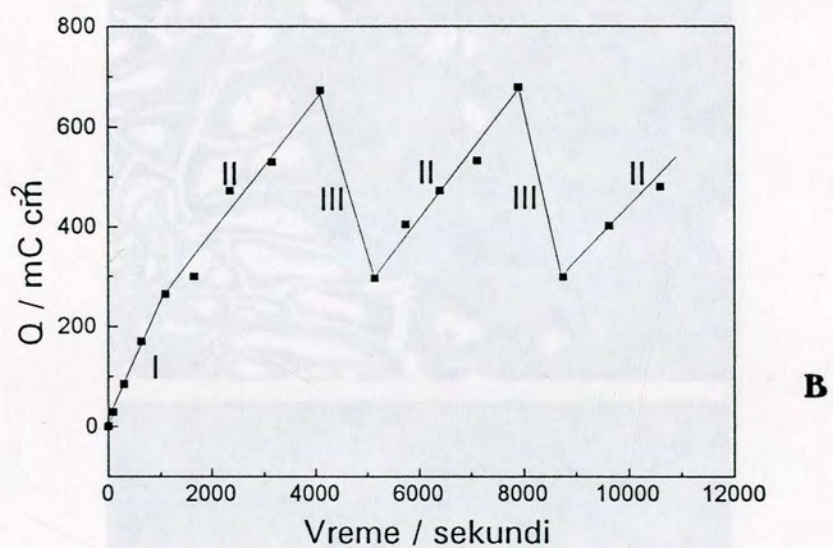
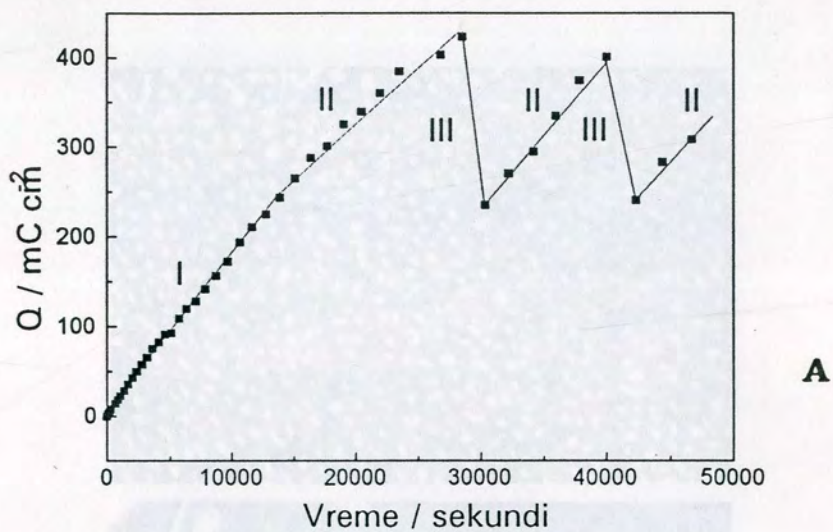
Ukoliko je potencijal polarizacije pozitivniji, za isto vreme polarizacije količina naelektrisanja dostiže veću vrednost, odnosno oksidacija površine se odigrava većom brzinom, **Slika 4. 8.** U isto vreme, ranije dolazi do naglog pada količine naelektrisanja, odnosno pre se dostiže treća oblast zavisnosti  $Q = f(\tau)$ . Sve ovo može se još izraženije zapaziti na **Slici 4. 9.** na kojoj su izdvojene krive zavisnosti  $Q = f(\tau)$  za tri ispitivana potencijala polarizacije pri brzini promene potencijala od 100 mV s<sup>-1</sup>.



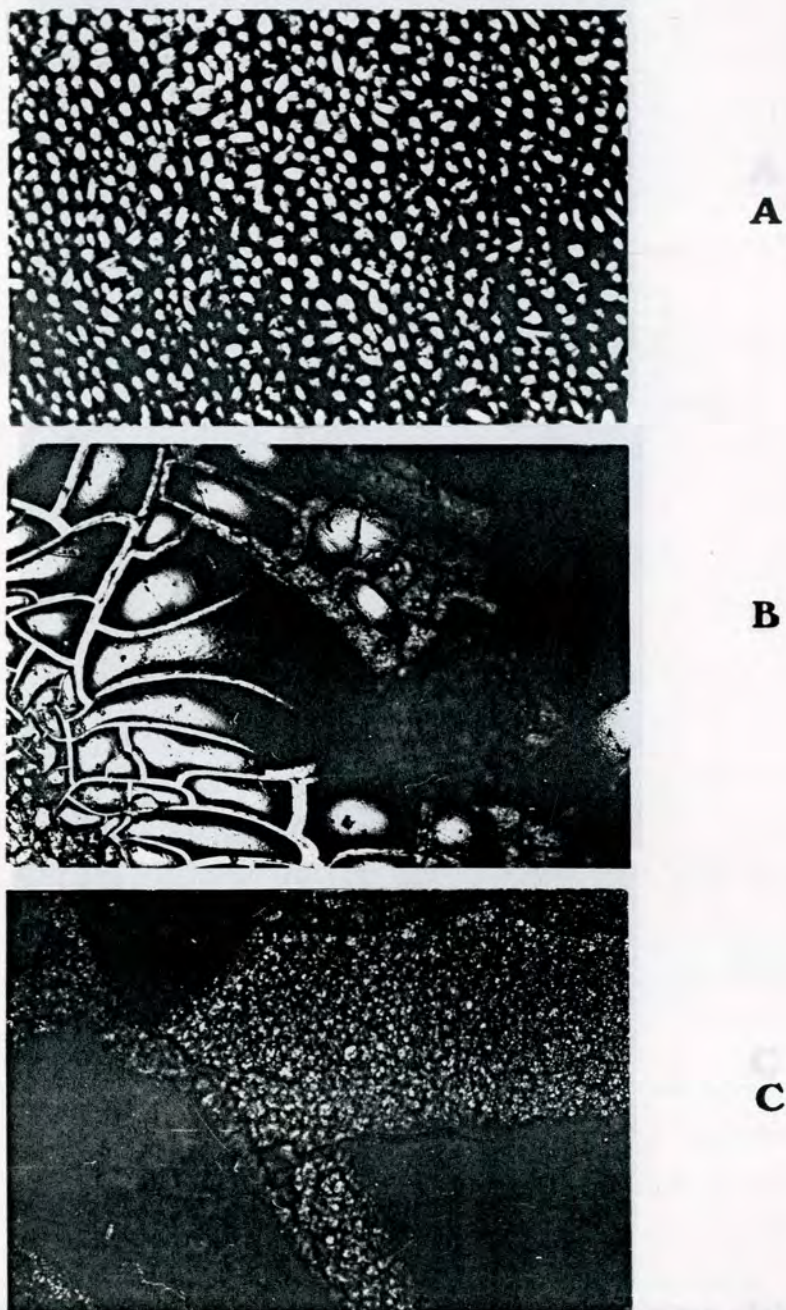
Slika 4. 7. Ciklični voltamogrami elektrode od staklastog karbona G tipa u  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ , snimljeni pri brzini promene potencijala od  $100 \text{ mV s}^{-1}$ : a - polirana elektroda; elektroda polarizovanih na b - 2.00; c - 2.25 i d - 2.50 V prema ZKE.



**Slika 4. 8.** Količina naelektrisanja elektroda od staklastog karbona u funkciji vremena polarizacije za različite potencijale polarizacije pri različitim brzinama promene potencijala: A - 2.00 V; B - 2.25 V i C - 2.50 V prema ZKE.

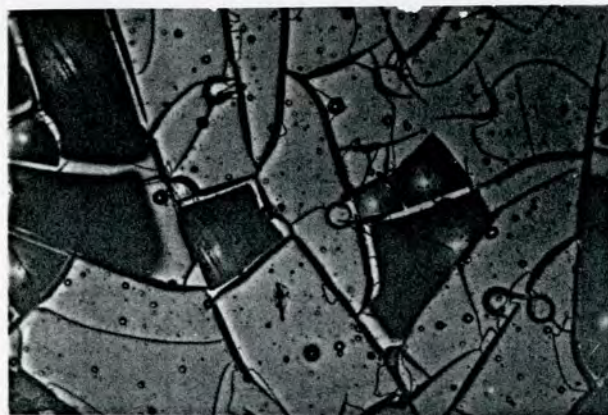
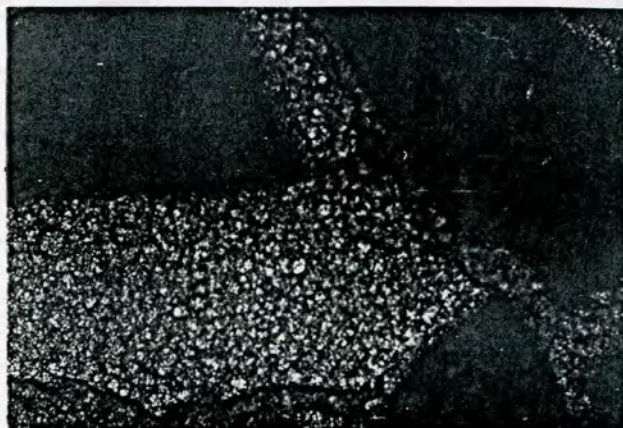


**Slika 4. 9.** Količina naelektrisanja u funkciji vremena polarizacije za različite potencijale polarizacije elektroda od staklastog karbona: A - 2.00 V; B - 2.25 V i C - 2.50 V prema ZKE.



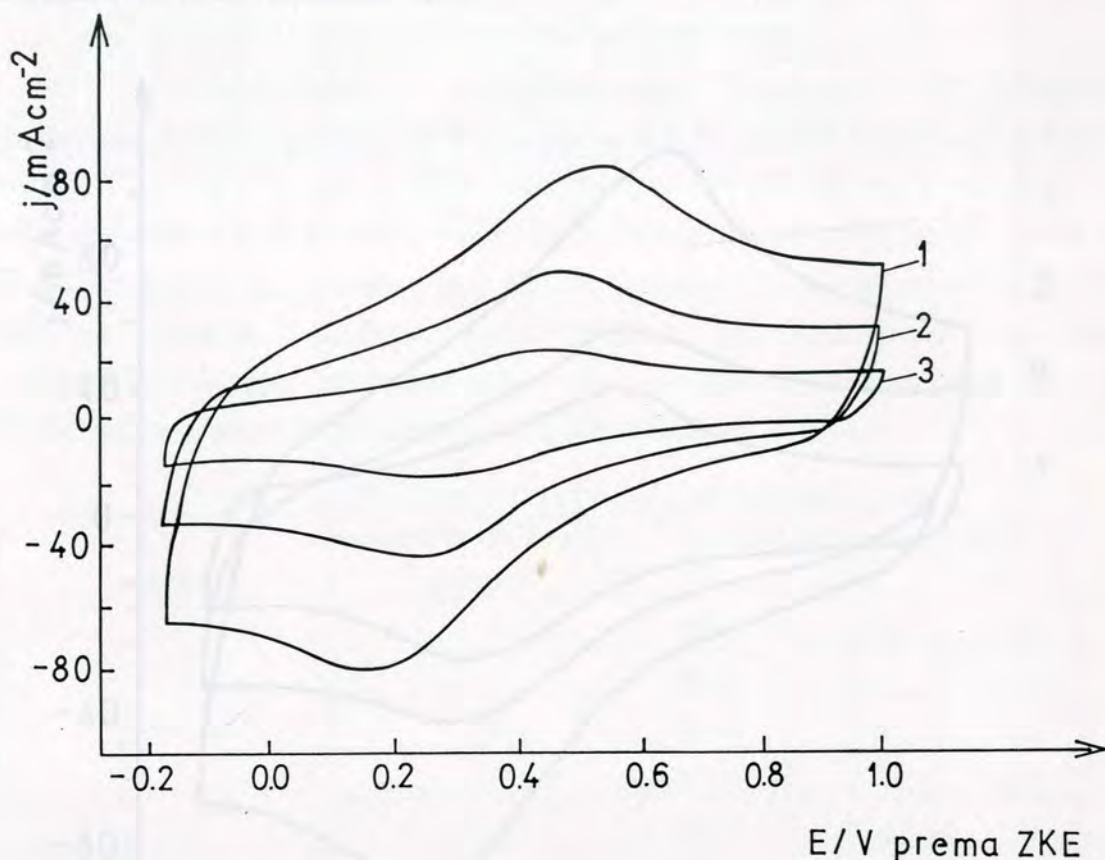
Slika 4.10. Mikrofotografije površine u kiseloj sredini polarizovane ( $E=2.25$  V prema ZKE) SK elektrode u sredini: A - prve; B - druge i C - treće oblasti zavisnosti  $Q = f(\tau)$ .

Sa istih slika je moguće videti da do prelaza iz prve u drugu oblast zavisnosti dolazi kada se dostigne količina naelektrisanja od  $250 \pm 50$  mC cm<sup>-2</sup>, približno istoj onoj vrednosti koja se dostiže nakon naglog pada količine naelektrisanja u trećoj oblasti zavisnosti  $Q = f(\tau)$ , bez obzira na primenjeni potencijal polarizacije. Približno ista vrednost se dostiže i pri svakom sledećem padu količine naelektrisanja u dvojnem sloju tokom dalje polarizacije.

**A****B****C**

**Slika 4.11.** Mikrofotografije površine u kiseloj sredini polarizovane elektrode od staklastog karbona, snimljene na kraju treće oblasti zavisnosti količine naelektrisanja od vremena polarizacije: A - 2.00; B - 2.25 i C - 2.50 V prema ZKE.

Ovo upućuje na zaključak da je tokom oksidacije SK količina grafit-oksida koja se može formirati na površini i u podpovršinskim slojevima ograničena i konačna, te da nakon što se ona dostigne dolazi do njegovog naglog odljuspavanja, a oksidaciji postaje izložena, nova, samo delimično, oksidisana površina. Na njoj ponovo raste grafit-oksadni sloj, ali samo dok ponovo njegova količina ne dostigne pomenutu ograničenu vrednost.

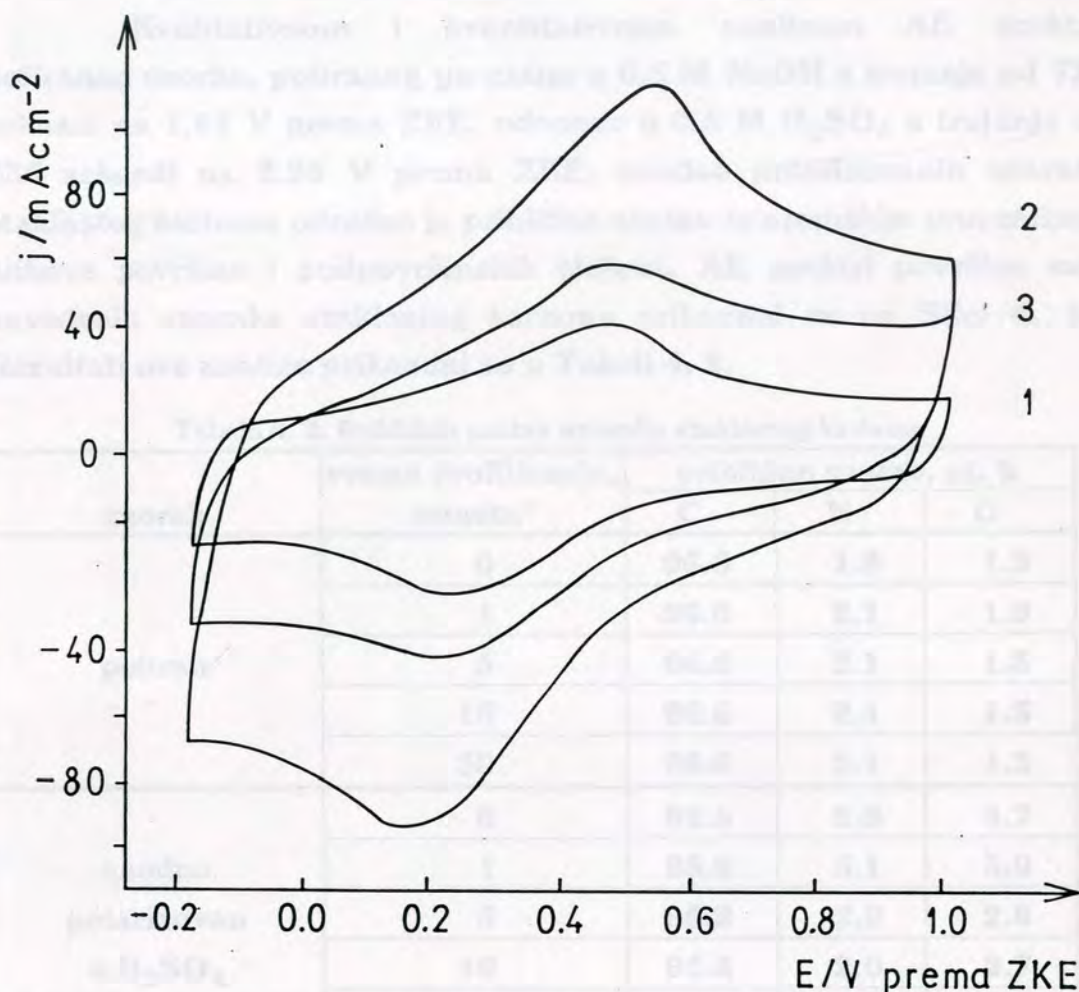


Slika 4.12. Ciklični voltamogrami elektrode od staklastog karbona polarizovanog na 2.25 V prema ZKE u 0.5 M  $H_2SO_4$  u vremenu od 3155 sekundi, brzina promene potencijala 1 - 100; 2 - 20 i 3 - 5  $mV s^{-1}$ .

Tokom prve oblasti zavisnosti  $Q = f(\tau)$  dolazi do promene boje površine elektrode koja postaje sve tamnija. Pod mikroskopom, Slika 4. 10a, površina elektrode ima zrnastu strukturu, i na njoj je moguće uočiti pukotine. U drugoj oblasti, Slika 4. 10b, elektroda više ne menja boju, ali počinje da "bubri", i dolazi do otpadanja ljuspica oksidisanog staklastog karbona sa površine. U trenutku najintenzivnijeg odljuspavanja dolazi do naglog pada količine naelektrisanja u dvojnomo sloju, treća oblast zavisnosti  $Q = f(\tau)$ , nakon čega površina ima tamnu, mat boju, i intenzivno je ispucala, Slike 4. 10c. i 4. 11.

Posmatranjem cikličnih voltamograma, moguće je primetiti da se reversni strujni vrh, registrovan na poliranoj elektrodi, javlja i nakon polarizacije. Poređenjem voltamograma dobijenih nakon polarizacije, snimljenih za isti potencijal polarizacije i nakon istog vremena polarizacije, ali pri različitim brzinama promene potencijala, Slika 4. 12., može se uočiti da se sa smanjenjem brzine promene potencijala

anodni strujni vrh pomera u katodnu stranu, a katodni u anodnu stranu, strujni vrhovi se "približavaju".



Slika 4.13. Ciklični voltamogrami elektrode od staklastog karbonskog polarizovanog na 2.25 V prema ZKE u 0.5 M  $H_2SO_4$  u vremenu od 1 - 1085; 2 - 4085 i 3 - 5735 sekundi (brzina promene potencijala  $100\text{ mV s}^{-1}$ ).

S druge strane voltamogrami snimljeni nakon različitih vremena polarizacije na istom potencijalu polarizacije i pri jednakoj brzini promene potencijala, Slika 4. 13. pokazuju da se anodni strujni vrh sa vremenom pomera u anodnu, a katodni u katodnu stranu, strujni vrhovi se "udaljavaju". Na voltamogramu koji je snimljen nakon vremena polarizacije koje odgovara trenutku neposredno nakon naglog pada količine naelektrisanja (kriva 3), treća oblast zavisnosti  $Q = f(\tau)$ , položaj strujnih vrhova je približan onom na voltamogramu snimljenom nakon najkraćeg vremena polarizacije (kriva 1). Drugim rečima stanje površine elektrode nakon intenzivnog odljuspavanja oksidovanog sloja je slično stanju površine iste elektrode u početku procesa oksidacije.



#### 4. 1. 1. 2. Površinska karakterizacija staklastog karbona

##### a) Auger (Ože) elektronska spektroskopija

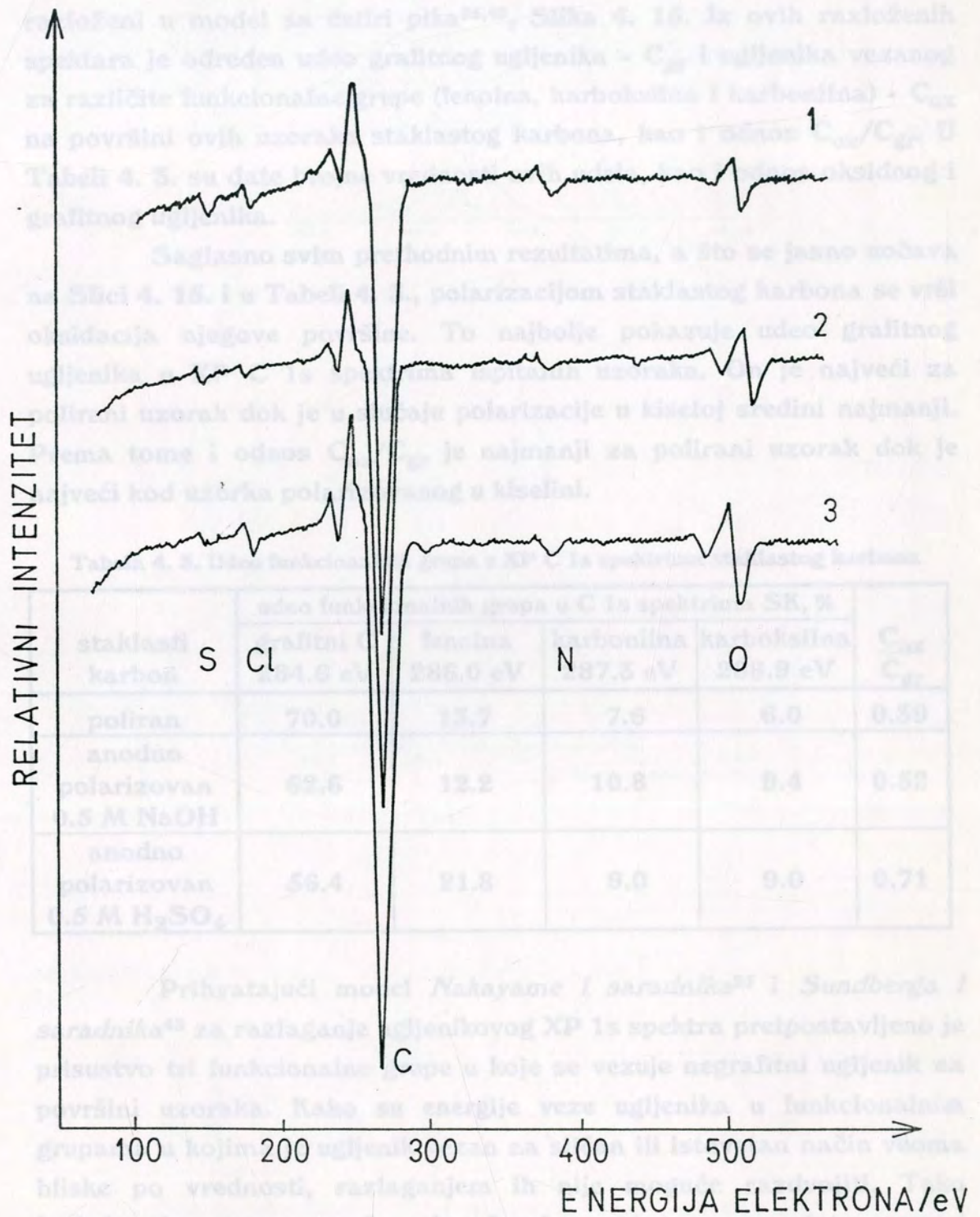
Kvalitativnom i kvantitativnom analizom AE spektra poliranog uzorka, poliranog pa zatim u 0.5 M NaOH u trajanju od 720 sekundi na 1.41 V prema ZKE, odnosno u 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u trajanju od 635 sekundi na 2.25 V prema ZKE, anodno polarizovanih uzoraka staklastog karbona određen je približan sastav (u atomskim procentima) njihove površine i podpovršinskih slojeva. AE spektri površine svih navedenih uzoraka staklastog karbona prikazani su na Slici 4. 14. Rezultati ove analize prikazani su u Tabeli 4. 2.

Tabela 4. 2. Približan sastav uzoraka staklastog karbona

uzorak	vreme profilisanja, minuta*	približan sastav, at. %		
		C	N	O
poliran	0	96.3	1.8	1.9
	1	96.0	2.1	1.9
	5	96.6	2.1	1.3
	10	96.6	2.1	1.3
	30	96.6	2.1	1.3
anodno polarizovan u H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> na 2.25 V	0	92.5	2.8	4.7
	1	93.9	3.1	3.0
	5	95.2	2.0	2.8
	10	95.3	2.0	2.7
	20	95.7	1.7	2.5
	30	96.6	1.3	2.1
anodno polarizovan u NaOH na 1.41 V	0	94.1	2.7	3.2
	1	94.5	2.7	2.8
	5	94.9	2.6	2.5
	10	95.4	2.5	2.1
	20	96.3	1.7	2.0
	30	96.7	1.3	2.0

\* vreme profilisanja jonima argona visoke energije brzinom od oko 1 nm min<sup>-1</sup>

Iz tabele se lako može zapaziti da dobijeni rezultati potvrđuju saznanja do kojih se došlo elektrohemijom karakterizacijom polarizovanih uzoraka staklastog karbona. Sadržaj kiseonika, koji se može uzeti kao mera oksidacije površine, kod polarizovanih uzoraka je veći nego kod poliranog, pri čemu je oksidacija površine intenzivnija kada je polarizacija vršena u kiseljoj sredini.



Slika 4.14. Auger spektri površine elektroda od staklastog karbona: A - polirana elektroda i elektrode anodno polarizovane u B - alkalnoj i C - kiseloj sredini.

### b) Fotoelektronska spektroskopija X-zracima - XPS

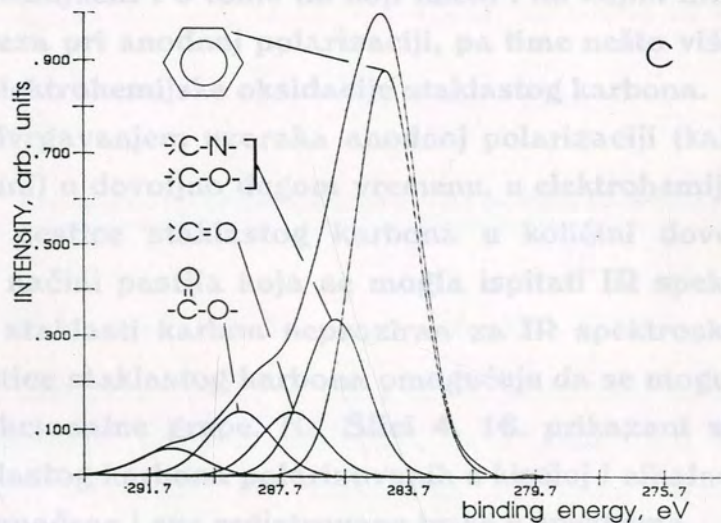
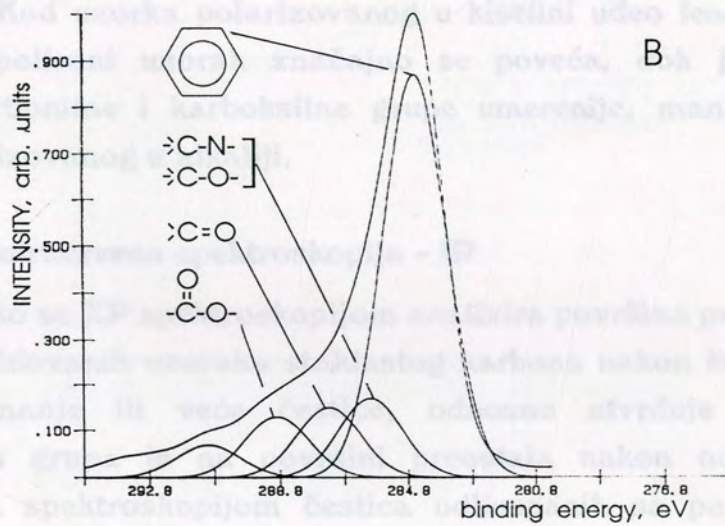
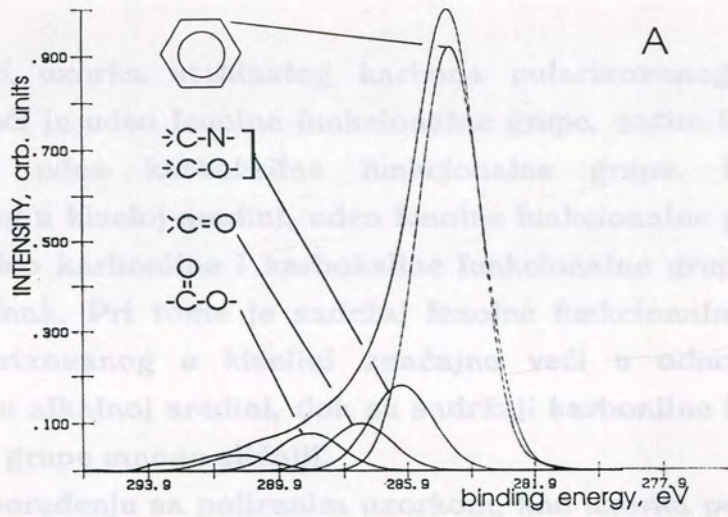
Uzorci, čija je AE analiza prikazana u prethodnom delu, podvrgnuti su i XP analizi. Dobijeni XP C 1s spektri su analizirani i razloženi u model sa četiri pika<sup>35,45</sup>, Slika 4. 15. Iz ovih razloženih spektara je određen udeo grafitnog ugljenika - C<sub>gr</sub> i ugljenika vezanog za različite funkcionalne grupe (fenolna, karboksilna i karbonilna) - C<sub>ox</sub> na površini ovih uzoraka staklastog karbona, kao i odnos C<sub>ox</sub>/C<sub>gr</sub>. U Tabeli 4. 3. su date brojne vrednosti ovih udela, kao i odnos oksidnog i grafitnog ugljenika.

Saglasno svim prethodnim rezultatima, a što se jasno uočava na Slici 4. 15. i u Tabeli 4. 3., polarizacijom staklastog karbona se vrši oksidacija njegove površine. To najbolje pokazuje udeo grafitnog ugljenika u XP C 1s spektrima ispitanih uzoraka. On je najveći za polirani uzorak dok je u slučaju polarizacije u kiseljoj sredini najmanji. Prema tome i odnos C<sub>ox</sub>/C<sub>gr</sub> je najmanji za polirani uzorak dok je najveći kod uzorka polarizovanog u kiselini.

Tabela 4. 3. Udeo funkcionalnih grupa u XP C 1s spektrima staklastog karbona

staklasti karbon	udeo funkcionalnih grupa u C 1s spektrima SK, %				C <sub>ox</sub> C <sub>gr</sub>
	grafitni C 284.6 eV	fenolna 286.0 eV	karbonilna 287.3 eV	karboksilna 288.9 eV	
poliran	70.0	13.7	7.6	6.0	0.39
anodno polarizovan 0.5 M NaOH	62.6	12.2	10.8	9.4	0.52
anodno polarizovan 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	56.4	21.8	9.0	9.0	0.71

Prihvatajući model *Nakayame i saradnika*<sup>35</sup> i *Sundberga i saradnika*<sup>45</sup> za razlaganje ugljenikovog XP 1s spektra pretpostavljeno je prisustvo tri funkcionalne grupe u koje se vezuje negrafitni ugljenik na površini uzoraka. Kako su energije veze ugljenika u funkcionalnim grupama u kojima je ugljenik vezan na sličan ili istovetan način veoma bliske po vrednosti, razlaganjem ih nije moguće razdvojiti. Tako funkcionalna grupa označena kao fenolna podrazumeva u isto vreme i eventualno prisustvo aminske, alkoholne ili etarske funkcionalne grupe, karbonilna i prisustvo hinon-hidrohinon, a karboksilna i estarske funkcionalne grupe.



Slika 4.15. XP C 1s spektri površine elektroda od staklastog karbona: A - polirana elektroda i elektrode anodno polarizovane u B - kiseloj i C - alkalnoj sredini.

Kod uzorka staklastog karbona polarizovanog u alkalnoj sredini najveći je udeo fenolne funkcionalne grupe, zatim karbonilne, a najmanji je udeo karboksilne funkcionalne grupe. Kod uzorka polarizovanog u kiseloj sredini, udeo fenolne funkcionalne grupe takođe najveći, a udeo karbonilne i karboksilne funkcionalne grupe je manji i približno jednak. Pri tome je sadržaj fenolne funkcionalne grupe kod uzorka polarizovanog u kiselini značajno veći u odnosu na onaj polarizovan u alkalnoj sredini, dok su sadržaji karbonilne i karboksilne funkcionalne grupe mnogo sličniji.

U poređenju sa poliranim uzorkom, kod uzorka polarizovanog u alkaliji dolazi do smanjenja udela fenolne funkcionalne grupe, dok se udeli karbonilne i karboksilne funkcionalne grupe približno jednako povećavaju. Kod uzorka polarizovanog u kiselini udeo fenolne grupe u odnosu na polirani uzorak značajno se povećava, dok je povećanje sadržaja karbonilne i karboksilne grupe umerenije, manje nego kod uzorka polarizovanog u alkaliji.

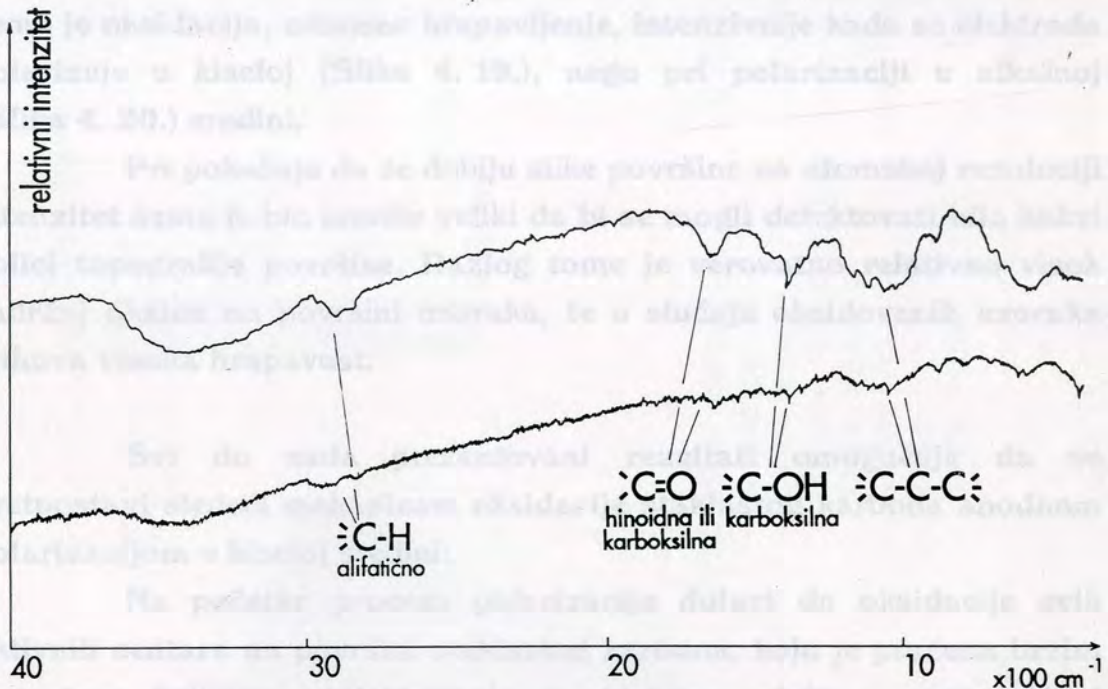
### c) Infracrvena spektroskopija - IR

Kako se XP spektroskopijom analizira površina polarizovanih, odnosno oksidovanih uzoraka staklastog karbona nakon što se sa njih odljuspaju manje ili veće čestice, odnosno utvrđuje koja vrsta funkcionalnih grupa je na površini preostala nakon odljuspavanja, infracrvenom spektroskopijom čestica odljuspavih sa površine bi se moglo utvrditi koje se funkcionalne grupe nalaze na njima. Poređenjem XPS rezultata sa rezultatima IR spektroskopije bi se, u tom slučaju, moglo nešto zaključiti i o tome na koji način i na kojim mestima dolazi do pucanja veza pri anodnoj polarizaciji, pa time nešto više saznati i o mehanizmu elektrohemijske oksidacije staklastog karbona.

Podvrgavanjem uzoraka anodnoj polarizaciji (kako u alkaliji, tako i u kiselini) u dovoljno dugom vremenu, u elektrohemijskoj ćeliji su se istaložile čestice staklastog karbona u količini dovoljnoj da se presovanjem načini pastila koja se mogla ispitati IR spektroskopijom. Iako je sam staklasti karbon neproziran za IR spektroskopiju, ovako skupljene čestice staklastog karbona omogućuju da se mogu registrovati određene funkcionalne grupe. Na **Slici 4. 16.** prikazani su IR spektri uzoraka staklastog karbona polarizovanih u kiseloj i alkalnoj sredini, na kojima su naznačene i sve registrovane trake u spektrima.

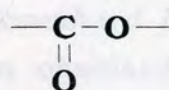
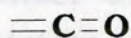
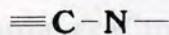
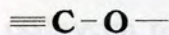
Ukoliko se uporede funkcionalne grupe detektovane XP spektroskopijom sa onima detektovanim IR spektroskopijom,

**Slika 4. 17,** može se uočiti da su i na površini elektroda nakon polarizacije, i na česticama staklastog karbona otpalim sa površine tokom polarizacije, detektovane slične, alifatične funkcionalne grupe.

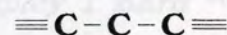
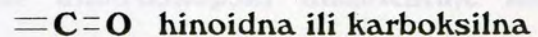
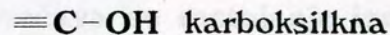
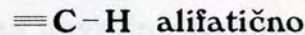


**Slika 4.16.** IR spektri čestica otpalih sa površine SK elektrode tokom anodne polarizacije u alkalnoj (gore), i kiseloj - (dole) sredini.

#### XPS



#### IR



**Slika 4.17.** Funkcionalne grupe detektovane na površini i česticama odljuspanim sa površine staklastog karbona nakon anodne polarizacije.

#### d) Skanirajuća tunelska mikroskopija - STM

Na Slikama 4. 18., 4. 19. i 4. 20. prikazani su karakteristični izgledi topografije površina poliranih, te u alkalnoj i kiseloj sredini polarizovanih elektroda od staklastog karbona, dobijeni pomoću skanirajućeg tunelskog mikroskopa. Uslovi pod kojima su snimljene topografije površina prikazani su na slikama. Izgled površine polirane

elektrode, **Slika 4. 18.** pokazuje da je njena hrapavost najmanja, odnosno istovremeno potvrđuje da se opisanim postupkom poliranja dobija glatka i ravna površina elektrode. Anodnom polarizacijom dolazi do hrapavljenja elektrodne površine, kao posledica njene oksidacije, pri čemu je oksidacija, odnosno hrapavljenje, intenzivnije kada se elektroda polarizuje u kiseloj (**Slika 4. 19.**), nego pri polarizaciji u alkalnoj (**Slika 4. 20.**) sredini.

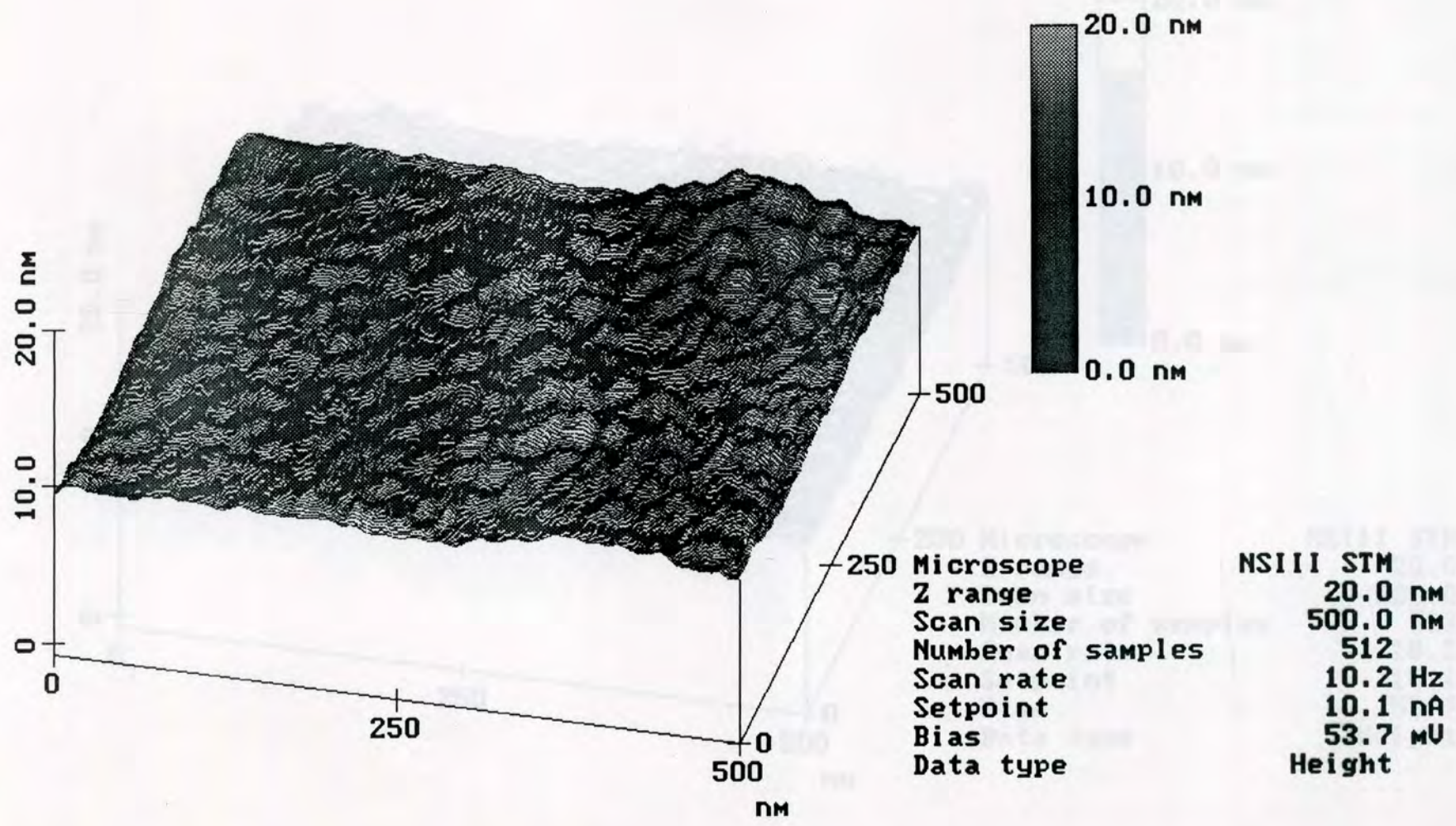
Pri pokušaju da se dobiju slike površine na atomskoj rezoluciji intenzitet šuma je bio isuviše veliki da bi se mogli detektovati bilo kakvi oblici topografije površine. Razlog tome je verovatno relativno visok sadržaj oksida na površini uzoraka, te u slučaju oksidovanih uzoraka njihova visoka hrapavost.

Svi do sada prezentovani rezultati omogućuju da se pretpostavi sledeći mehanizam oksidacije staklastog karbona anodnom polarizacijom u kiseloj sredini:

Na početku procesa polarizacije dolazi do oksidacije svih aktivnih centara na površini staklastog karbona, koja je praćena brzim porastom količine naelektrisanja u dvojnomo sloju - prva oblast zavisnosti  $Q = f(\tau)$ , **Slike 4. 8.** i **4. 9.** Kada su svi aktivni centri na površini oksidisani, dolazi do intenzivnijeg prodiranja elektrolita u domene grafitne strukture staklastog karbona i početka formiranja *grafit-oksidnog sloja*, što je praćeno deformacijama u grafitnim slojevima i pojavom prvih pukotina na površini. Deformacije se ogledaju u raslojavanju grafitnih slojeva (povećava se rastojanje između njih), odnosno dolazi do pojave koja se makroskopski manifestuje kao bubrenje površine.

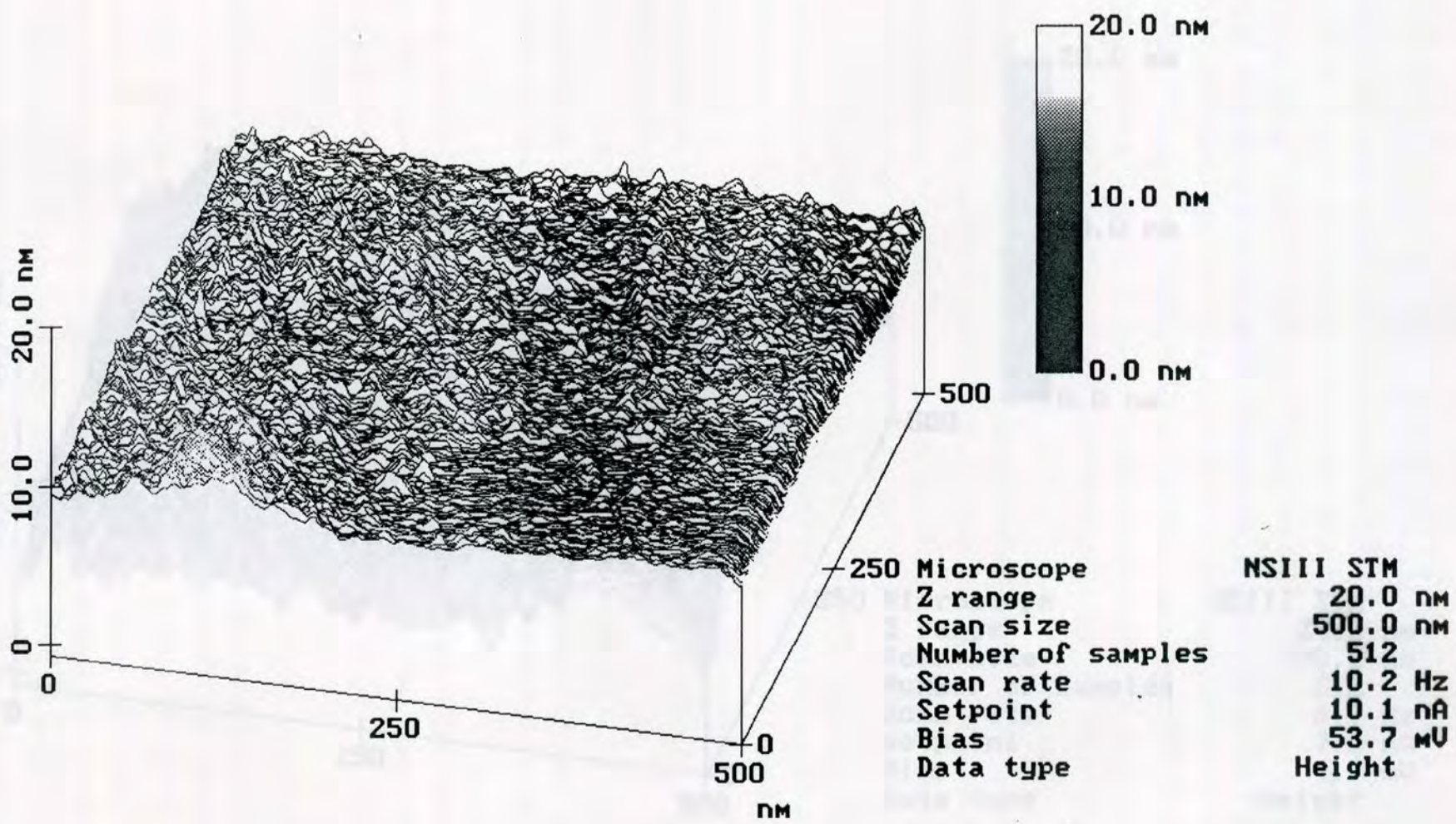
*Besenhard i Fritz*<sup>92</sup> i *Kepley i Bard*<sup>66</sup> su ustanovili da se intenzivnom oksidacijom grafita, odnosno elektrooksidacijom staklastog karbona u sumpornoj kiselini rastojanje između grafitnih slojeva može sa 0.35 nm povećati i do 0.62 nm, te da se pored funkcionalnih grupa formiranih na ivicama grafitnih slojeva, one nalaze i u međuslojnom prostoru.

Kada je u pitanju grafit, grafit-oksadni sloj se može formirati duboko u masi, prema nekim podacima debljina ovog sloja može dostići i 1  $\mu\text{m}$ <sup>27</sup>, ali ona prvenstveno zavisi od vrste elektrolita i načina i intenziteta elektrohemijske polarizacije. U kiselim elektrolitima ona je izraženija nego i neutralnim, dok u alkalnoj sredini ne dolazi do formiranja grafit-oksidnog sloja.

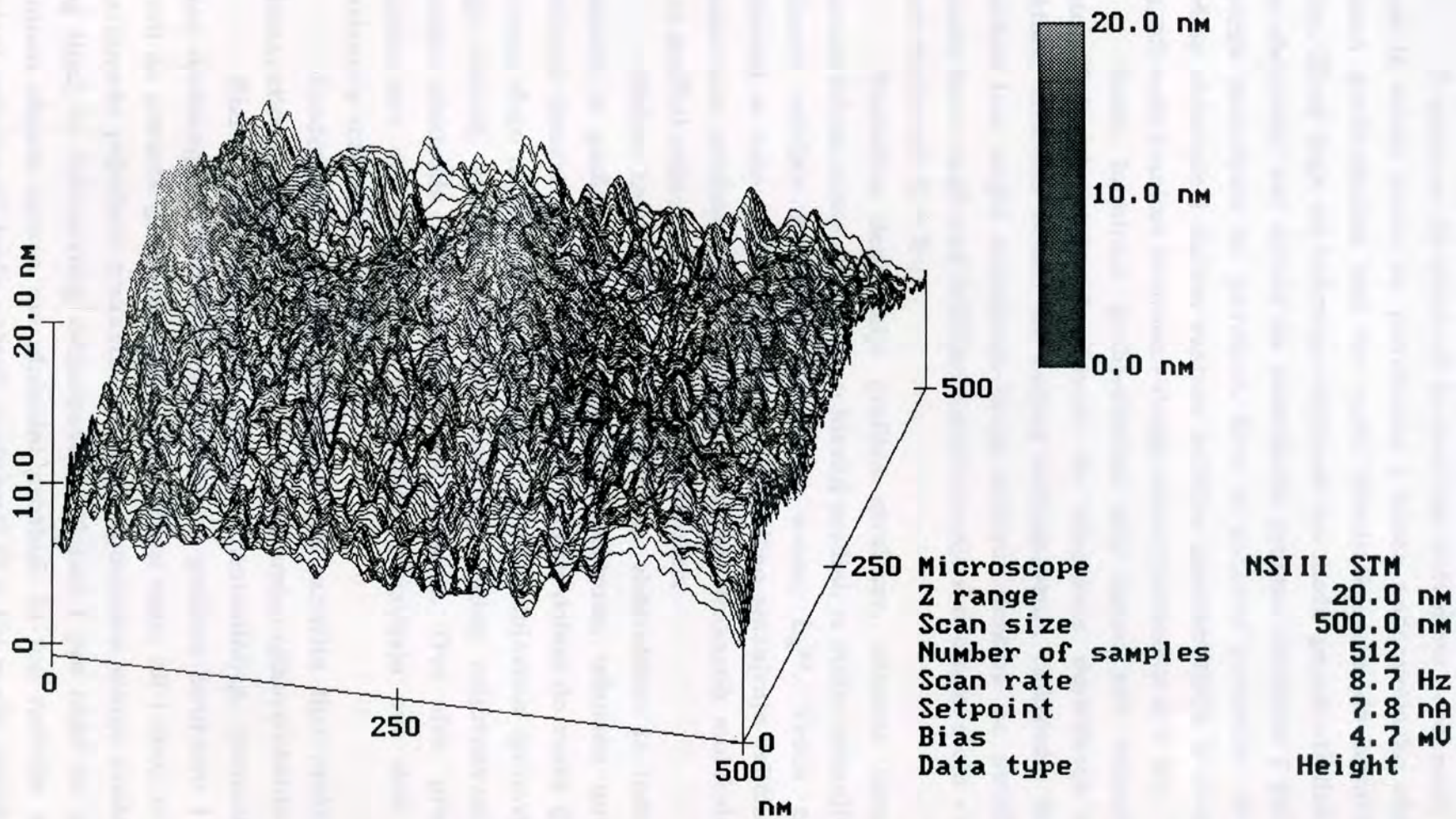


Slika 4. 18. Topografija površine poliranog staklastog karbona





Slika 4. 19. Topografija površine staklastog karbona anodno polarizovanog u alkalnoj sredini.



Slika 4. 20. Topografija površine staklastog karbona anodno polarizovanog u kiseloj sredini

S obzirom da staklasti karbon ima zatvorenu poroznost, ovaj proces je vezan samo za površinske i bliske podpovršinske slojeve, odnosno grafit-oksadni sloj se može formirati samo do ograničene dubine. Zbog toga se bubrenje elektrode ne može prostirati dublje u masu elektrode, već dolazi do destrukcije grafitne strukture i početka ljušpanja materijala sa površine. Ovo je praćeno porastom stvarne površine elektrode i daljim rastom količine naelektrisanja u dvojnomo sloju, ali sada manjom brzinom - druga oblast zavisnosti  $Q = f(\tau)$ .

Kada formirani grafit-oksadni sloj ispuni sav raspoloživi prostor, bubrenje elektrode dovodi do intenzivne destrukcije njene strukture, odnosno dolazi do naglog odljuspavanja elektrode, što za posledicu ima naglo smanjenje broja aktivnih centara na površini i saglasno tome nagli pad količine naelektrisanja u dvojnomo sloju - treća oblast zavisnosti  $Q = f(\tau)$ .

Posledica destrukcije grafitne strukture, odnosno ljušpanja elektrode tokom njene oksidacije u kiselom sredini, je stalno smanjivanje vrednosti veličine kristalita u pravcu a-ose,  $L_a$ <sup>27</sup>. Treća oblast zavisnosti se zato može opisati i kao drastično smanjenje veličine  $L_a$ , odnosno ona predstavlja eliminaciju onog dela trakastih molekula SK čiji su grafitni slojevi ivicama izloženi elektrolitu.

Nakon treće oblasti u kontaktu sa elektrolitom je (odnosno oksidaciji je podložna) "nova" površina elektrode, odnosno novi ne oksidisani domeni grafitne strukture, te ponovo dolazi do rasta grafit-oksadnog sloja na površini i u podpovršinskim slojevima (ponavljanje druge oblasti), sve do trenutka ponovnog naglog odljuspavanja sa površine elektrode (ponavljanje treće oblasti). Ova dva procesa, odnosno ove dve oblasti, se sukcesivno ponavljaju sve dok traje polarizacija staklastog karbona.

Uređenost, odnosno stabilnost dva različita tipa staklastog karbona, utiču na različit intenzitet, odnosno brzinu njihove oksidacije.

Kod K tipa staklastog karbona, nestabilnijeg, poroznijeg i manje uređenog, elektrolit lakše prodire u grafitnu strukturu i brže dovodi do porasta grafit-oksadnog sloja. Zbog toga, ali i zbog slabijih veza između pojedinih trakastih molekula (posledica manje uređenosti ovog tipa) do intenzivnog odljuspavanja dolazi i pre nego se grafit-oksadnim slojem ispune svi slobodni prostori. Iz tog razloga se pri anodnoj polarizaciji treća oblast zavisnosti  $Q = f(\tau)$  ranije dostiže kod K tipa staklastog karbona, iako je porast količine naelektrisanja sa

vremenom sporiji u odnosu na G tip staklastog karbonsa (broj formiranih aktivnih centara je manji).

Kao što je u teorijskom delu disertacije navedeno, struktura staklastog karbonsa se može opisati kao polimerna sa ograničenim domenom grafitne strukture. Rezultati XP i IR spektroskopskih istraživanja, odnosno funkcionalne grupe koje su detektovane na površini polarizovanih uzoraka s jedne, i čestica staklastog karbonsa otpalih sa površine elektrode tokom anodne polarizacije, s druge strane, takođe upućuju na zaključak da pri oksidaciji staklastog karbonsa dolazi do narušavanja strukture u domenima uređene grafitne strukture. I na površini elektrode, i na česticama otpalim sa nje nakon oksidacije, detektovane su slične funkcionalne grupe, **Slika 4. 17.**, nastale kao posledica destrukcije trakastih molekula staklastog karbonsa (videti **Sliku 2. 2.** na kojoj je prikazan trodimenzionalni model strukture staklastog karbonsa).

Treba napomenuti da u kiseloj sredini, pri ovako visokim anodnim potencijalima, dolazi i do direktne oksidacije ugljenika do CO i/ili CO<sub>2</sub>, što svakako dodatno doprinosi destrukciji površine i povećanju elektrohemijske aktivnosti elektrode.

Kada je u pitanju polarizacija u alkalnoj sredini, XP i IR spektroskopska istraživanja pokazuju da su produkti oksidacije površine staklastog karbonsa slični onima u kiseloj sredini. Međutim, ciklični voltamogrami i iz njih izračunate količine naelektrisanja pokazuju da u ovom slučaju ne postoji periodično smenjivanje različitih oblasti zavisnosti  $Q = f(\tau)$ , ni tako drastičan ukupni porast količine naelektrisanja tokom polarizacije. S obzirom da i u ovom slučaju dolazi do odljuspavanja čestica sa površine, ali značajno manjeg intenziteta i koje su mnogo finije, najverovatnije da u alkalnoj sredini elektrolit ne prodire u međuslojne prostore grafitne strukture pa se proces oksidacije odigrava samo na površini staklastog karbonsa, što za posledicu ima odljuspavanje sitnijih čestica i relativno mali porast količine naelektrisanja u dvojnomoj sloju tokom procesa oksidacije.

To potvrđuju i rezultati AE spektroskopije koji pokazuju da je povećani sadržaj kiseonika (koji je u masi staklastog karbonsa prisutan kao posledica oksidacije) detektovan samo u bliskim podpovršinskim slojevima, **Tabela 4. 2.**, mnogo "pliće" nego što je to slučaj kod uzoraka polarizovanih u kiseloj sredini. Isto potvrđuju i mikrofotografije površine staklastog karbonsa nakon polarizacije koje pokazuju da je površina uzorka polarizovanog u alkalnoj sredini mnogo manje

ispucala, ili izbrazdana, nego što je to slučaj kod uzorka polarizovanog u kiseloj sredini, **Slika 4. 2.** Isto tako na mikrofotografijama nisu detektovane promene površine koje bi se mogle okarakterisati kao bubrenje elektrode.

Skaniраjućom tunelskom mikroskopijom dobijene topografije površina, **Slike 4. 18. - 4. 20.**, potvrđuju ove pretpostavke o mehanizmu oksidacije površine staklastog karbona. Veoma ravna i glatka površina poliranih uzoraka G-tipa staklastog karbona, bez registrovanih deformacija na njoj, pokazuje njegovu veliku uređenost. Oksidacijom u alkalnoj sredini hrapavost površine se povećava, ali je ona znatno manja u poređenju sa hrapavošću površine oksidisane u kiseloj sredini. Kao što je već naznačeno, u alkalnoj sredini oksidaciji je podložna samo površina elektrode, dok se u kiseloj sredini oksidišu i podpovršinski slojevi uz intenzivnu destrukciju grafitne strukture.

Rezultati elektrohemijske i površinske karakterizacije anodno polarizovanih uzoraka su u potpunoj saglasnosti i pokazuju da je oksidacija površine staklastog karbona intenzivnija u kiseloj nego u alkalnoj sredini i da su u kiseloj sredini oksidaciji podložni i dublji podpovršinski slojevi materijala. Kako oksidacija površine staklastog karbona ujedno znači i njegovu elektrohemijsku aktivaciju, (potvrđena je u ovom radu na primeru reakcije hinon-hidrohinon) to znači da je aktivacija staklastog karbona efikasnija u kiseloj nego u alkalnoj sredini.

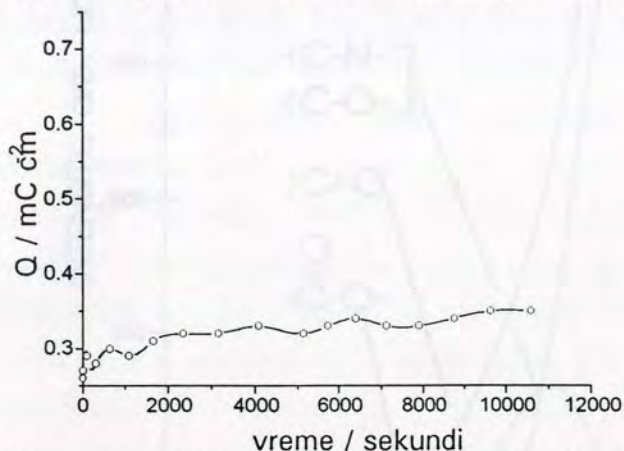
#### 4. 1. 2. Katodna polarizacija u kiseloj sredini (0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

Katodna polarizacija je vršena na potencijalu od -1.45 V prema ZKE, koji je u tolikoj meri u oblasti izdvajanja vodonika koliko je bio potencijal od 2.25 V prema ZKE pri anodnoj polarizaciji u oblasti izdvajanja kiseonika, a u vremenima koja su odgovarajuća prvoj oblasti zavisnosti  $Q = f(\tau)$  anodne polarizacije.

Pri ovim uslovima registrovane su, u poređenju sa anodnom polarizacijom, neznatne promene količine naelektrisanja tokom vremena, **Slika 4. 21.** Isto tako tokom katodne polarizacije nije primećeno otpadanje čestica staklastog karbona sa površine elektrode.

Ukoliko se SK podvrgnut katodnoj polarizaciji u H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nakon toga ispita cikličnom voltametrijom u 0.5 M HClO<sub>4</sub>, dobijeni voltamogram se po svom izgledu značajno razlikuje od voltamograma dobijenog u elektrolitu u kome je vršena katodna polarizacija, **Slika 4. 22.** On po svom obliku liči na voltamogram dobijen za elektrodu od staklastog

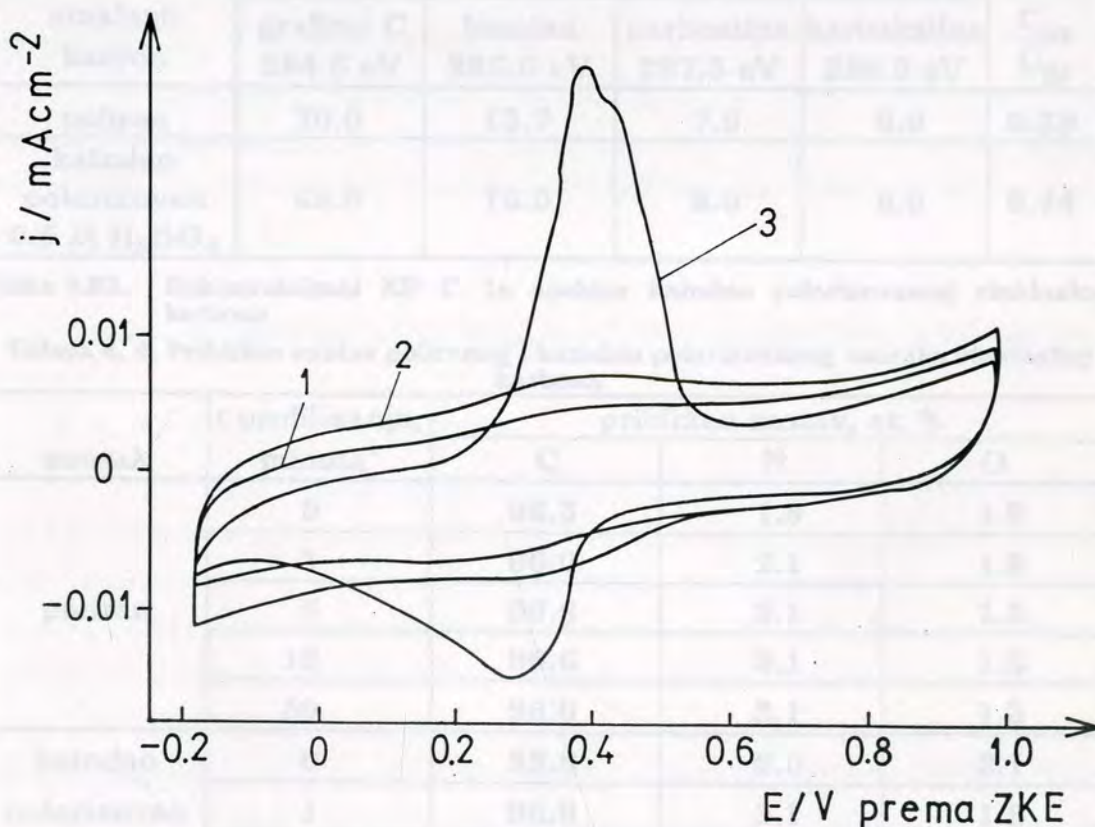
karbona u rastvoru hinona u  $\text{HClO}_4$ , Slika 4. 6. S druge strane, ako se na istovetan način ispita elektroda anodno polarizovana  $\text{HClO}_4$ , izgled voltamograma dobijenih u  $\text{HClO}_4$  i  $\text{H}_2\text{SO}_4$  je istovetan i po svom izgledu i po količini naelektrisanja izračunatih iz njih.



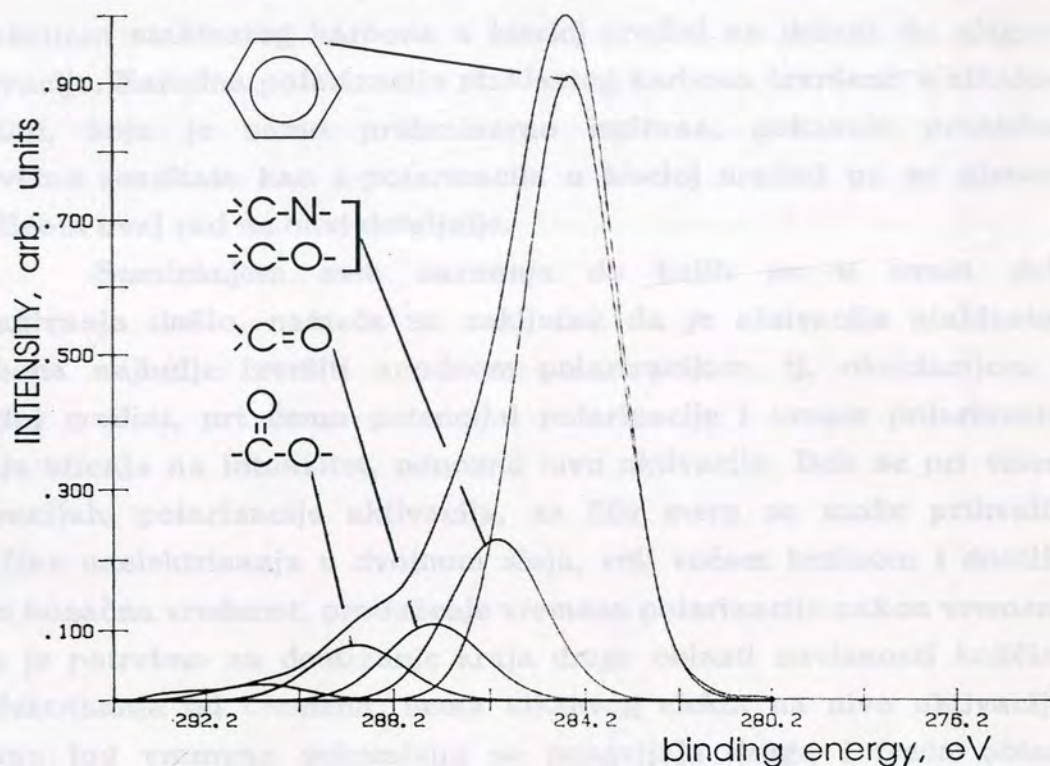
**Slika 4.21.** Promena količine naelektrisanja tokom katodne polarizacije elektrode od staklastog karbona

Površinska karakterizacija katodno polarizovanog staklastog karbona AE i XP spektroskopijom potvrđuje rezultate dobijene elektrohemijском karakterizacijom. Površinski i dubinski sastav izračunat iz AE spektara, Tabela 4. 4., kao i podaci dobijeni razlaganjem XP C 1s spektra, Slika 4. 23. pokazuju da ne dolazi do

značajnih promena površinskih osobina u odnosu na poliran uzorak.



**Slika 4.22.** Ciklični voltamogrami elektroda od staklastog karbona:  
 1 - polirana elektroda ispitana u  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ;  
 2 - elektroda katodno polarizovana u  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  na potencijalu od  $-1.45 \text{ V}$  prema ZKE u trajanju od 635 sekundi i ispitana u  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i  
 3 - na isti način katodno polarizovana elektroda, ispitana u  $\text{HClO}_4$ .



staklasti karbon	udeo funkcionalnih grupa u C 1s spektrima SK, %				$\frac{C_{ox}}{C_{gr}}$
	grafitni C 284.6 eV	fenolna 286.0 eV	karbonilna 287.3 eV	karboksilna 288.9 eV	
poliran	70.0	13.7	7.6	6.0	0.39
katodno polarizovan 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	68.0	16.0	8.0	6.0	0.44

Slika 4.23. Dekonvoluirani XP C 1s spektar katodno polarizovanog staklastog karbona

Tabela 4. 4. Približan sastav poliranog i katodno polarizovanog uzoraka staklastog karbona

uzorak	t profilisanja, minuta*	približan sastav, at. %		
		C	N	O
poliran	0	96.3	1.8	1.9
	1	96.0	2.1	1.9
	5	96.6	2.1	1.3
	10	96.6	2.1	1.3
	30	96.6	2.1	1.3
katodno polarizovan u H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> na -1.45 V 1635 s	0	95.9	2.0	2.1
	1	96.0	2.1	1.9
	5	96.4	2.1	1.5
	10	96.5	2.1	1.4
	30	96.7	2.1	1.2

Nameće se zaključak da katodnom polarizacijom, odnosno redukcijom staklastog karbona u kiseloj sredini ne dolazi do njegove aktivacije. Katodna polarizacija staklastog karbona izvršena u alkalnoj sredini, koja je samo preliminarno ispitana, pokazuje praktično istovetne rezultate kao i polarizacija u kiseloj sredini pa se njenom analizom ovaj rad ne bavi detaljnije.

Sumiranjem svih saznanja do kojih se u ovom delu istraživanja došlo, nameće se zaključak da je aktivaciju staklastog karbona najbolje izvršiti anodnom polarizacijom, tj. oksidacijom u kiseloj sredini, pri čemu potencijal polarizacije i vreme polarizacije imaju uticaja na intenzitet, odnosno nivo aktivacije. Dok se pri višem potencijalu polarizacije aktivacija, za čiju meru se može prihvatiti količine naelektrisanja u dvojnog sloju, vrši većom brzinom i dostiže veću konačnu vrednost, produženje vremena polarizacije nakon vremena koje je potrebno za dostizanje kraja druge oblasti zavisnosti količine naelektrisanja od vremena, nema nikakvog efekta na nivo aktivacije. Nakon tog vremena sukcesivno se ponavljaju druga i treća oblast zavisnost, uz periodični porast (druga oblast) i nagli pad (treća oblast) količine naelektrisanja, bez efekta na konačnu vrednost količine naelektrisanja u dvojnog sloju.

Intenzitet aktivacije je različit za dve ispitivane vrste staklastog karbona. K tip se aktivira brže, ali je konačni stepen aktivacije, izražen preko količine naelektrisanja dvojnog sloja manji nego kod G tipa SK.

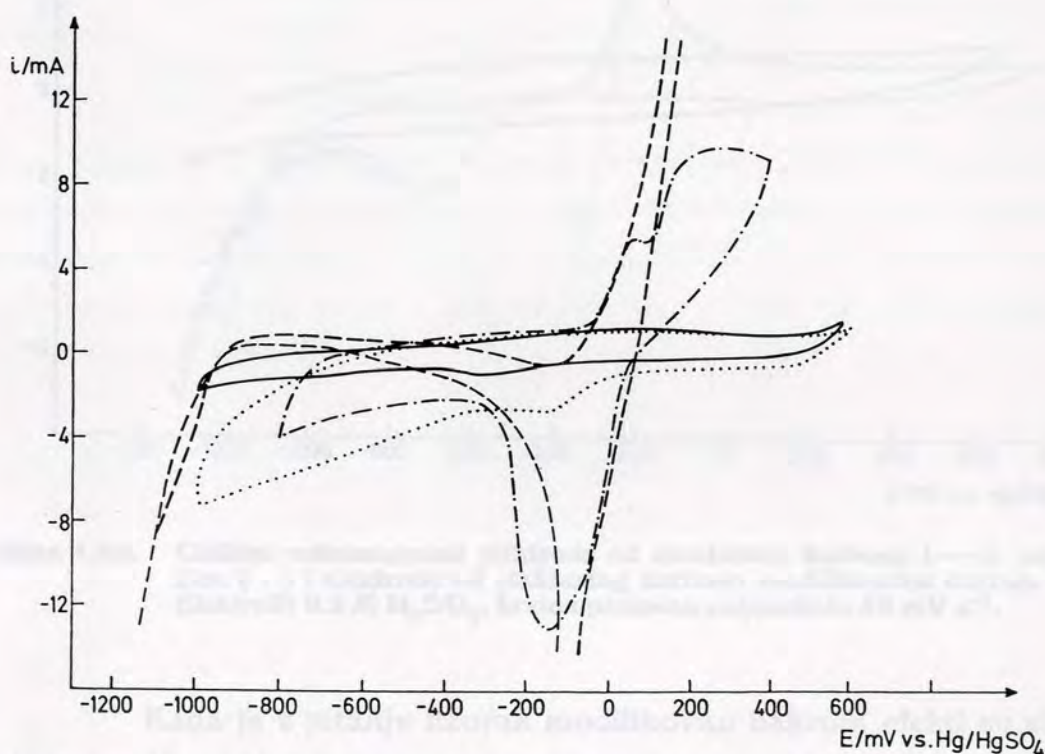
## **4. 2. MODIFIKACIJA STAKLASTOG KARBONA SREBROM**

### **4. 2. 1. Početna istraživanja**

Početna istraživanja modifikacije staklastog karbona izvršena su na uzorcima pripremljenim u NI Vinča postupkom opisanim u uvodu ove disertacije<sup>8,93</sup>. Nakon karbonizacije do temperature od 1273 K uzorci su termički tretirani do temperature od 1973 K. Pre modifikacije uzorci su polirani, prani u ultrazvučnom kupatilu i na kraju ispirani u 18 MΩ MILIPORE vodi i nakon toga modifikovani potapanjem u rastvore 0.1 M AgNO<sub>3</sub>, odnosno 0.1 M CuSO<sub>4</sub> u trajanju od tri nedelje. Nakon modifikacije uzorci su pre bilo kakvog daljnog ispitivanja ispirani 18 MΩ vodom da bi se za površine odstranili ostaci elektrolita i adherentni depozit metala.



Pre i nakon modifikacije snimljeni su ciklični voltamogrami uzoraka i poređeni sa voltamogramima čistog metalnog srebra, odnosno bakra, **Slike 4. 24.** i **4. 25.** Na voltamogramima modifikovanih uzoraka staklastog karbonsa jasno se uočavaju karakteristični strujni vrhovi rastvaranja i deponovanja srebra, odnosno bakra, na potencijalima koji odgovaraju potencijalima rastvaranja i deponovanja srebrne, odnosno bakarne žice. Na **Slici 4. 24.**, pored navedenih voltamograma prikazan je i voltamogram dobijen nakon što je srebro deponovano na staklastom karbonu anodnom polarizacijom rastvoreno. Tragovi metalnog srebra mogu se još uvek registrovati na površini elektrode.

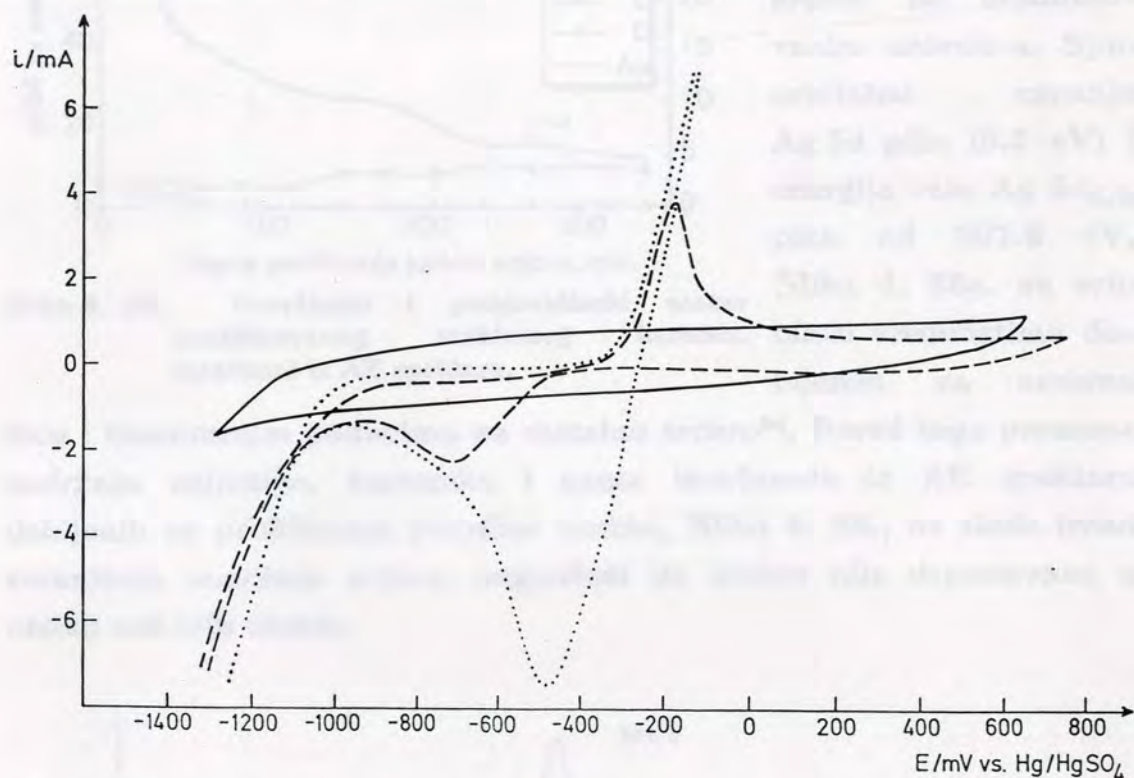


**Slika 4.24.** Ciklični voltamogrami elektrode od staklastog karbonsa (—), srebrne žice (- - - -), elektrode od staklastog karbonsa modifikovane srebrom (- · · · ·) i iste elektrode nakon anodnog rastvaranja srebra (· · · ·). Elektrolit 0.5 M  $H_2SO_4$ , brzina promene potencijala  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Izgled voltamograma modifikovanih uzoraka ukazuje da je tokom modifikacije došlo do taloženja metala u elementarnom, metalnom, obliku, odnosno da proces modifikacije predstavlja spontanu redukciju metalnih jona na površini staklastog karbonsa.

Auger elektronska spektroskopija modifikovanih uzoraka pokazuje da su količine srebra, odnosno bakra, koje su deponovane na površini SK značajne. Količina deponovanog srebra na površini je veća od 20 at. %, **Slika 4. 26.**, da bi se kontinualno smanjivala sa profi-

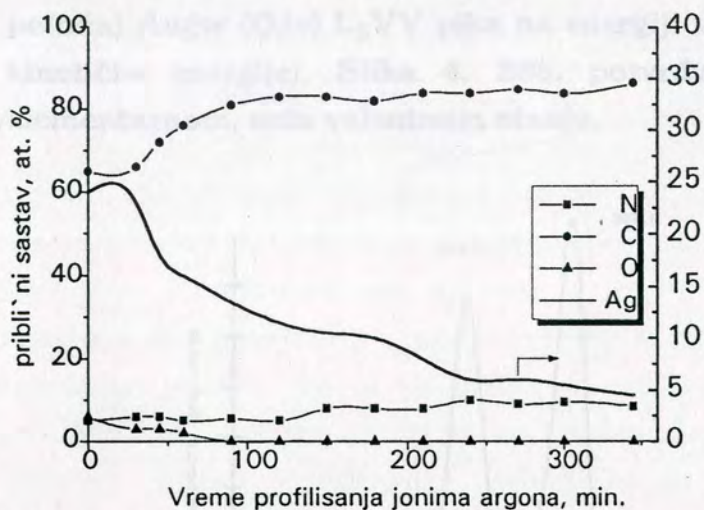
lisanjem uzorka, tako da je nakon 350 minuta profilisanja, odnosno na oko 350 nm duboko od površine, njegov sadržaj iznosi manje od 5 at. %. Količina kiseonika na površini je mala, i tokom profilisanja, relativno brzo nestaje sa spektara. Za razliku od toga, količina azota je tokom celog profilisanja slična, čak uz manji porast njegovog sadržaja (mogući



**Slika 4.25.** Ciklični voltamogrami elektrode od staklastog karbonske (—), bakarne žice (· · ·) i elektrode od staklastog karbonske modifikovane bakrom (- - -). Elektrolit 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, brzina promene potencijala 50 mV s<sup>-1</sup>.

Kada je u pitanju uzorak modifikovan bakrom efekti su slični, ali je količina bakra na površini značajno manja, ne prelazi 8 at. %, da bi nakon 350 minuta profilisanja pala na vrednosti ispod 1 at. %.

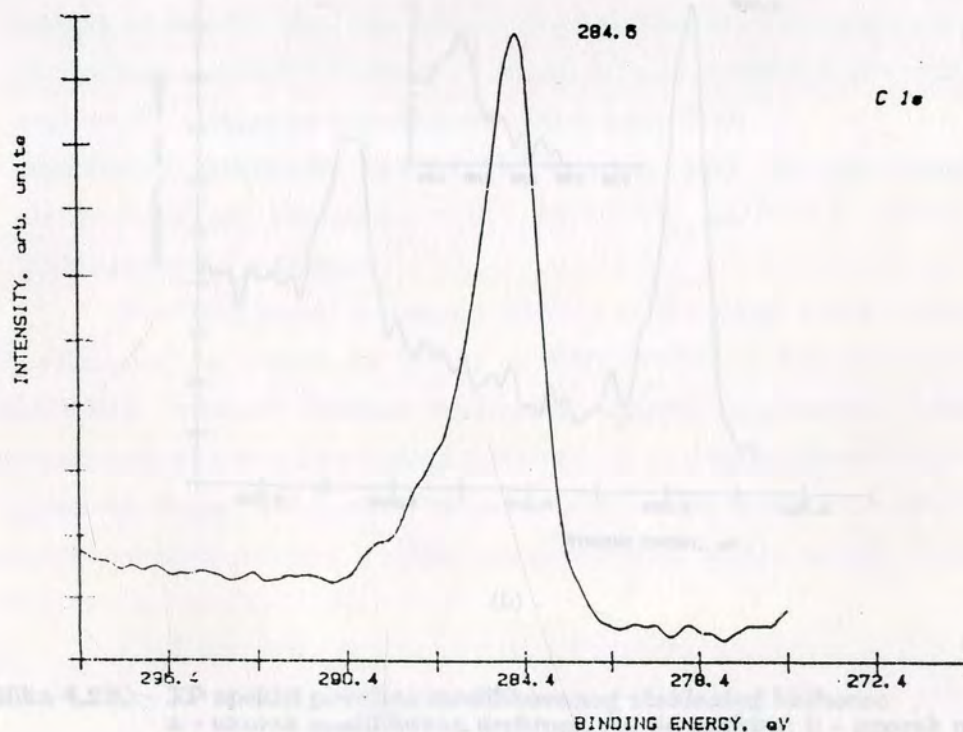
XP spektroskopija potvrđuje ranije izneti zaključak da se srebro, odnosno bakar, deponovani na površini staklastog karbonske tokom modifikacije nalaze u elementarnom, metalnom obliku. XP C 1s spektar uzorka modifikovanog srebrom, Slika 4. 27. pokazuje asimetričnost ka višim energijama veze, što se može pripisati prisustvu različitih funkcionalnih grupa (diskutovano je u prethodnom delu disertacije), dok bi asimetričnosti ka nižim energijama veze upućivale na eventualnu C-Ag vezu. Slično je i kada je u pitanju C 1s spektar uzorka modifikovanog bakrom.



Slika 4. 26. Površinski i podpovršinski sastav modifikovanog staklastog karbonskog uzorka, izračunat iz AE spektara.

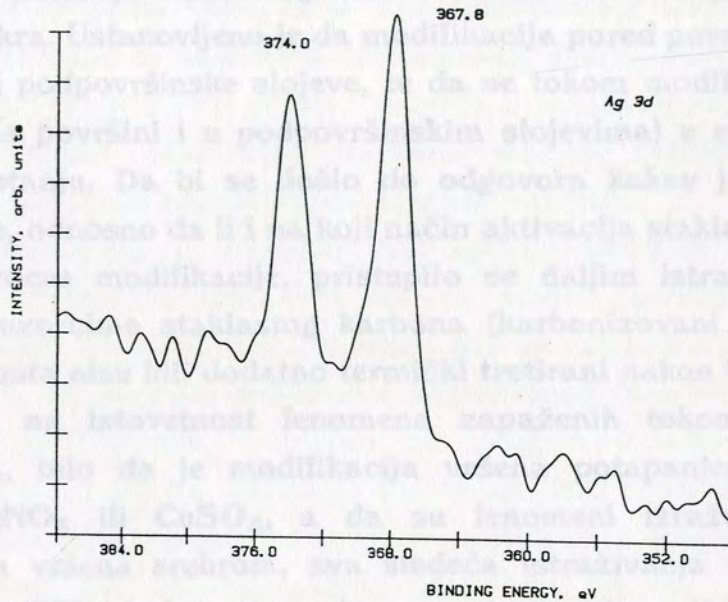
žicu i literaturnim podacima za metalno srebro<sup>94</sup>. Pored toga promene sadržaja ugljenika, kiseonika i azota izračunate iz AE spektara dobijenih uz profilisanje površine uzorka, Slika 4. 26., ne slede trend smanjenja sadržaja srebra, sugerišući da srebro nije deponovano u obliku soli i/ili oksida.

S druge strane, XP Cu 2p i Ag 3d spektri, Slika 4. 28. ukazuju na nula valentna stanja bakra i srebra na modifikovanim uzorcima. Spin orbitalno cepanje Ag 3d pika (6.2 eV) i energija veze Ag 3d<sub>5/2</sub> pika od 367.8 eV, Slika 4. 28a. su vrlo bliski vrednostima dobijenim za srebrnu

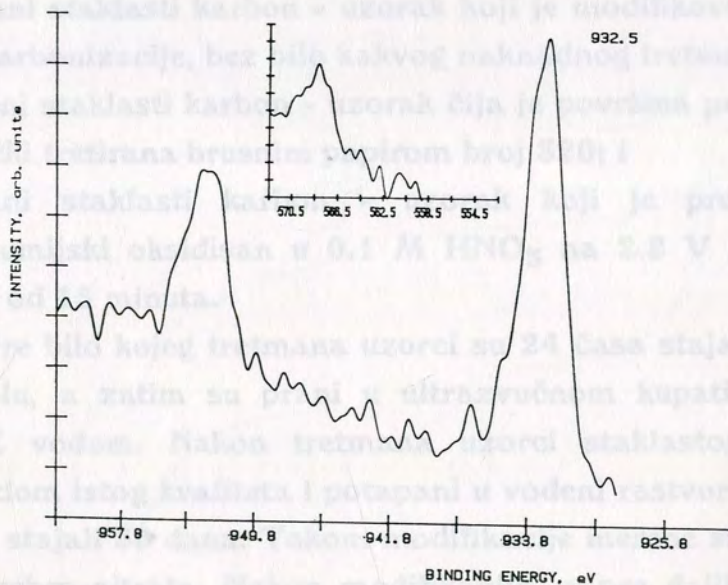


Slika 4.27. XP C 1s spektar površine srebrnom modifikovanog staklastog karbonskog uzorka

Odsustvo satelitskog pika bakra, karakterističnog za  $\text{Cu}^{2+}$ , i položaj Auger (Ože)  $\text{L}_3\text{VV}$  pika na energiji veze od 568.2 eV (918.4 eV kinetičke energije), Slika 4. 28b. potvrđuju da se bakar nalazi u elementarnom, nula valentnom stanju.



(a)



(b)

**Slika 4.28.** XP spektri površine modifikovanog staklastog karbonsa: a - uzorak modifikovan srebrom, Ag 3d spektar; b - uzorak modifikovan bakrom, Cu 2p i Auger  $\text{L}_3\text{VV}$  (umetak) spektri.

#### 4. 2. 2. Modifikovanje prethodno tretiranih uzoraka staklastog karbona

Početa istraživanja su dala najelementarnija saznanja o procesu modifikacije staklastog karbona u kontaktu sa jonima srebra, odnosno bakra. Ustanovljeno je da modifikacija pored površine zahvata, delimično, i podpovršinske slojeve, te da se tokom modifikacije metali deponuju (na površini i u podpovršinskim slojevima) u elementarnom, metalnom stanju. Da bi se došlo do odgovora kakav je mehanizam modifikacije, odnosno da li i na koji način aktivacija staklastog karbona utiče na proces modifikacije, pristupilo se daljim istraživanjima na istovetnim uzorcima staklastog karbona (karbonizovani u NI Vinča), koji ovoga puta nisu bili dodatno termički tretirani nakon karbonizacije. S obzirom na istovetnost fenomena zapaženih tokom prethodnog istraživanja, bilo da je modifikacija vršena potapanjem uzoraka u rastvor  $\text{AgNO}_3$  ili  $\text{CuSO}_4$ , a da su fenomeni izraženiji kada je modifikacija vršena srebrom, sva sledeća istraživanja vršena su na uzorcima modifikovanim potapanjem u rastvor srebro-nitrata.

Ispitani su sledeći uzorci staklastog karbona:

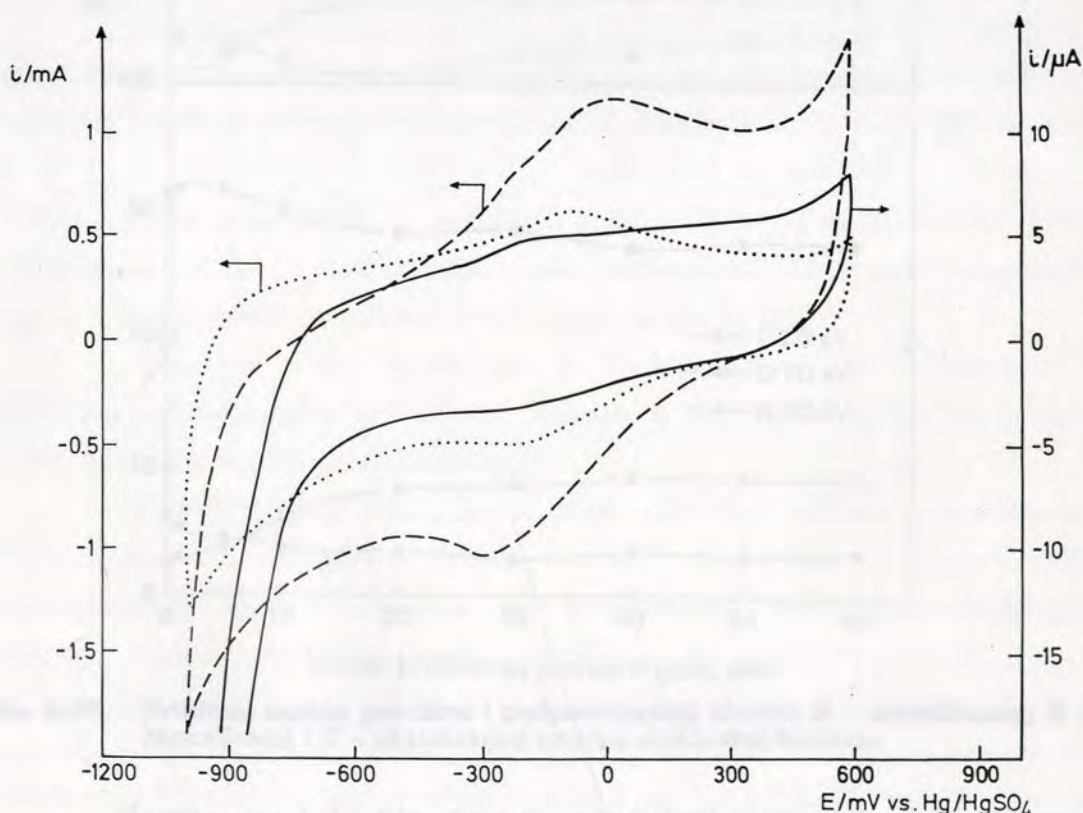
- netretirani staklasti karbon - uzorak koji je modifikovan neposredno nakon karbonizacije, bez bilo kakvog naknadnog tretmana površine;
- rapavljeni staklasti karbon - uzorak čija je površina pre modifikacije mehanički tretirana brusnim papirom broj 320; i
- oksidisani staklasti karbon - uzorak koji je pre modifikacije elektrohemijski oksidisan u 0.1 M  $\text{HNO}_3$  na 2.8 V prema ZKE u trajanju od 15 minuta.

Pre bilo kojeg tretmana uzorci su 24 časa stajali potopljeni u etil alkoholu, a zatim su prani u ultrazvučnom kupatilu sa 18 M $\Omega$  MILIPORE vodom. Nakon tretmana uzorci staklastog karbona su ispirani vodom istog kvaliteta i potapani u vodeni rastvor 0.1 M  $\text{AgNO}_3$  u kojem su stajali 30 dana. Tokom modifikacije merene su pH vrednosti rastvora srebro-nitrata. Nakon modifikacije, a pre daljih istraživanja uzorci su ispirani u 18 M $\Omega$  vodi.

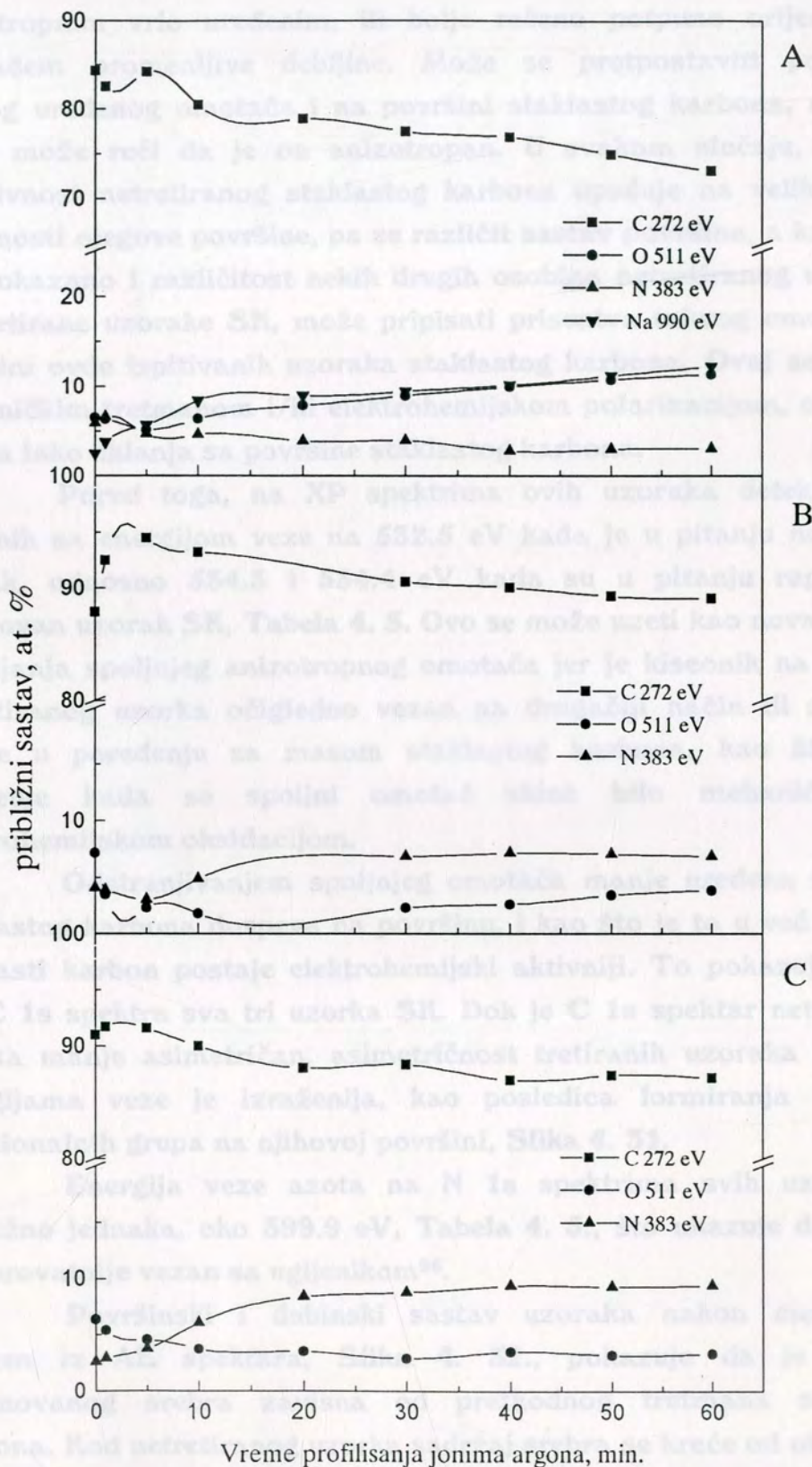
Ciklični voltamogrami sva tri uzorka snimljeni u 0.1 M  $\text{HNO}_3$  pre procesa modifikacije prikazani su na **Slika 4. 29.** i u potpunoj su saglasnosti sa rezultatima dobijenim na komercijalnim uzorcima SIGRIDUR, detaljno opisanim u poglavlju 4. 1. ove disertacije. S obzirom da geometrijski oblik ovih uzoraka nije omogućavao da se

elektrolitu izloži tačno određena površina elektrode, već samo približno jednaka, na voltamogramima na **Slici 4. 29.** na ordinati su prikazane vrednosti izmerene struje a ne gustine struje kako je to uobičajeno. No, i pored toga voltamogrami jasno pokazuju da su rapavljen i oksidisan uzorak daleko elektrohemijski aktivniji jer su registrovane struje za oko jednog reda veličine veće nego kod netretiranog uzorka staklastog karbona. Pri tome je aktivnost oksidovanog uzorka veća od aktivnosti rapavljenog. Ovo je u isto vreme i potvrda literaturnih podataka<sup>33,37,41,95</sup> da je aktiviranje staklastog karbona moguće izvesti mehaničkim tretmanom, odnosno rapavljenjem njegove površine.

Površinski i dubinski AE spektri uzoraka snimljeni pre procesa modifikacije pokazuju da se sastav netretiranog uzorka značajno razlikuje od sastava uzoraka koji su naknadno tretirani, **Slika 4. 30.** Dok se sadržaj kiseonika netretiranog uzorka povećava sa vremenom profilisanja, odnosno sa dubljim zalaženjem u masu elektrode, i prati porast sadržaja natrijuma, kod preostala dva uzorka sadržaj kiseonika se sa vremenom profilisanja blago smanjuje, a natrijum kod tih uzoraka nije detektovan ni na površini ni u podpovršinskim slojevima.



**Slika 4.29.** Ciklični voltamogrami netretiranog (—); rapavljenog (.....) i oksidisanog (- - -) staklastog karbona.



**Slika 4.30.** Približni sastav površine i podpovršinskih slojeva A - netretiranog; B - rapavljenog i C - oksidisanog uzorka staklastog karbonsa

*Kawamura i Jenkins*<sup>6</sup> su proučavajući mehaničke i strukturne osobine vlakana od staklastog karbonsa, dobijenih iz fenolnih smola, utvrdili da se vlakna sastoje iz izotropnog jezgra koje je obavijeno

anizotropnim vrlo uređenim, ili bolje rečeno potpuno orijentisanim omotačem promjenljive debljine. Može se pretpostaviti postojanje sličnog uređenog omotača i na površini staklastog karbona, mada se teško može reći da je on anizotropan. U svakom slučaju, izrazita neaktivnost netretiranog staklastog karbona upućuje na veliki stepen uređenosti njegove površine, pa se različit sastav površine, a kasnije će biti pokazano i različitost nekih drugih osobina netretiranog u odnosu na tretirane uzorake SK, može pripisati prisustva takvog omotača na površini ovde ispitivanih uzoraka staklastog karbona. Ovaj se omotač mehaničkim tretmanom i/ili elektrohemijском polarizacijom, očigledno veoma lako uklanja sa površine staklastog karbona.

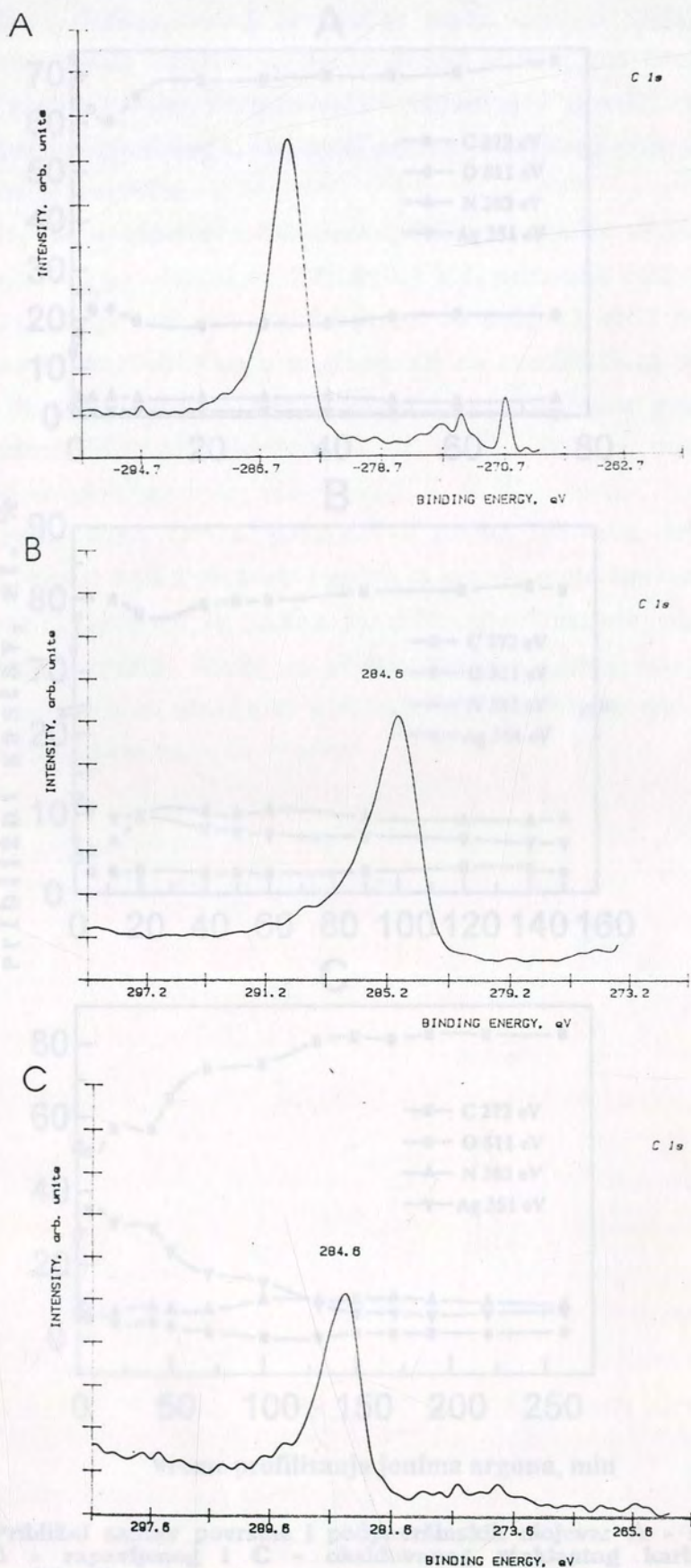
Pored toga, na XP spektrima ovih uzoraka detektovan je kiseonik sa energijom veze na 532.5 eV kada je u pitanju netretirani uzorak, odnosno 534.3 i 534.4 eV kada su u pitanju rapavljen i oksidovan uzorak SK, Tabela 4. 5. Ovo se može uzeti kao nova potvrda postojanja spoljnog anizotropnog omotača jer je kiseonik na površini netretiranog uzorka očigledno vezan na drugačiji način ili za druge atome u poređenju sa masom staklastog karbona, kao što se to pokazuje kada se spoljni omotač skine bilo mehanički, bilo elektrohemijском oksidacijom.

Odstranjivanjem spoljnog omotača manje uređena struktura staklastog karbona dospeva na površinu, i kao što je to u već opisano, staklasti karbon postaje elektrohemijски aktivniji. To pokazuje i oblik XP C 1s spektra sva tri uzorka SK. Dok je C 1s spektar netretiranog uzorka manje asimetričan, asimetričnost tretiranih uzoraka ka višim energijama veze je izraženija, kao posledica formiranja različitih funkcionalnih grupa na njihovoj površini, Slika 4. 31.

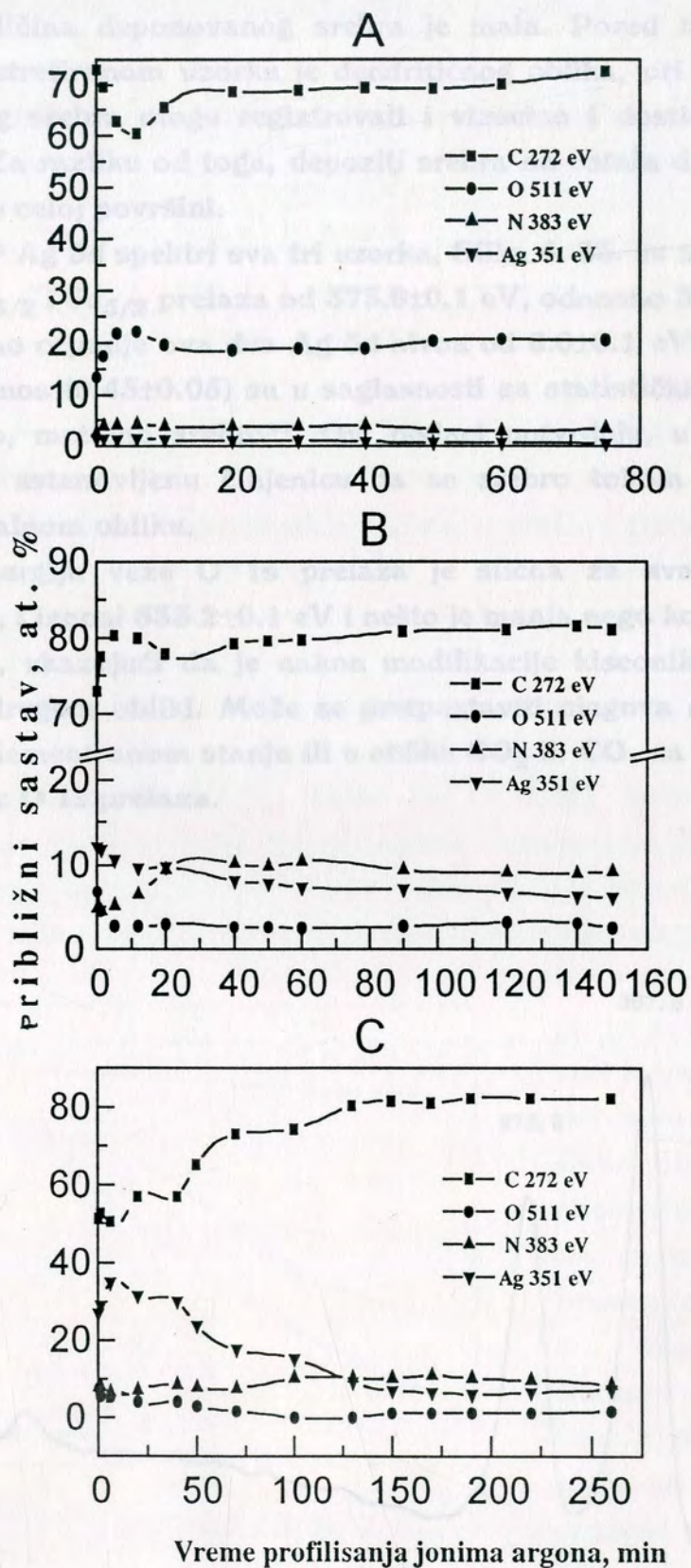
Energija veze azota na N 1s spektrima svih uzoraka je približno jednaka, oko 399.9 eV, Tabela 4. 5., što ukazuje da je azot najverovatnije vezan sa ugljenikom<sup>96</sup>.

Površinski i dubinski sastav uzoraka nakon modifikacije dobijen iz AE spektara, Slika 4. 32., pokazuje da je količina deponovanog srebra zavisna od prethodnog tretmana staklastog karbona. Kod netretiranog uzorka sadržaj srebra se kreće od oko 2 at. % na površini do ispod 0.5 % nakon 75 minuta profilisanja. Kod rapavljenog uzorka na površini je registrovano oko 12 %, a nakon 150 minuta profilisanja sadržaj je bio ispod 7 at. %. Najveća količina srebra je deponovana na oksidisanom uzorku, oko 30 at. % na površini i oko 7 at. % nakon 260 minuta profilisanja. Deponovanje i prodiranje srebra





Slika 4.31. XP C 1s spektri: A - netretiranog; B - rapavljenog i C - oksidovanog staklastog karbona.

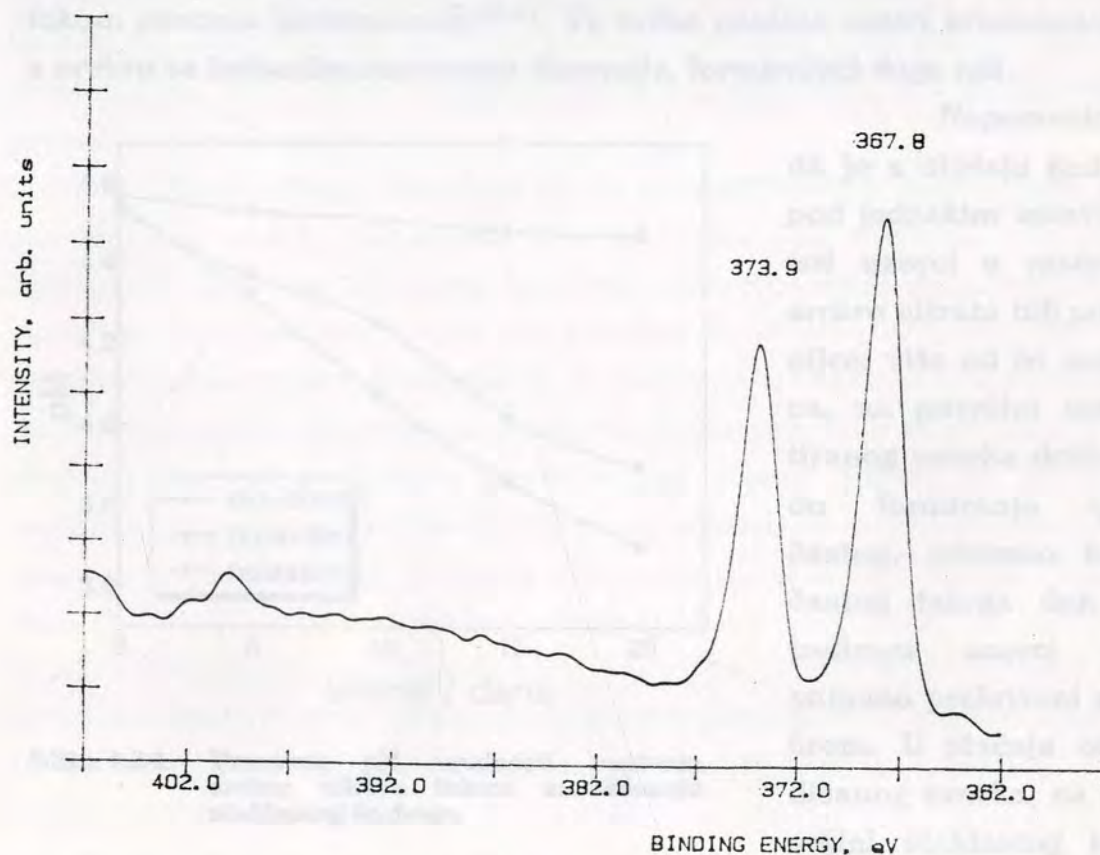


Slika 4.32. Približni sastav površine i podpovršinskih slojeva: A - netretiranog; B - rapavljenog i C - oksidovanog staklastog karbona, nakon modifikacije srebrom.

u podpovršinske slojeve je kod netretiranog uzorka veoma slabo, odnosno količina deponovanog srebra je mala. Pored toga, depozit srebra na netretiranom uzorku je dendritičnog oblika, pri čemu se niti deponovanog srebra mogu registrovati i vizuelno i dostići dužinu od 1 do 2 cm. Za razliku od toga, depoziti srebra na ostala dva uzorka su homogeni po celoj površini.

XP Ag 3d spektri sva tri uzorka, Slika 4. 33. su slični, a energije veze  $3d_{3/2}$  i  $3d_{5/2}$  prelaza od  $373.9 \pm 0.1$  eV, odnosno  $367.9 \pm 0.1$  eV, spin orbitalno cepanje ova dva Ag 3d nivoa od  $6.0 \pm 0.1$  eV i Ag  $3d_{5/2}$  : Ag  $3d_{3/2}$  odnos ( $0.45 \pm 0.05$ ) su u saglasnosti sa statističkim vrednostima za čisto, metalno srebro<sup>94</sup>. Ovi podaci potvrđuju, u prethodnom istraživanju ustanovljenu činjenicu da se srebro tokom modifikacije taloži u metalnom obliku.

Energija veze O 1s prelaza je slična za sva tri uzorka, Tabela 4. 5., i iznosi  $533.2 \pm 0.1$  eV i nešto je manja nego kod uzorak pre modifikacije, ukazujući da je nakon modifikacije kiseonik na površini prisutan u drugom obliku. Može se pretpostaviti njegova adsorpcija iz vazduha u elementranom stanju ili u obliku CO<sub>2</sub> ili CO, na šta ukazuju i energije veze O 1s prelaza.



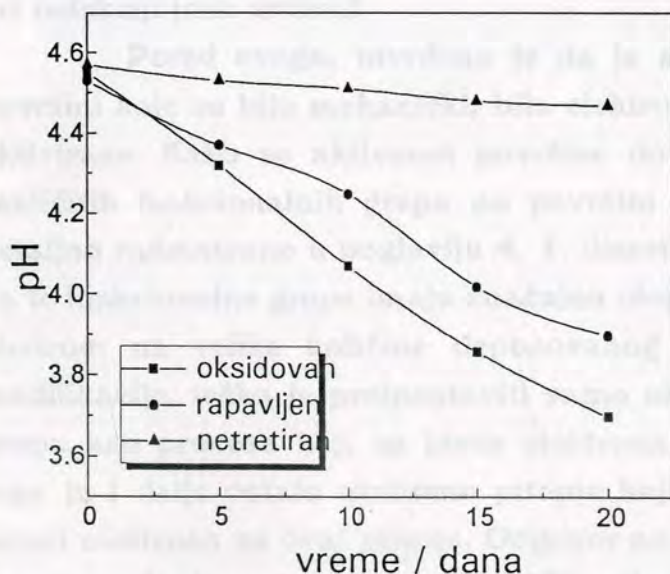
Slika 4.33. XP Ag 3d spektar modifikovanog staklastog karbona.

Tabela 4. 5. Energije veze kiseonika, azota i srebra pre i posle modifikacije

uzorak	O 1s, eV		N 1s, eV		Ag 3d, eV (posle m.)	
	pre m.	posle m.	pre m.	posle m.	3d <sub>5/2</sub>	3d <sub>3/2</sub>
netretiran	532.5	533.3	400.0	399.6	367.9	373.8
rapavljen	534.4	533.2	399.9	399.4	367.8	373.8
oksidisan	534.3	533.2	399.9	399.4	367.8	373.9

pre m. = pre modifikacije; posle m. = posle modifikacije

Kako je deponovano srebro u metalnom obliku, očigledno je da tokom modifikacije dolazi do redukcije  $\text{Ag}^+$  iz  $\text{AgNO}_3$ . Uzimajući u obzir da su količine deponovanog srebra u slučaju tretiranih uzoraka daleko veće nego kod netretiranog, i da elektrohemijaska i XP karakterizacija površine ukazuju na drugačiju površinsku strukturu tretiranih uzoraka, pretpostavka je da omotač velikog stepena uređenosti prisutan na površini netretiranog uzorka sprečava redukciju jona srebra i time otežava proces modifikacije. Depozicija na takvom uzorku najverovatnije počinje samo na mestima formiranja pora u spoljnjem omotaču, nastalih kao posledica izlaska isparljivih produkata tokom procesa karbonizacije<sup>26,95</sup>. Te tačke postaju centri kristalizacije, a srebro se jednodimenzionalno deponuje, formirajući duge niti.



Slika 4.34. Promena pH vrednosti rastvora srebra nitrata tokom modifikacija staklastog karbona.

Napomenimo

da je u slučaju kad su pod jednakim uslovima isti uzorci u rastvoru srebra nitrata bili potopljeni više od tri meseca, na površini netretiranog uzorka došlo je do formiranja igličastog, odnosno končastog taloga dok su tretirani uzorci bili potpuno prekriveni srebrom. U slučaju oksidisanog uzorka, na površini staklastog kar-

bona je formirana srebrna čaura. Pri pokušaju da se ova čaura odvoji od

staklastog karbona, zajedno sa srebrom sa površine su skinuti površinski slojevi staklastog karbona, sve do dubine do koje je srebro tokom modifikacije dospelo u masi elektrode. Na površini preostalog dela elektrode XP spektroskopijom su registrovani samo tragovi srebra, na granici detekcije instrumenta (oko 0.5 at. %).

Merenje pH vrednosti rastvora srebro nitrata tokom procesa modifikacije pokazuje da ona tokom vremena blago pada. Pad pH vrednosti zavisi od vrste staklastog karbona koji je podvrgnut modifikaciji, Slika 4. 34. Pad je najveći kod oksidovanog SK kada pH sa početnih 4.55, nakon 21 dana opadne do 3.70, dok je kod rapavljenog uzorka on nešto manji, od 4.53 do 4.89, da bi kod netretiranog uzorka bio veoma mali, od 4.57 do 4.47 jedinice.

#### 4. 2. 3. Modifikacija elektrohemijski tretiranih uzoraka staklastog karbona

Iako se na osnovu do sada prezentovanih rezultata proces modifikacije može u značajnoj meri objasniti, ipak odgovor na osnovno pitanje o mehanizmu modifikacije nije potpuno jasan. Nedvosmisleno je zaključeno da tokom modifikacije dolazi do redukcije srebro jona, i da se ono deponuje na površini i u podpovršinskim slojevima staklastog karbona u obliku čistog, metalnog srebra. Postavlja se pitanje izvora elektrona za ovaj proces redukcije, odnosno nejasno je šta se oksiduje pri redukciji jona srebra?

Pored ovoga, utvrđeno je da je modifikacija intenzivnija na površini koje su bilo mehanički, bilo elektrohemijski tretirane, odnosno aktivirane. Kako se aktivnost površine dovodi u vezu sa prisustvom različitih funkcionalnih grupa na površini staklastog karbona, što je detaljno razmatrano u poglavlju 4. 1. disertacije, može se pretpostaviti da te funkcionalne grupe imaju značajnu ulogu u procesu modifikacije. S obzirom na velike količine deponovanog srebra tokom tri meseca modifikacije, teško je pretpostaviti samo oksidaciju ovih funkcionalnih grupa kao procesa koji su izvor elektrona za redukciju srebra. Zbog toga je i dalje ostalo otvoreno pitanje koji su eventualno još mogući izvori elektrona za ovaj proces. Odgovor na to pitanje, kao i pokušaj da se još detaljnije upozna proces modifikacije potražen je u istraživanjima izvršenim na komercijalnim uzorcima staklastog karbona - SIGRI.

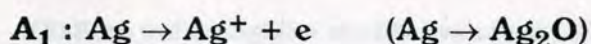
Modifikaciji su podvrgnuti na istovetan način polirani uzorci staklastog karbona K i G tipa. Pored toga, modifikaciji su podvrgnuti i uzorci koji su nakon poliranja polarizovani na sledeći način:

- anodno - na 2.25 V prema ZKE u 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;  
- na 1.41 V prema ZKE u 0.5 M NaOH i
- katodno - na -1.95 V prema ZKE u 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

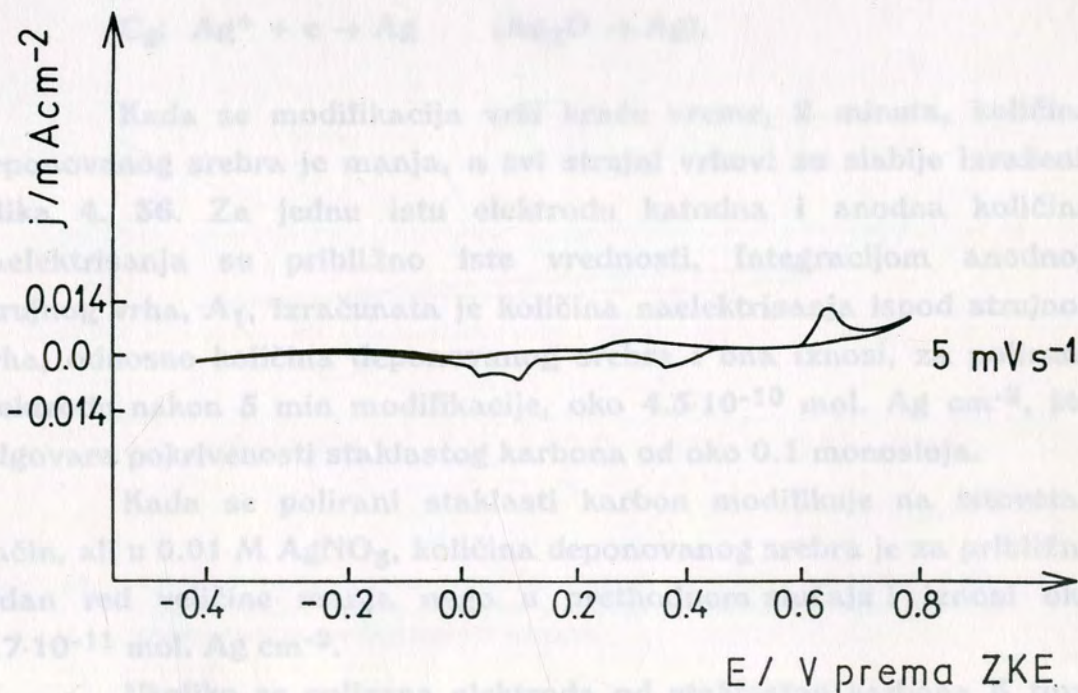
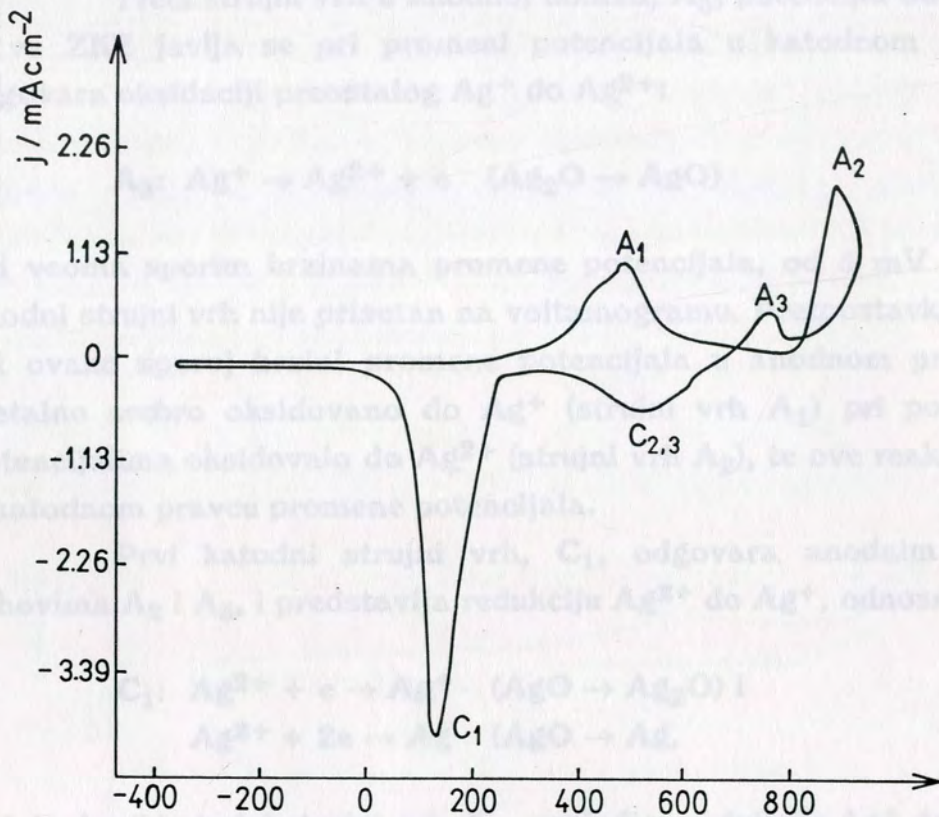
Svi uzorci su polarizovani u trajanju od 635 sekundi, što odgovara kraju prve oblasti zavisnosti količine naelektrisanja od vremena polarizacije kad se vrši anodna polarizacija u kiseloj sredini. Pre modifikacije uzorci su prani u 18 MΩ vodi u ultrazvučnom kupatilu i sušeni na vazduhu. Modifikacija je vršena potapanjem uzoraka u 0.1 M AgNO<sub>3</sub> u trajanju od 5 minuta. Nakon modifikacije uzorci su ispirani 18 MΩ vodom. Na ovaj način su modifikovana dva seta elektroda od SK, pri čemu je jedan nakon modifikacije podvrgnut ispitivanju cikličnom voltametrijom u 0.1 M NaOH u oblasti potencijala od -0.5 do 0.8 V prema ZKE, pri brzinama promene potencijala od 100, 50 i 5 mV s<sup>-1</sup>, a drugi površinskoj karakterizaciji visokovakuumskim spektroskopijama - AES i XPS. Pored toga, na istovetan način pripremljenim i modifikovanim elektrodama izvršena su i sledeća istraživanja:

- ispitivanje uticaja vremena modifikacije: modifikovanje je vršeno 2 i 5 minuta;
- ispitivanje uticaja promene koncentracije Ag<sup>+</sup> na modifikaciju: modifikacija u 0.1 M i 0.01 M rastvoru Ag NO<sub>3</sub>;
- ispitivanje uticaja tipa staklastog karbona: modifikacija K i G tipa;
- ispitivanje uticaja kiseonika na proces modifikacije: modifikacija vršena u azotom zasićenom i u rastvoru AgNO<sub>3</sub> kroz koji azot nije produvan.

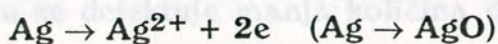
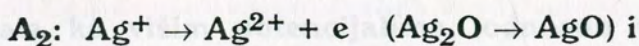
Izgled cikličnih voltamograma modifikovanih uzoraka je sličan voltamogramima čistog srebra u alkalnim rastvorima koje je dobio *Dirkse*<sup>96</sup>, Slika 4. 35, i na njima su prisutna tri strujna vrha u anodnoj i dva u katodnoj oblasti. Prvi strujni vrh u anodnoj oblasti, A<sub>1</sub>, na potencijalu od oko 0.37 V prema ZKE, odgovara procesu oksidacije metalnog srebra u Ag<sup>+</sup>:



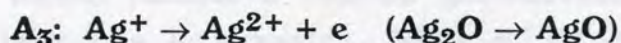
Drugi strujni vrh, A<sub>2</sub>, na potencijalu od oko 0.73 V prema ZKE, odgovara oksidaciji Ag<sup>+</sup> do Ag<sup>2+</sup>, i mogućoj direktnoj oksidaciji Ag do Ag<sup>2+</sup>:



Slika 4.35. Ciklični voltamogram modifikovanog uzorka staklastog karbonsa u 0.1 M NaOH, brzina promene potencijala 100 mV s<sup>-1</sup> (gore) i 5 mV s<sup>-1</sup> (dole); vreme modifikacije 5 minuta.

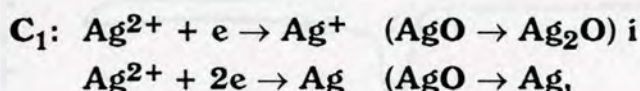


Treći strujni vrh u anodnoj oblasti,  $A_3$ , potencijal od oko 0.57 V vs ZKE, javlja se pri promeni potencijala u katodnom pravcu, i odgovara oksidaciji preostalog  $Ag^+$  do  $Ag^{2+}$ :

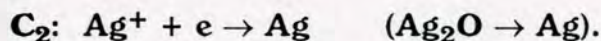


Pri veoma sporim brzinama promene potencijala, od  $5 \text{ mV s}^{-1}$ , treći anodni strujni vrh nije prisutan na voltamogramu. Pretpostavka je da se pri ovako sporoj brzini promene potencijala u anodnom pravcu svo metalno srebro oksidovano do  $Ag^+$  (strujni vrh  $A_1$ ) pri pozitivnijim potencijalima oksidovalo do  $Ag^{2+}$  (strujni vrh  $A_2$ ), te ove reakcije nema u katodnom pravcu promene potencijala.

Prvi katodni strujni vrh,  $C_1$ , odgovara anodnim strujnim vrhovima  $A_2$  i  $A_3$ , i predstavlja redukciju  $Ag^{2+}$  do  $Ag^+$ , odnosno  $Ag$ :



dok je drugi katodni strujni vrh,  $C_2$ , posledica redukcije  $Ag^+$  do  $Ag$ :



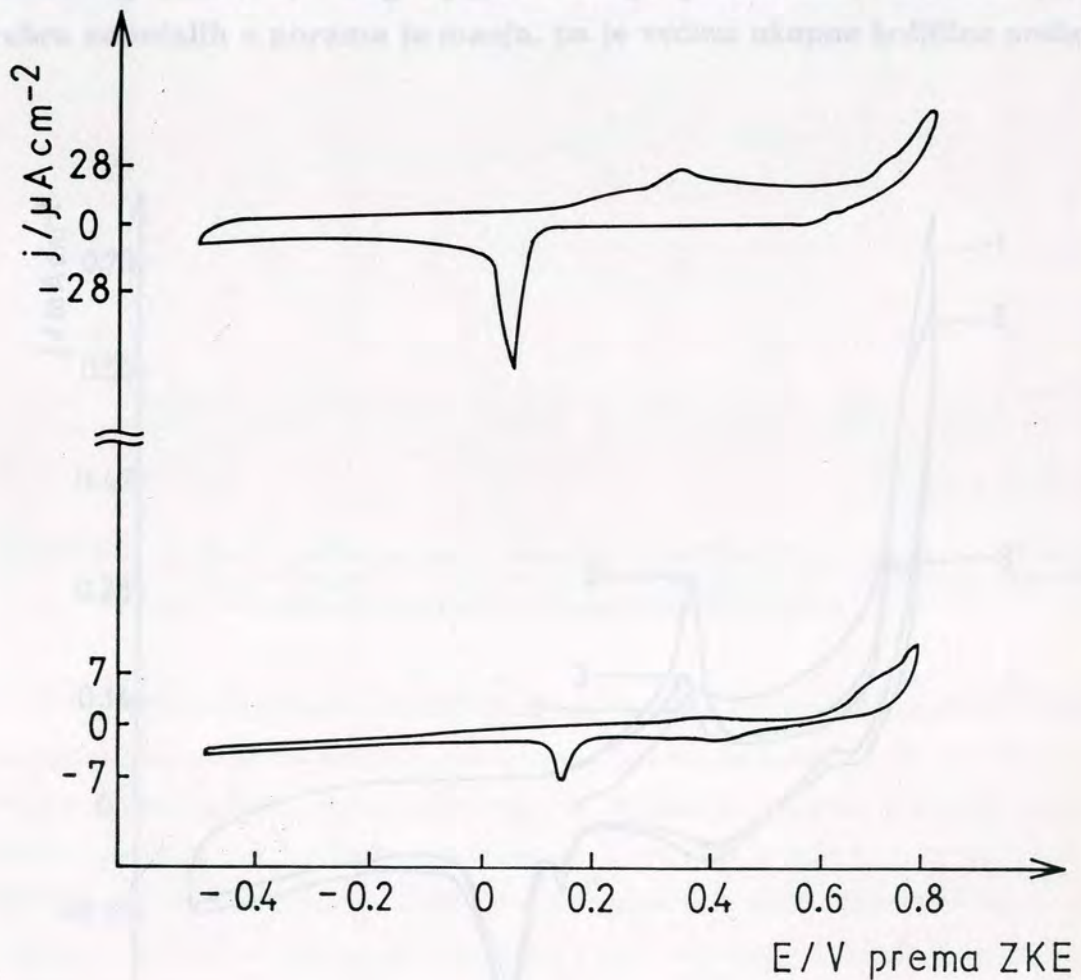
Kada se modifikacija vrši kraće vreme, 2 minuta, količina deponovanog srebra je manja, a svi strujni vrhovi su slabije izraženi, Slika 4. 36. Za jednu istu elektrodu katodna i anodna količina naelektrisanja su približno iste vrednosti. Integracijom anodnog strujnog vrha,  $A_1$ , izračunata je količina naelektrisanja ispod strujnog vrha, odnosno količina deponovanog srebra i ona iznosi, za poliranu elektrodu nakon 5 min modifikacije, oko  $4.5 \cdot 10^{-10} \text{ mol. Ag cm}^{-2}$ , što odgovara pokrivenosti staklastog karbona od oko 0.1 monosloja.

Kada se polirani staklasti karbon modifikuje na istovetan način, ali u 0.01 M  $AgNO_3$ , količina deponovanog srebra je za približno jedan red veličine manja nego u prethodnom slučaju i iznosi oko  $2.7 \cdot 10^{-11} \text{ mol. Ag cm}^{-2}$ .

Ukoliko se polirana elektroda od staklastog karbona K tipa, modifikovana u 0.01 M  $AgNO_3$ , nakon ispiranja vodom uroni u rastvor 0.1 M NaOH pod potencijalom od 0.16 V prema ZKE (potencijal u oblasti između redukcije i oksidacije srebra) i cikliziranje počne od tog potencijala ka višim potencijalima, odnosno u anodnom pravcu, u prvom ciklusu se detektuje manja količina deponovanog srebra nego u



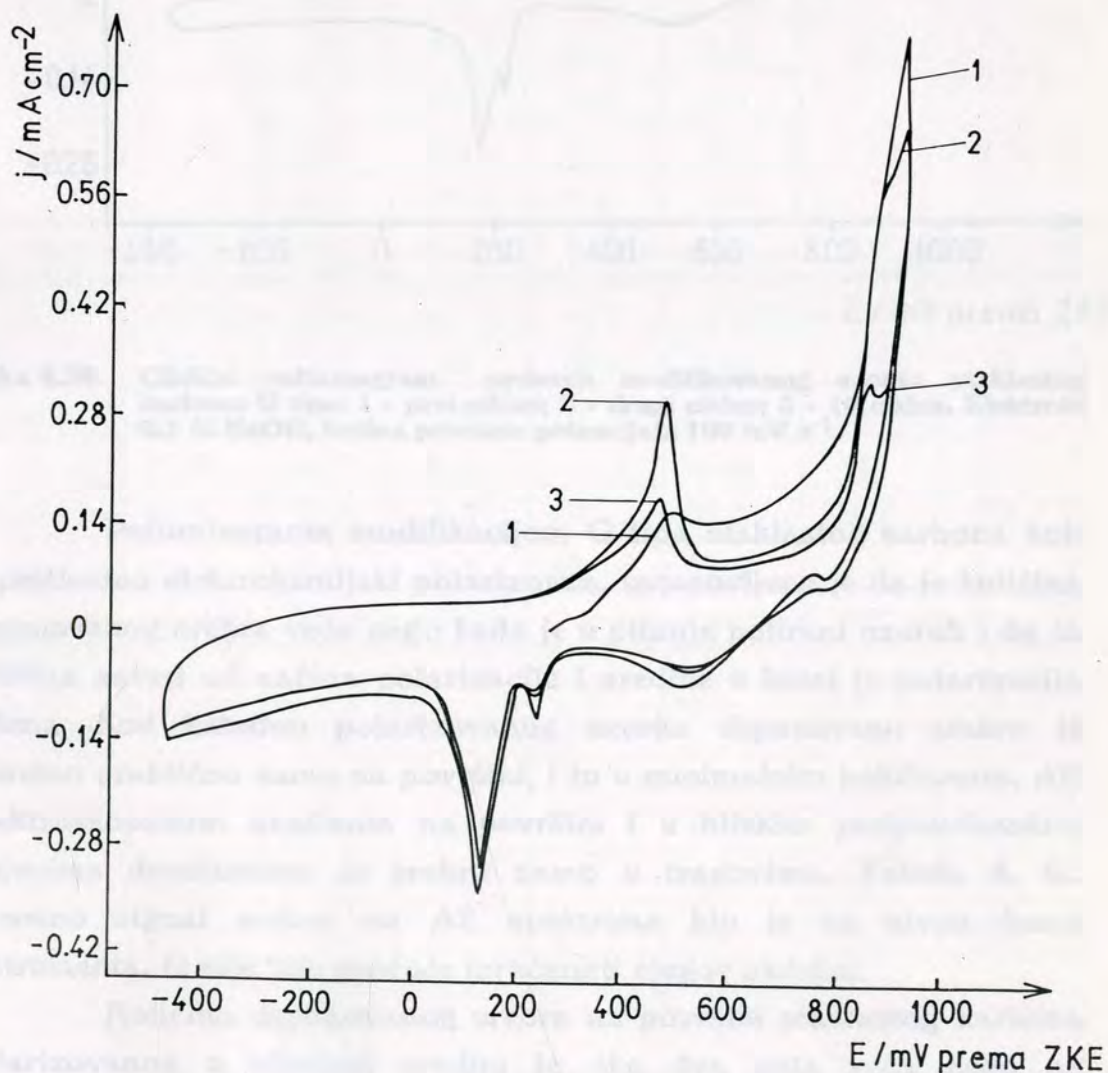
sledećim ciklusima, kada je katodna granica na  $-0.50$  V prema ZKE (obuhvata se i potencijal redukcije srebra) **Slika 4. 37**. Ako se na istovetan način ispita G tip staklastog karbona, modifikovan na istovetan način, razlika u količini detektovanog srebra u prvom i sledećim ciklusima je neznatna, **Slika 4. 38**. Količina detektovanog srebra kada se ciklizacija započne od potencijala od  $-0.50$  V prema ZKE je kod G tipa oko  $2.5 \cdot 10^{-11}$  mol. Ag  $\text{cm}^{-2}$  i veća je nego kod K tipa staklastog karbona za koji iznosi oko  $1.0 \cdot 10^{-11}$  mol. Ag  $\text{cm}^{-2}$ .



**Slika 4.36.** Ciklični voltamogram modifikovanog uzorka staklastog karbona u  $0.1$  M NaOH, brzina promene potencijala  $100 \text{ mV s}^{-1}$  (gore) i  $5 \text{ mV s}^{-1}$  (dole); vreme modifikacije 2 minuta.

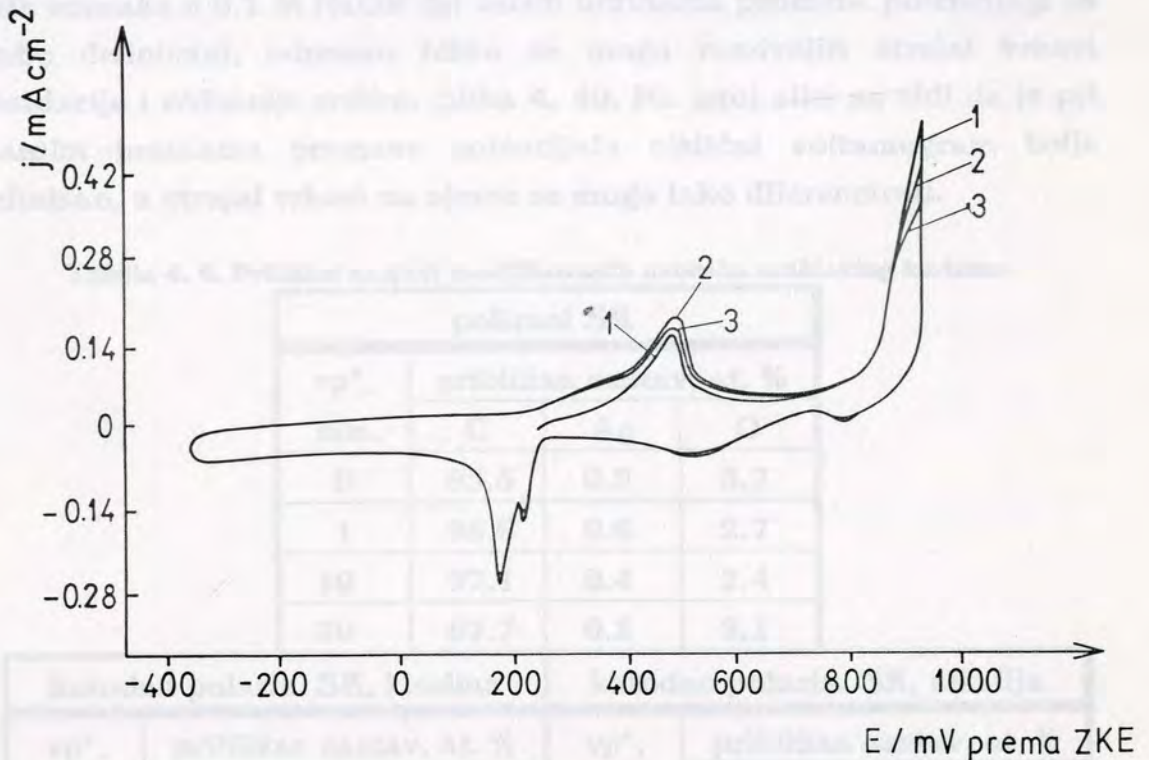
Razlog ovakvom ponašanju treba tražiti u različitoj poroznosti, uređenosti i aktivnosti ove dve vrste staklastog karbona. Kao što je već rečeno K tip je porozniji, manje uređen i aktivniji, pa je ukupna količina deponovanog srebra modifikacijom veća nego kada je u pitanju G uzorak, koji je manje porozan, sređeniji, i manje aktivniji.

Razlika u količini detektovanog srebra, kada je K tip u pitanju, u prvom i sledećim ciklusima, kada se ciklizacija započne u anodnom smeru od potencijala koji se nalazi između potencijala oksidacije i redukcije srebra, potiče od toga što je kod ovog tipa staklastog karbonsa, zbog njegove veće poroznosti, količina jona srebra zaostalih u porama ( $\text{Ag}^+$  iz  $\text{AgNO}_3$ ), veća nego kod G uzorka. U prvom ciklusu se ovo srebro ne detektuje, odnosno detektuje se samo ono istaloženo, podložno oksidaciji na površini elektrode, ali se detektuje u sledećim ciklusima, nakon njegove redukcije na negativnijim potencijalima. Kod G tipa staklastog karbonsa, zbog njegove manje poroznosti, količina jona srebra zaostalih u porama je manja, pa je većina ukupne količine srebra



Slika 4.37. Ciklični voltamogram srebrom modifikovanog uzorka staklastog karbonsa K tipa: 1 - prvi ciklus; 2 - drugi ciklus; 3 - deseti ciklus. Elektrolit 0.1 M NaOH, brzina promene potencijala  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

koje se detektuje ono koje je istaloženo na površini staklastog karbonsa. Zbog toga na tu količinu potencijal od kojeg se započinje ciklizacija ne utiče značajnije.



**Slika 4.38.** Ciklični voltamogram srebrom modifikovanog uzorka staklastog karbonsa G tipa: 1 - prvi ciklus; 2 - drugi ciklus; 3 - 10 ciklus. Elektrolit 0.1 M NaOH, brzina promene potencijala 100 mV s<sup>-1</sup>.

Petominutnom modifikacijom G tipa staklastog karbonsa koji je prethodno elektrohemijski polarizovan, ustanovljeno je da je količina deponovanog srebra veća nego kada je u pitanju polirani uzorak i da ta količina zavisi od načina polarizacije i sredine u kojoj je polarizacija vršena. Kod katodno polarizovanog uzorka deponovano srebro je prisutno praktično samo na površini, i to u minimalnim količinama. AE spektroskopskom analizom na površini i u bliskim podpovršinskim slojevima detektovano je srebro samo u tragovima, Tabela 4. 6., odnosno signal srebra na AE spektrima bio je na nivou šuma instrumenta, te nije bilo moguće izračunati njegov sadržaj.

Količina deponovanog srebra na površini staklastog karbonsa polarizovanog u alkalnoj sredini je oko dva puta veća nego na poliranom uzorku. Ciklični voltamogrami ovako modifikovane elektrode su pri svim brzinama promene potencijala dobro definisani sa izraženim strujnim vrhovima oksidacije i redukcije srebra, Slika 4. 39. Kada je u

pitanju staklasti karbon anodno polarizovan u kiselini, pri njegovom potapanju u rastvor  $\text{AgNO}_3$  on se trenutno presvuče slojem srebra, što je moguće i vizuelno detektovati. Količina deponovanog srebra je značajno veća nego kod prethodnih uzoraka, a ciklični voltamogrami ovih uzoraka u 0.1 M NaOH pri većim brzinama promene potencijala su slabo definisani, odnosno teško se mogu razdvojiti strujni vrhovi oksidacije i redukcije srebra, Slika 4. 40. Na istoj slici se vidi da je pri manjim brzinama promene potencijala ciklični voltamogram bolje definisan, a strujni vrhovi na njemu se mogu lako diferencirati.

Tabela 4. 6. Približni sastavi modifikovanih uzoraka staklastog karbona

polirani SK							
vp*, min.	približan sastav, at. %			vp*, min.	približan sastav, at. %		
	C	Ag	O		C	Ag	O
0	95.5	0.9	3.7	0	95.0	ut**	4.8
1	96.6	0.6	2.7	1	95.6	ut**	4.3
10	97.1	0.4	2.4	10	96.0	0.0	3.9
30	97.7	0.2	2.1	30	97.9	0.0	2.1

katodno polariz. SK, kiselina				katodno polariz. SK, alkalija			
vp*, min.	približan sastav, at. %			vp*, min.	približan sastav, at. %		
	C	Ag	O		C	Ag	O
0	95.0	ut**	4.8	0	95.0	ut**	4.8
1	95.6	ut**	4.3	1	95.6	ut**	4.3
10	95.9	0.0	4.0	10	96.0	0.0	3.9
30	97.8	0.0	2.1	30	97.9	0.0	2.1

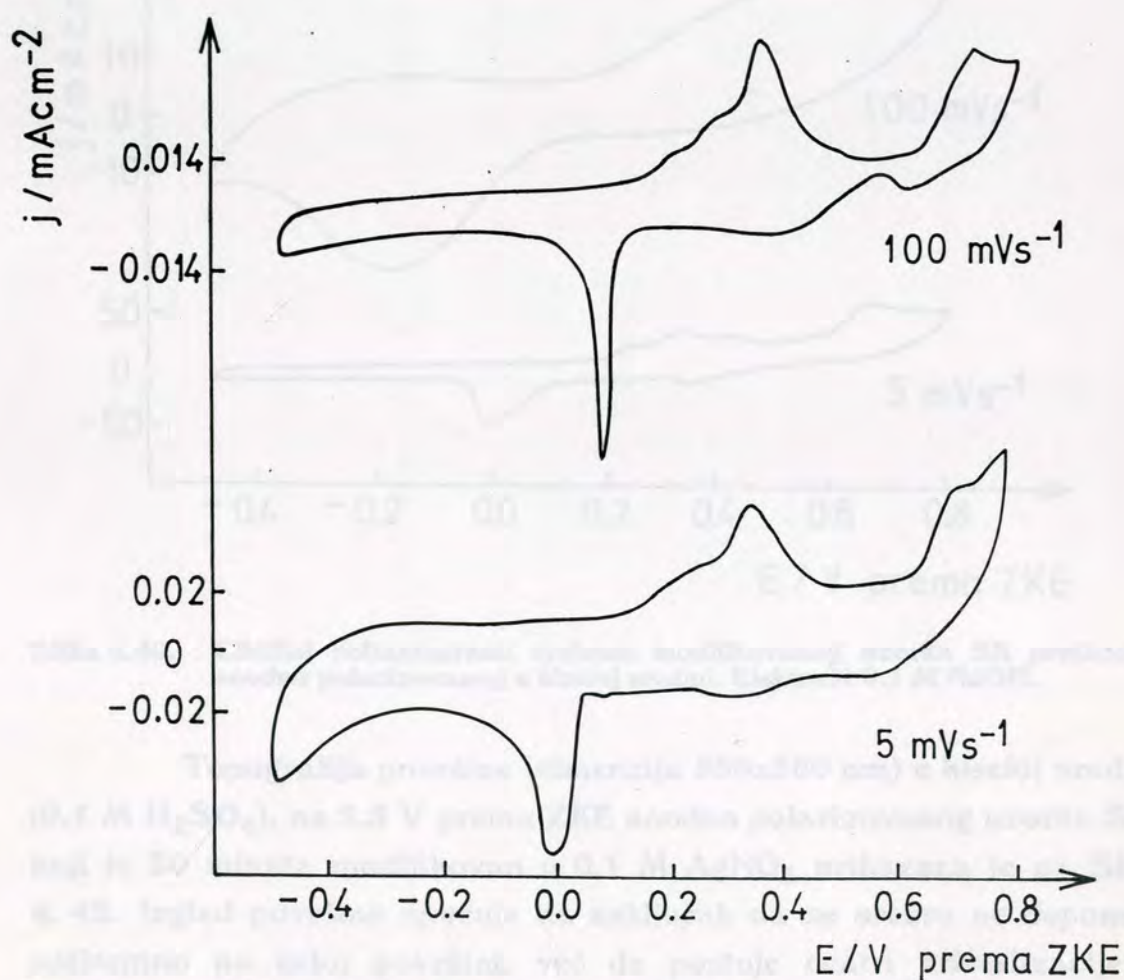
  

anodno polariz. SK, kiselina				anodno polariz. SK, alkalija			
vp*, min.	približan sastav, at. %			vp*, min.	približan sastav, at. %		
	C	Ag	O		C	Ag	O
0	70.1	23.5	6.4	0	94.0	1.6	4.4
1	74.1	20.6	5.4	1	94.9	1.1	4.0
10	84.2	11.9	3.8	10	96.1	0.9	3.1
30	91.3	5.3	3.4	30	96.4	0.7	2.8

\*vp = vreme profolisanja; \*\*ut = u tragovima

Ispitivanja površine i podpovršinskih slojeva ovih uzoraka izvršena AE i XP spektroskopskim metodima potvrđuju rezultate elektrohemijske karakterizacije SK cikličnom voltametrijom. U Tabeli 4. 6. prikazani su sastavi površine i podpovršinskih slojeva svih

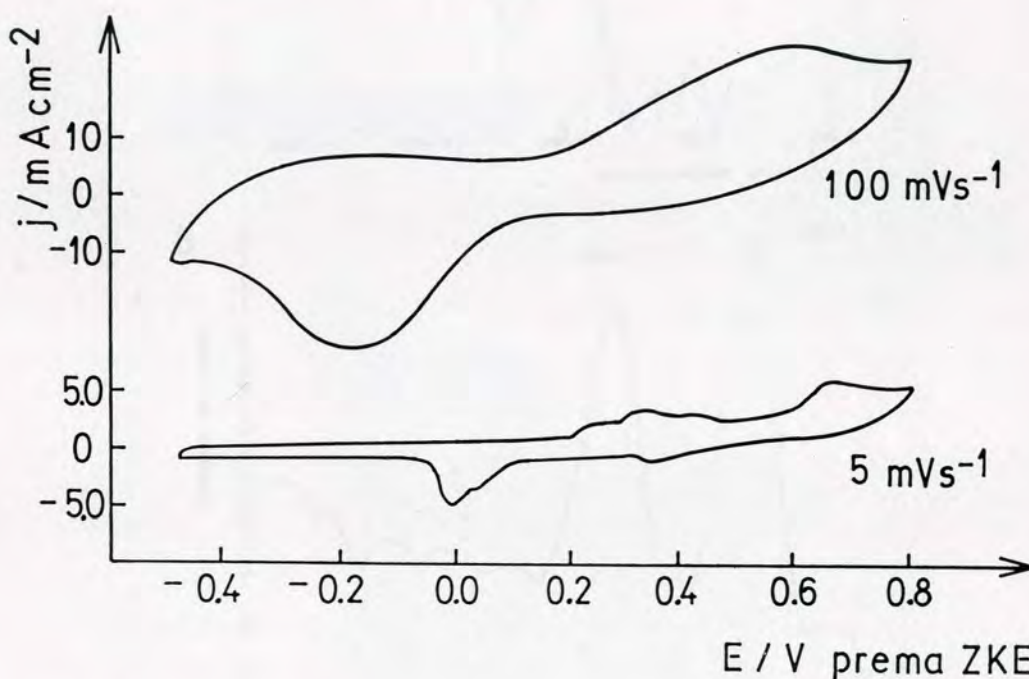
uzoraka. Brojne vrednosti su potpuno u skladu sa onim što se moglo zaključiti analizom cikličnih voltamograma istih uzoraka: količina deponovanog srebra zavisi od vrste i načina tretmana SK pre procesa modifikacije i najveća je kada je staklasti karbon prethodno anodno polarizovan, oksidovan, u kiseljoj sredini, zatim ukoliko je oksidacija izvršena u alkalnoj sredini, dok je u slučaju katodne polarizacije, bilo da je ona vršena u kiseljoj ili alkalnoj sredini, srebro prisutno samo na površini uzoraka i to u tragovima.



Slika 4.39. Ciklični voltamogram srebrom modifikovanog uzorka SK prethodno anodno polarizovanog u alkalnoj sredini. Elektrolit 0.1 M NaOH, 100 mV s<sup>-1</sup>.

Na XP Ag 3d spektrima uzorka staklastog karbona sa značajnijom količinom deponovanog srebra na površini, polirani i anodno polarizovani uzorci, potvrđeni su raniji rezultati koji pokazuju da je na površini deponovano srebro u metalnom obliku, odnosno nula valentnom stanju. Na svim spektrima, Slika 4. 41. Ag 3d<sub>5/2</sub> prelaz se

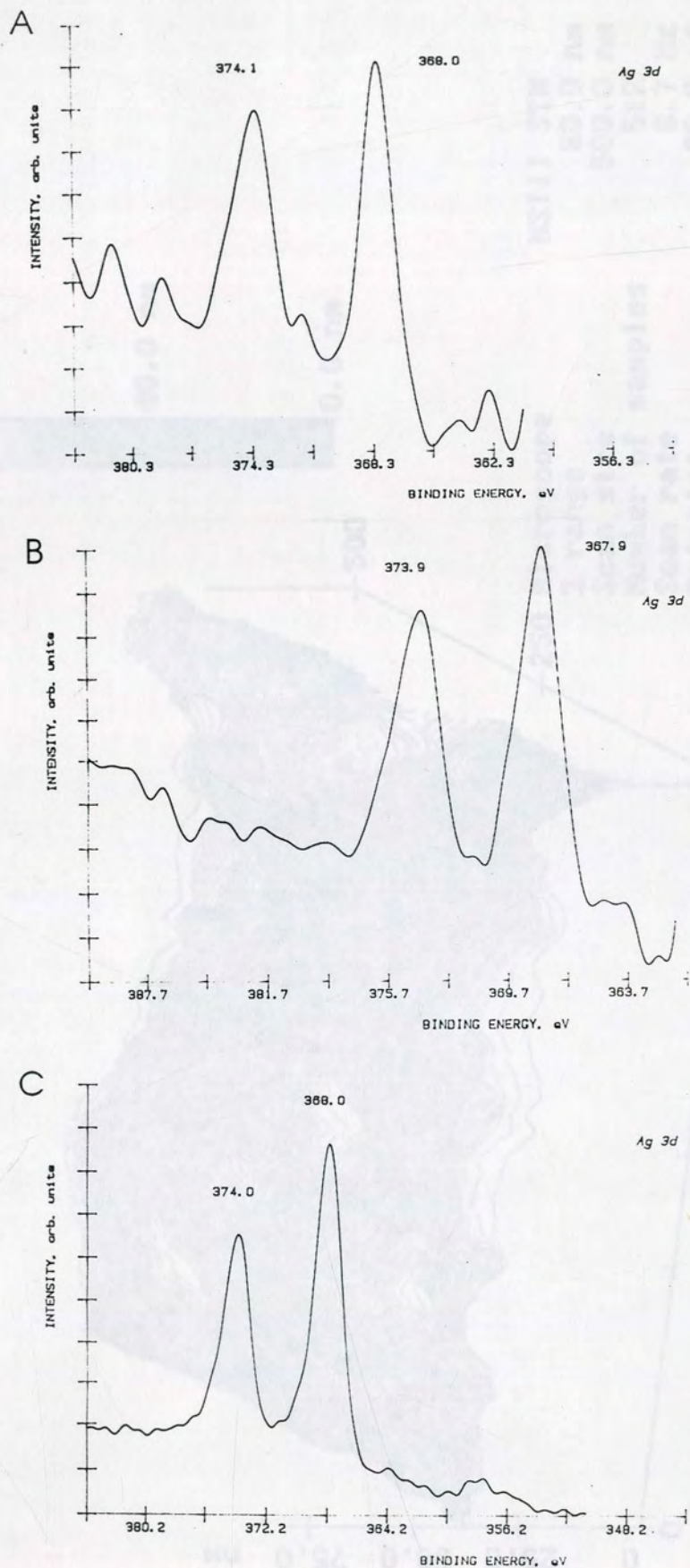
odvija na  $376.9 \pm 0.1$  eV, a spin orbitalno cepanje Ag 3d nivoa iznosi  $6.0 \pm 0.1$  eV, što su statistički standardne vrednosti za metalno srebro. Intenzitet pikova ovih prelaza je proporcionalan količini srebra na površini, a to se na priloženim spektrima ogleda u različitom odnosu pikova prema šumu, koji je najveći za uzorak anodno polarizovan u kiseloj sredini (najveća količina srebra), a najmanji za poliran uzorak (najmanja količina srebra).



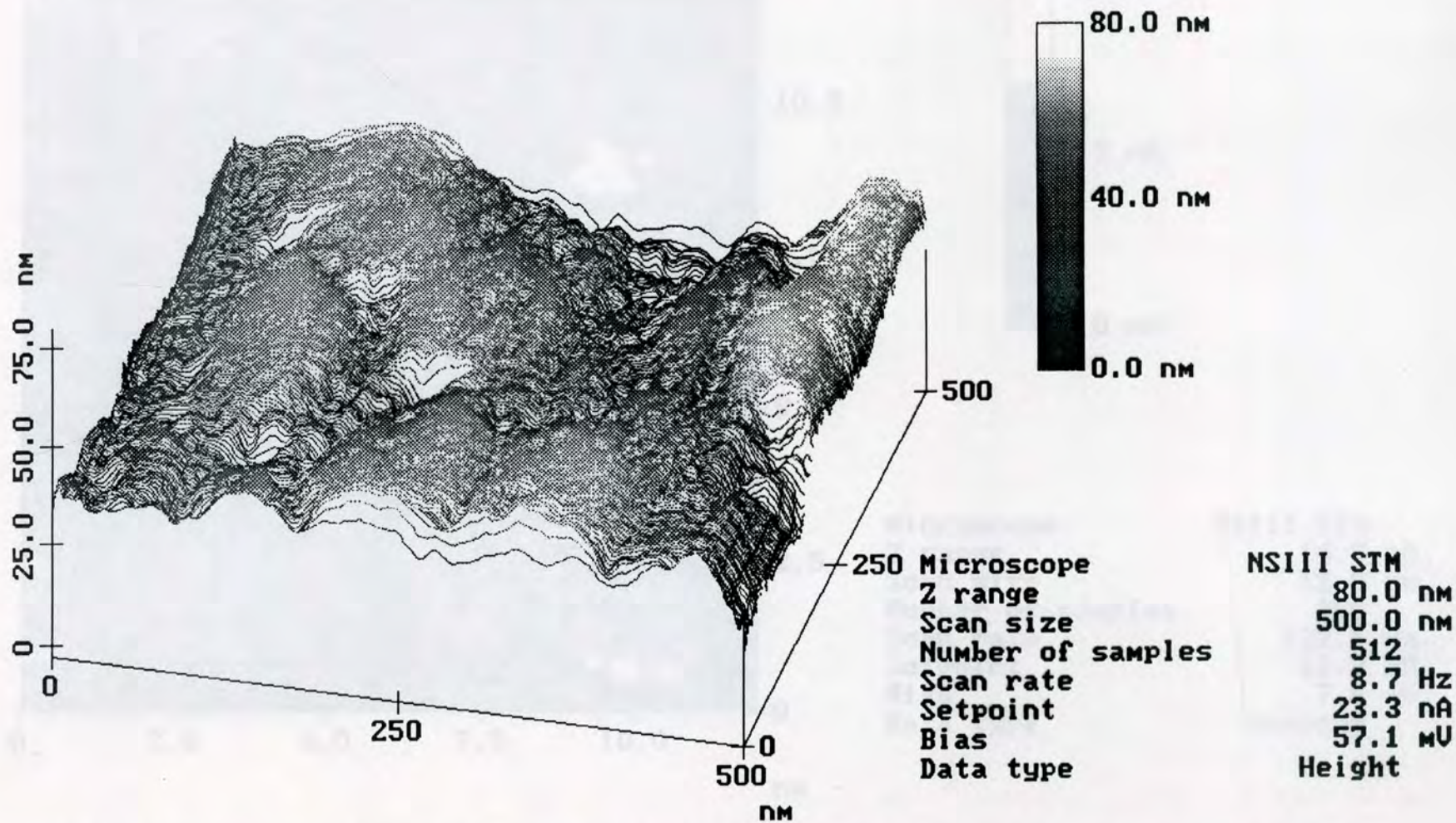
Slika 4.40. Ciklični voltamogrami srebrnom modifikovanog uzorka SK prethodno anodno polarizovanog u kiseloj sredini. Elektrolit 0.1 M NaOH.

Topografija površine (dimenzija 500x500 nm) u kiseloj sredini (0.1 M  $H_2SO_4$ ), na 2.5 V prema ZKE anodno polarizovanog uzorka SK, koji je 30 minuta modifikovan u 0.1 M  $AgNO_3$  prikazana je na Slici 4.42. Izgled površine upućuje na zaključak da se srebro ne deponuje uniformno na celoj površini, već da postoje centri kristalizacije - polarizacijom formirane funkcionalne grupe na površini staklastog karbonskog. Ista slika pokazuje da je depozit srebra laminarne strukture, i da je depozicija, na mestima formiranih centara kristalizacije trodimenzionalna.

Ukoliko se na isti način polirani staklasti karbon, modifikovan u 0.01 M  $AgNO_3$  i u trajanju od samo 5 minuta, mikroskopira na manjoj površini, 12x12 nm, odnosno pri atomskoj rezoluciji, Slika 4.43., jasno se raspoznaju atomi srebra i pojedina kristalna zrna koja

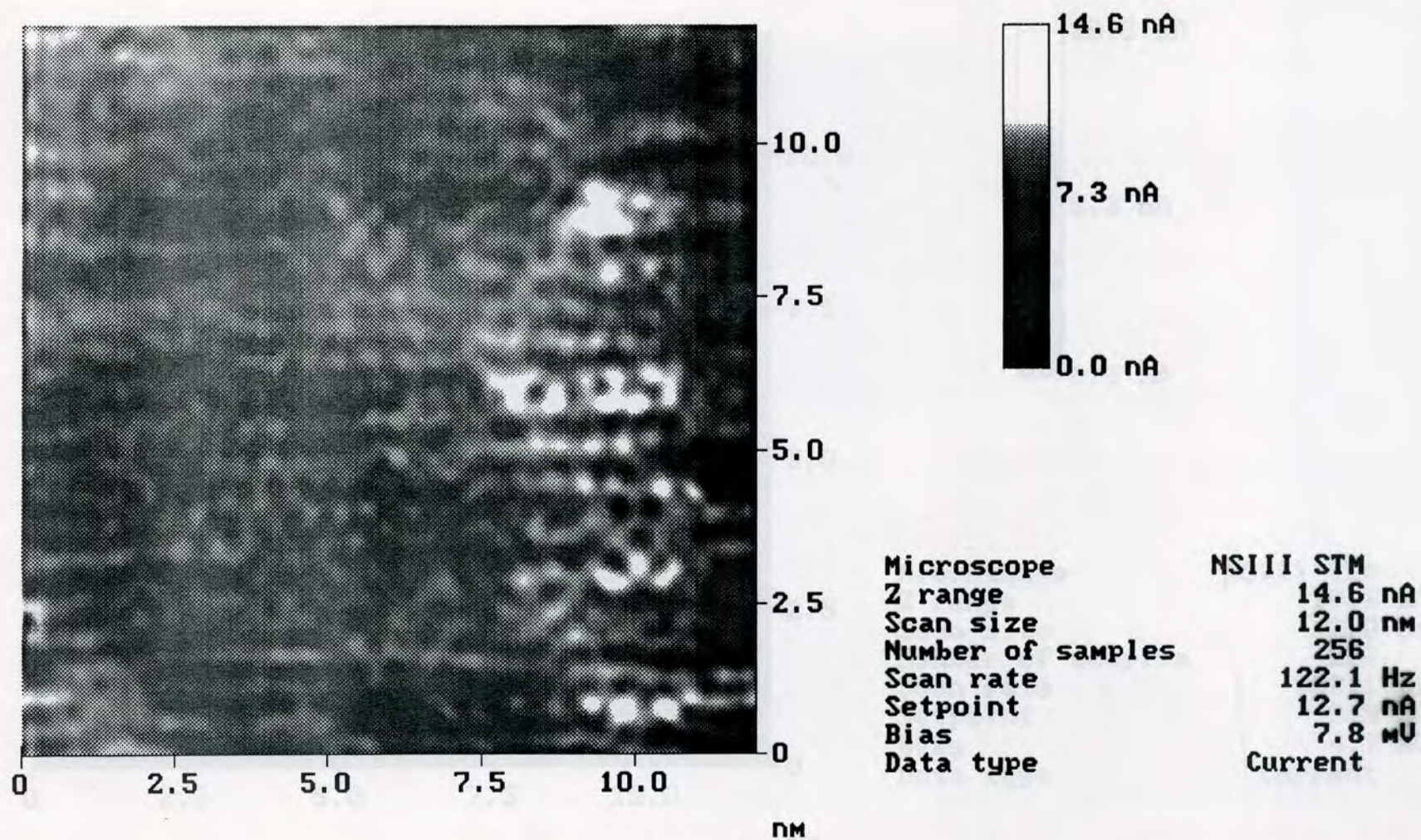


**Slika 4.41.** XP Ag 3d spektri modificiranih uzoraka staklastog karbona: A - pre modifikacije polirani i uzorci pre modifikacije anodno polarizovani u B - alkalnoj i C - kiseloj sredini.

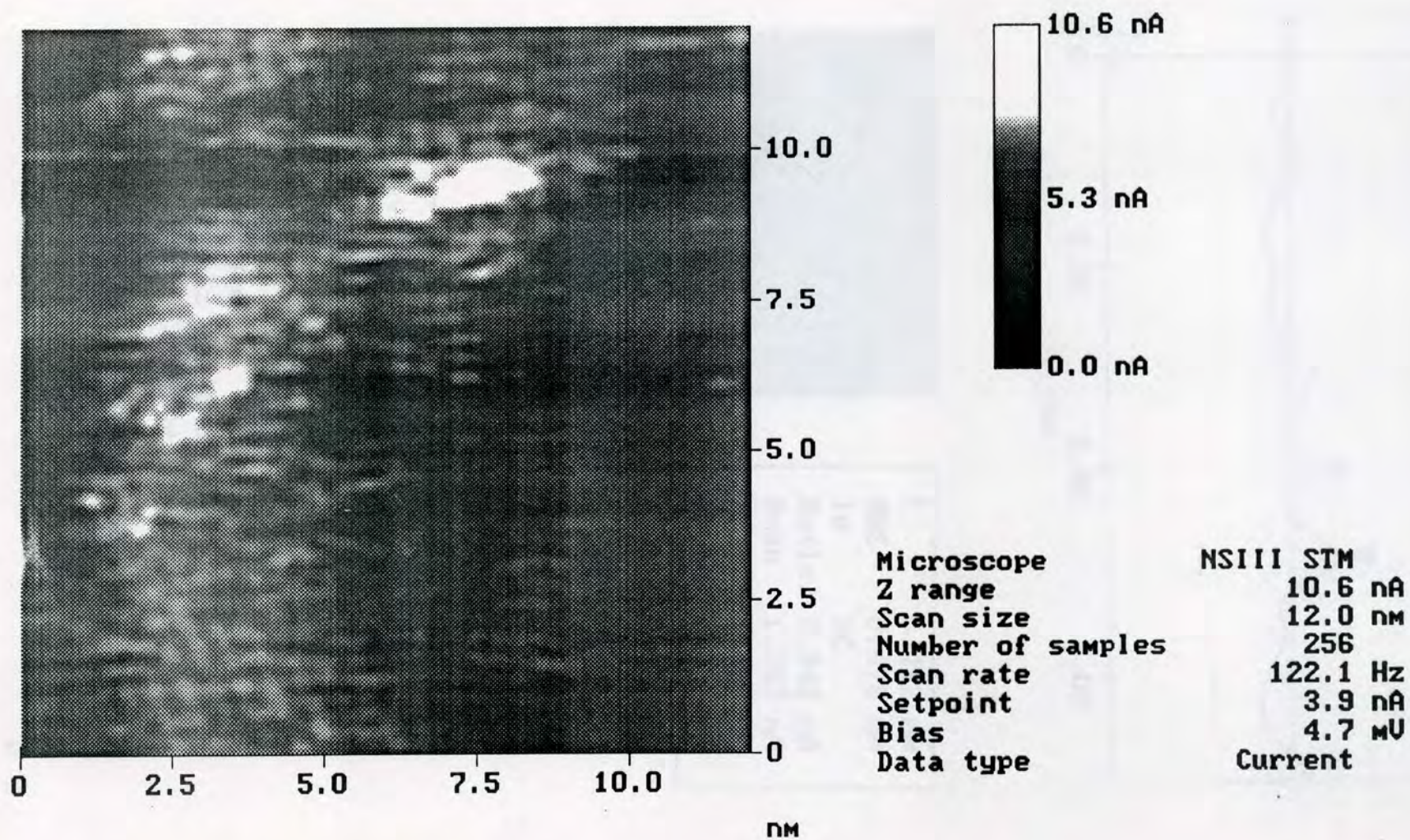


Slika 4. 42. STM slika topografije površine srebrom modifikovanog, u kiseloj sredini anodno polarizovanog SK.

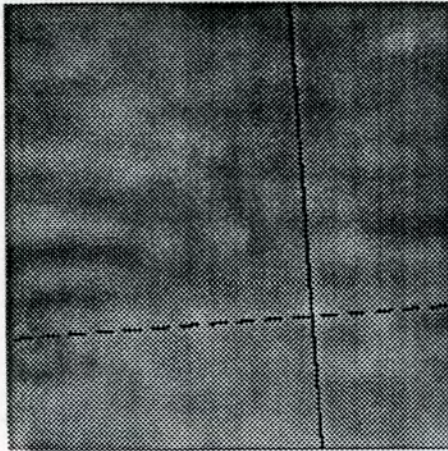
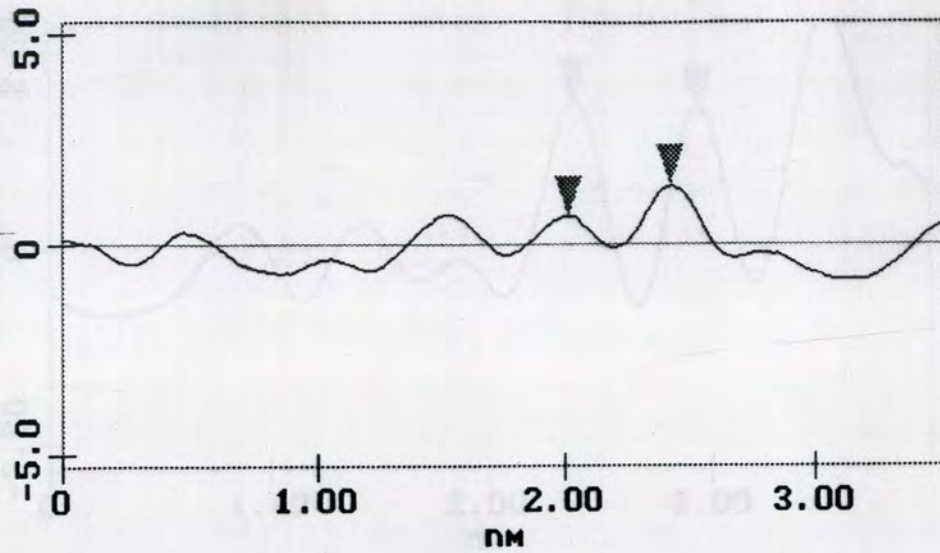




Slika 4. 43. STM slika (atomska rezolucija) topografije površine srebrom modificovanog, u kiseloj sredini anodno polarizovanog SK.



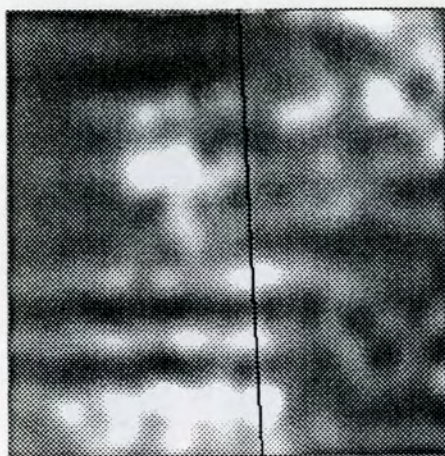
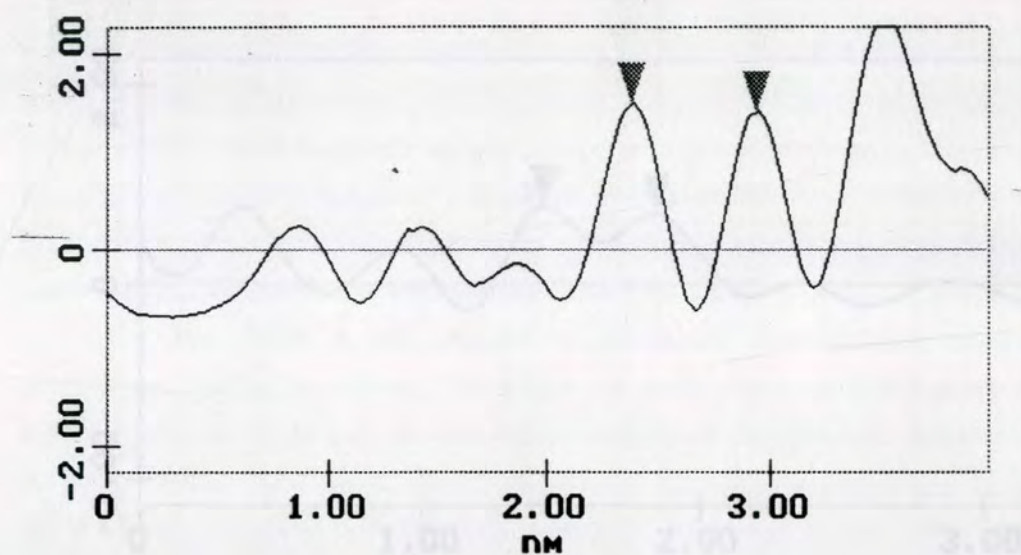
Slika 4. 44. STM slika (atomska rezolucija) topografije površine srebrom modificiranog, u kiseloj sredini anodno polarizovanog SK.



L	0.412 nm
RMS	0.479 nA
Ic	DC
Ra(Ic)	0.342 nA
Rmax	1.187 nA
Rz	1.187 nA
Rz Cnt	2

Horiz distance(L)	0.412 nm
Vert distance	0.733 nA
Angle	
Horiz distance	
Vert distance	
Angle	
Horiz distance	
Vert distance	
Angle	
Spectral period	DC
Spectral amp	0.304 nA

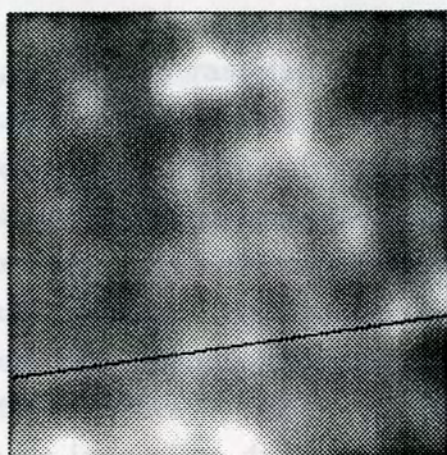
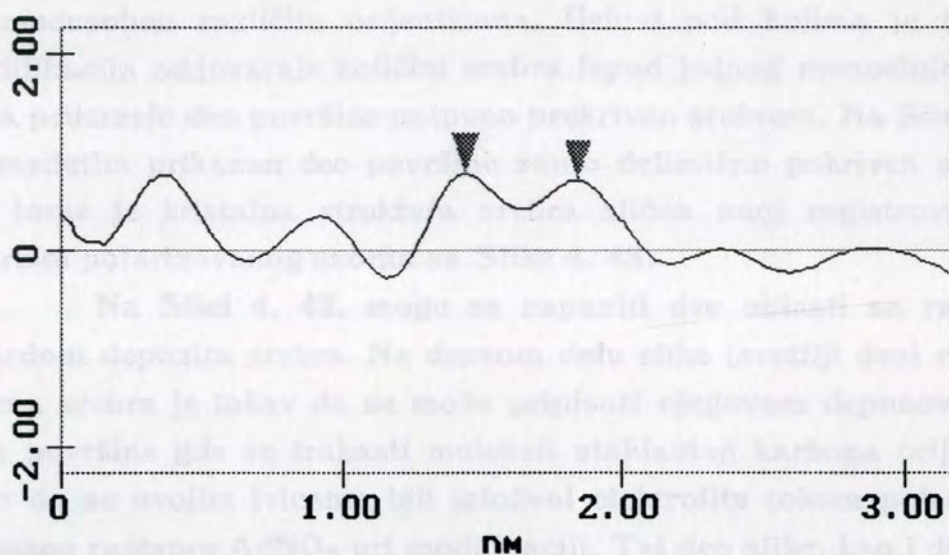
Slika 4.45. STM slika topografije dela površine prikazane na Slici 4. 43.



L	0.560 nm
RMS	0.738 nA
Ic	DC
Ra(Ic)	0.656 nA
Rmax	2.127 nA
Rz	2.127 nA
Rz Cnt	2

Horiz distance(L)	0.560 nm
Vert distance	0.077 nA
Angle	
Horiz distance	
Vert distance	
Angle	
Horiz distance	
Vert distance	
Angle	
Spectral period	DC
Spectral amp	0.747 nA

Slika 4.46. STM slika topografije dela površine prikazane na Slici 4. 44.



L	0.393 nm
RMS	0.118 nA
Ic	DC
Ra(Ic)	0.103 nA
Rmax	0.346 nA
Rz	0.346 nA
Rz Cnt	2

Horiz distance(L)	0.393 nm
Vert distance	0.068 nA
Angle	
Horiz distance	
Vert distance	
Angle	
Horiz distance	
Vert distance	
Angle	
Spectral period	DC
Spectral amp	0.395 nA

Slika 4.47. STM slika topografije dela površine prikazane na Slici 4. 43.

su međusobno različito orijentisana. Uslovi pod kojima je izvršena modifikacija odgovaraju količini srebra ispod jednog monosloja, a ova slika prikazuje deo površine potpuno prekriven srebrom. Na Slici 4. 44. je, međutim prikazan deo površine samo delimično pokriven srebrom. Pri tome je kristalna struktura srebra slična onoj registrovanoj na površini polarizovanog uzorka sa Slike 4. 43.

Na Slici 4. 43. mogu se zapaziti dve oblasti sa različitim izgledom depozita srebra. Na desnom delu slike (svetliji deo) raspored atoma srebra je takav da se može pripisati njegovom deponovanju na delu površine gde su trakasti molekuli staklastog karbona orijentisani tako da su svojim ivicama bili izloženi elektrolitu tokom polarizacije, odnosno rastvoru  $\text{AgNO}_3$  pri modifikaciji. Taj deo slike, kao i deo Slike 4. 44. sa sličnim izgledom, uvećani i prikazani na Slikama 4. 45. i 4. 46.

Ako se prihvati pretpostavka o ovakvom izgledu taloga srebra, merenjem rastojanja između redova istaloženih atoma srebra, indirektno se može doći i do vrednosti rastojanja između pojedinih slojeva domena grafitne strukture staklastog karbona. Kako se sa Slika 4. 45. i 4. 46. vidi, (gornji delovi slika predstavljaju poprečni presek duž linije označene na prikazu topografije površine - ispod, a horizontalno rastojanje između dva trouglasta markera na slici, L, je dato na najnižem delu slika; isprekidana linija na Slici 4. 45. povučena je duž reda atoma srebra, a linija poprečnog preseka je normalna ma nju.) ova rastojanja iznose, za dva prikazana dela površine, 0.42 nm i 0.56 nm<sup>\*</sup>. Analizom sličnih delova površine iste elektrode pokazano je da su sva rastojanja između redova ovako istaloženih atoma srebra u granicama ove dve navedene vrednosti. Dakle, ove vrednosti se mogu uzeti kao rastojanja između susjednih grafitnih slojeva nakon oksidacije staklastog karbona, odnosno nakon formiranja grafit-oksidnog sloja. Kako se i sa samih slika vidi, a to potvrđuju i izmerene vrednosti, ova rastojanja nemaju jednaku vrednost, ali su u skladu sa vrednostima drugih autora<sup>66,92</sup>, već pomenutim u prethodnom delu disertacije.

---

\* Prema *Les Carbones, II, 467, Masson - Paris, 1965*, grafit-oksidi je izuzetno higroskopni (voda se teško odstranjuje) pa rastojanje između grafitnih slojeva,  $L_c$ , dostiže vrednost i od 1.13 nm, a kod najbolje osušenog nije manje od 0.61 nm. Kako je ovde ispitan uzorak polarizovan kratko vreme (5 min.), pri relativno niskom anodnom potencijalu (2.25 V prema ZKE) i pri niskoj koncentraciji  $\text{SO}_4^{2-}$  u elektrolitu (0.1 M), može se pretpostaviti da je došlo samo do početka formiranja grafit-oksidnog sloja na površini i u bliskim podpovršinskim oblastima, bez značajnije deformacije grafitne strukture. Zbog toga i izmerene vrednosti rastojanja između grafitnih slojeva,  $L_c$ , nisu neočekivane, i imaju manje vrednosti od gore navedenih.

Za razliku od ovih delova površine, deo **Slike 4. 43.** levo, bliže donjem uglu može se dovesti u vezu sa depozitom srebra na jednom delu trakastog molekula staklastog karbonsa orijentisanog paralelno sa površinom elektrode. Taj deo slike je uvećan i prikazan na **Slici 4. 47.** Raspored atoma srebra na ovom delu površine odgovara njegovoj, površinski centriranoj kubnoj rešetki, orijentacije (111). Međutim, s obzirom da je u pitanju svega monosloj ili dva srebra, i da je srebro istaloženo na staklastom karbonu, parametri kristalne rešetke ne odgovaraju parametrima kristalne rešetke monokristala srebra. Oni su za oko 50 % veći pa rastojanje između dva najbliža atoma iznosi oko 0.393 nm, što je prikazano i na slici, a ne 0.28 nm, kako je to u monokristalu.

Uticao prisustva kiseonika u rastvoru  $\text{AgNO}_3$  u kome se vrši modifikacija je izvršeno tako što je kroz rastvor  $\text{AgNO}_3$ , pre potapanja uzoraka, prodivavan azot u cilju istiskivanja kiseonika. Kada se polirana SK elektroda potopi u takav rastvor, modifikacija srebrom je jedino slabijeg intenziteta. Naime, na cikličnim voltamogramima ovako modifikovane elektrode registruje se nešto manja količina deponovanog srebra nego na elektrodi koja je modifikovana u rastvoru srebro nitrata koji nije oslobođen kiseonika.

Razlog za ovakvo ponašanje se može tražiti u činjenici da se aktivni centri na površini elektrode, na kojima na poliranoj elektrodi dolazi do deponovanja srebra, delom formiraju tek u kontaktu staklastog karbonsa sa kiseonikom prisutnim u rastvoru, na šta upućuju literaturni podaci<sup>35-36</sup>. Kako se pri prodivavanju azota sav kiseonik iz rastvora istisne, pri potapanju uzorka ne dolazi do formiranja novih aktivnih centara (funkcionalnih grupa) na njegovoj površini, već se modifikacija odigrava samo na centrima formiranim tokom poliranja elektrode.

#### 4. 2. 4. Mehanizam modifikacije staklastog karbonsa srebrom

Modifikacija staklastog karbonsa srebrom, izvršena potapanjem u rastvor  $\text{AgNO}_3$  predstavlja proces spontane redukcije jona srebra ( $\text{Ag}^+$ ) na njegovoj površini i u podpovršinskim slojevima. Proces redukcije se odigrava na aktivnim mestima, kako to rezultati izloženi u ovoj disertaciji pokazuju, funkcionalnim grupama formiranim na površini staklastog karbonsa.

Neposredno nakon termičkog dobijanja staklastog karbonsa, bez ikakvog naknadnog tretmana, broj funkcionalnih grupa je veoma mali (njihovo prisustvo je moguće samo na mestima defekata površine

nastalih kao posledica izlaska gasovitih produkata tokom procesa karbonizacije), te je i proces modifikacije veoma slabo izražen. Modifikacijom ovakvih uzoraka, srebro se deponuje samo na mestima tih defekata, i to u obliku dendrita. Ukoliko se ovakav staklasti karbon drži u rastvoru  $\text{AgNO}_3$  duže vreme, oko 3 nedelje, depozit srebra će biti i preko santimetara dug dendrit.

Već mehaničkim tretiranjem staklastog karbona, poliranjem, broj funkcionalnih grupa na površini raste. Ovim postupkom se u stvari povećava broj defekata, kidanjem veza između pojedinih uređenih domena grafitne strukture staklastog karbona, te se na tim mestima mogu, pod određenim uslovima formirati funkcionalne grupe (u dodiru sa kiseonikom iz vazduha ili kiseonikom i/ili različitim jonskim vrstama prisutnim u elektrolitima). Modifikacija ovako tretiranog staklastog karbona je intenzivnija u poređenju sa netretiranim.

Anodnom polarizacijom, kako u kiselini, tako i u alkaliji, dolazi do formiranja funkcionalnih grupa, odnosno aktiviranja površine staklastog karbona. Pri tome je aktivacija izraženija ako je polarizacija izvršena u kiselini, pa je i modifikacija izraženija na takvim uzorcima.

Ako se staklasti karbon podvrgne katodnoj polarizaciji, što odgovara redukciji površine, odnosno njenoj deaktivaciji, modifikacija srebrom je skoro u potpunosti odsutna.

Sve navedeno predstavlja rezime onoga što se na osnovu rezultata istraživanja u okviru izrade ove disertacije zaključilo o procesu modifikacije staklastog karbona.

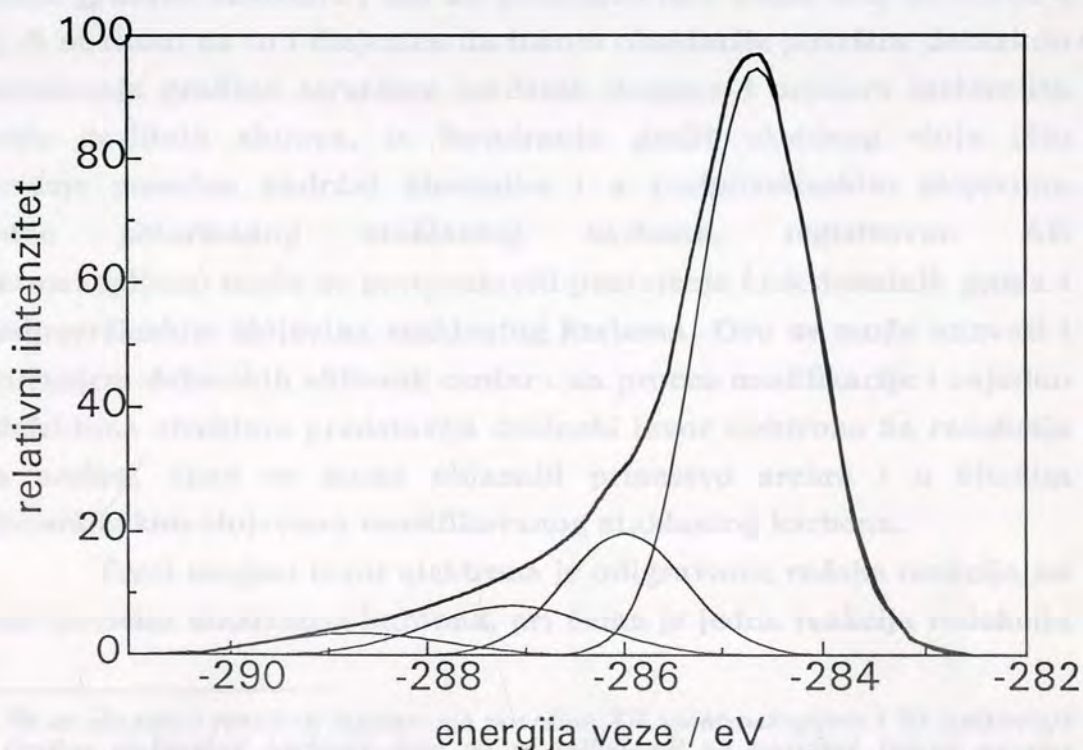
Osnovno pitanje je, ipak, mehanizam modifikacije, odnosno pitanje same reakcije razmene elektrona. Činjenica da u toku modifikacije dolazi do redukcije  $\text{Ag}^+$  postavlja pitanje izvora elektrona za ovu reakciju, odnosno koja ili koje se to jonske i/ili molekulske vrste oksiduju tokom reakcije. Prvi i najprihvatljiviji odgovor je, s obzirom da su brzina i intenzitet modifikacije proporcionalni broju funkcionalnih grupa na površini staklastog karbona, da su upravo te funkcionalne grupe donori elektrona, odnosno da upravo one podležu različitim procesima oksidacije i na taj način omogućuju redukciju srebra. Jedna od reakcija koja se može prihvatiti kao donor elektrona je i oksidacija fenolne grupe:





Naravno, moguće su i mnoge druge slične reakcije oksidacije drugih funkcionalnih grupa

Razlaganjem XP C 1s spektra, u kiseljoj sredini anodno polarizovanog i potom u trajanju od 5 minuta srebrom modifikovanog uzorka SK, Slika 4. 48., može se ustanoviti da se broj svih funkcionalnih grupa značajno smanjio u odnosu na istovetni uzorak pre modifikacije. Odnos  $C_{ox}/C_{gr}$  iznosi samo 0.38, što je znatno manje nego kod istog uzorka pre modifikacije (0.71), pa čak i nešto manje od poliranog uzorka (0.39). Pri tome je udeo funkcionalnih grupa sledeći: fenolne 15.8 %, karbonilne 8.7 % i karboksilne 4.3 %, dok je udeo grafitnog ugljenika 71.1 %. Očigledno je da se srebro deponovalo upravo na mestima funkcionalnih grupa, kao aktivnim mestima, i da ih je prekrilo, te ih nije moguće detektovati na XP spektrima. Nažalost zbog ovoga nije moguće ustanoviti da li se tokom modifikacije smanjio broj funkcionalnih grupa nižeg oksidnog stanja, a povećao broj onih višeg oksidnog stanja, što bi se moglo očekivati s obzirom na pretpostavljeno učešće funkcionalnih grupa u procesu redukcije srebra.



Slika 4.48. Razloženi XP C 1s spektar površine modifikovanog uzorka staklastog karbona.

Ukoliko se u kiselini anodno polarizovani uzorak staklastog karbona (koji na površini sadrži najveći broj funkcionalnih grupa) podvrgne procesu modifikacije u dužem periodu, do tri meseca, količina deponovanog srebra je tolika da se samo oksidacijom polarizacijom

formiranih funkcionalnih grupa ona ne može objasniti. Nakon ovako duge modifikacije na površini staklastog karbona se formira "čaura" metalnog srebra, pri čemu se značajnija količina srebra izdeponuje i u podpovršinskim slojevima staklastog karbona. Spoljna površina ovakve "čaura" se sastoji od čistog srebra. Skidanjem "čaura" sa elektrode, skida se sloj sa površine staklastog karbona koji se sastoji od smeše metalnog srebra i staklastog karbona. Debljina skinute "čaura" iznosi oko 0.1 mm. Površina elektrode koja nakon toga preostaje takođe sadrži, doduše izuzetno malu količinu srebra (AE spektroskopija detektuje samo tragove srebra).

Očigledno je, da se ovakav efekat ne bi mogao postići kada bi jedini donor elektrona bile funkcionalne grupe formirane aktivacijom površine staklastog karbona. Može se pretpostaviti, da je još jedan donor elektrona veliki broj defekata u strukturi mase staklastog karbona, odnosno određeni broj slobodnih elektrona u njoj. Na osnovu literaturnih podataka<sup>26-28</sup> može se zaključiti da je struktura staklastog karbona sastavljena od međusobno neuređenih, manjih ili većih domena uređene grafitne strukture, što za posledicu ima veliki broj defekata u njoj. S obzirom na to i činjenicu da tokom oksidacije površine dolazi do deformisanja grafitne strukture uređenih domena i prodora elektrolita između grafitnih slojeva, te formiranja grafit oksidnog sloja (što potvrđuje povećan sadržaj kiseonika i u podpovršinskim slojevima anodno polarisanog staklastog karbona, registrovan AE spektroskopijom) može se pretpostaviti postojenje funkcionalnih grupa i u podpovršinskim slojevima staklastog karbona. Ovo se može nazvati i formiranjem dubinskih aktivnih centara za proces modifikacije i zajedno sa defektima strukture predstavlja dubinski izvor elektrona za redukciju jona srebra, čime se može objasniti prisustvo srebra i u bliskim podpovršinskim slojevima modifikovanog staklastog karbona.

Treći mogući izvor elektrona je odigravanje redoks reakcija na samoj površini staklastog karbona, pri čemu je jedna reakcija redukcija

---

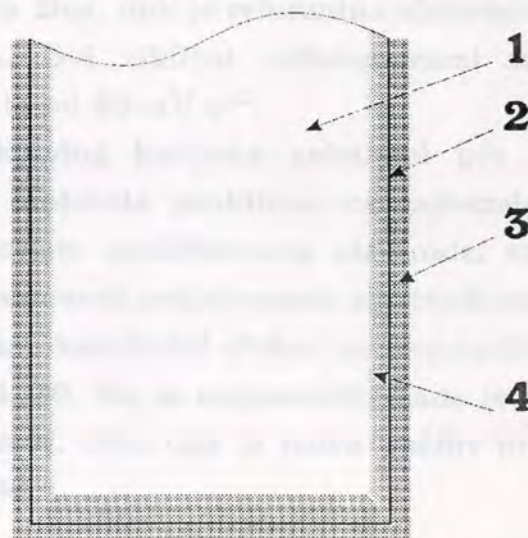
\* Na to ukazuju i rezultati ispitivanja površine XP spektroskopijom i IR ispitivanja čestica staklastog karbona koje su se odljusali sa površine tokom anodne polarizacije. Prema tim rezultatima, čestice pale sa površine nastale su destrukcijom grafitne strukture, jer IR-om nisu registrovane aromatske čestice, već uglavnom alifatični fragment sa malim brojem C atoma (Na to ukazuje već sama činjenica da je bilo moguće snimiti IR spektre jer je za ovu vrstu spektroskopije grafitna struktura neprozirna. Ipak, na prisustvo određene količine čestica grafitu upućuje relativno visoko zatamnjenje IR spektara, koje je preko 75%). S obzirom da su na površini anodno polarisanog staklastog karbona (sa koje su otpale čestice ispitivane IR-om) registrovane takođe, pored osnovne grafitne strukture, samo alifatične funkcionalne grupe, očigledno je da je pretpostavka o tome kako dolazi do destrukcije površine tokom polarizacije tačna, što indirektno potvrđuje i u literaturi navođenu strukturu samog staklastog karbona.

jona srebra a druga oksidacija molekula vode uz proces izdvajanja kiseonika. O mogućem mehanizmu ove reakcije je teško moguće nešto više reći, ali je eksperimentalno pokazano da tokom duge modifikacije (oko mesec dana), dolazi do blagog povećanja pH vrednosti rastvora  $\text{AgNO}_3$ .

Ukoliko se sve ovo prihvati kao tačno, tada se formiranje "čaure" srebra pri dujoj modifikaciji može objasniti na sledeći način:

Neposredno nakon potapanja staklastog karbonsa redukcija srebra se odigrava uz učešće sva tri donora elektrona: površinskog (funkcionalne grupe), dubinskog (defekti u strukturi i podpovršinske funkcionalne grupe) i spoljnog (oksidacija molekula vode), pri čemu su aktivni centri za početak reakcije funkcionalne grupe, odnosno defekti na površini. Joni srebra su u stanju da difuzijom prodiru i u podpovršinske slojeve staklastog karbonsa i da se tamo redukuju i deponuju. Vremenom, usled deponovanja srebra, dolazi do zatvaranja prostora kroz koje je moguća difuzija jona srebra, ili se iscrpe svi mogući i dostupni donori elektrona u masi i/ili na površini staklastog karbonsa, kada se proces "dubinskog" deponovanja srebra zaustavlja, a jedino je još moguć i nastavlja se proces deponovanja na površini uz učešće spoljnih donora elektrona. Postoji mogućnost da elektroni za redukciju, s obzirom da deponovano srebro predstavlja idealni provodnik, na površinu i dalje dospevaju iz mase staklastog karbonsa, a da se redukcija srebra dalje vrši samo na površini.

Na Slici 4. 49. prikazan je šematski model izgleda poprečnog preseka elektrode od staklastog karbonsa nakon duge (tri meseca) modifikacije.



Slika 4.49. Šematski prikaz modifikovane elektrode od staklastog karbonsa: 1. masa elektrode; 2. srebro deponovano u podpovršinskim slojevima; 3. površina elektrode pre modifikacije; 4. srebro deponovano na površini elektrode.

S obzirom da ovakva, spontana, redukcija srebra iz rastvora srebro nitrata nije registrovana na drugim materijalima (zidovi posude ili uopšte iz rastvora  $\text{AgNO}_3$ ) očigledno je da staklasti karbon na neki način katališe, ili čak omogućava ovaj proces, menjajući ili utičući na energetska stanja učesnika u reakciji. U svakom slučaju razjašnjenje mehanizma reakcije modifikacije ni u kom slučaju nije okončano i ova istraživanja predstavljaju prvi pokušaj da se on ustanovi.

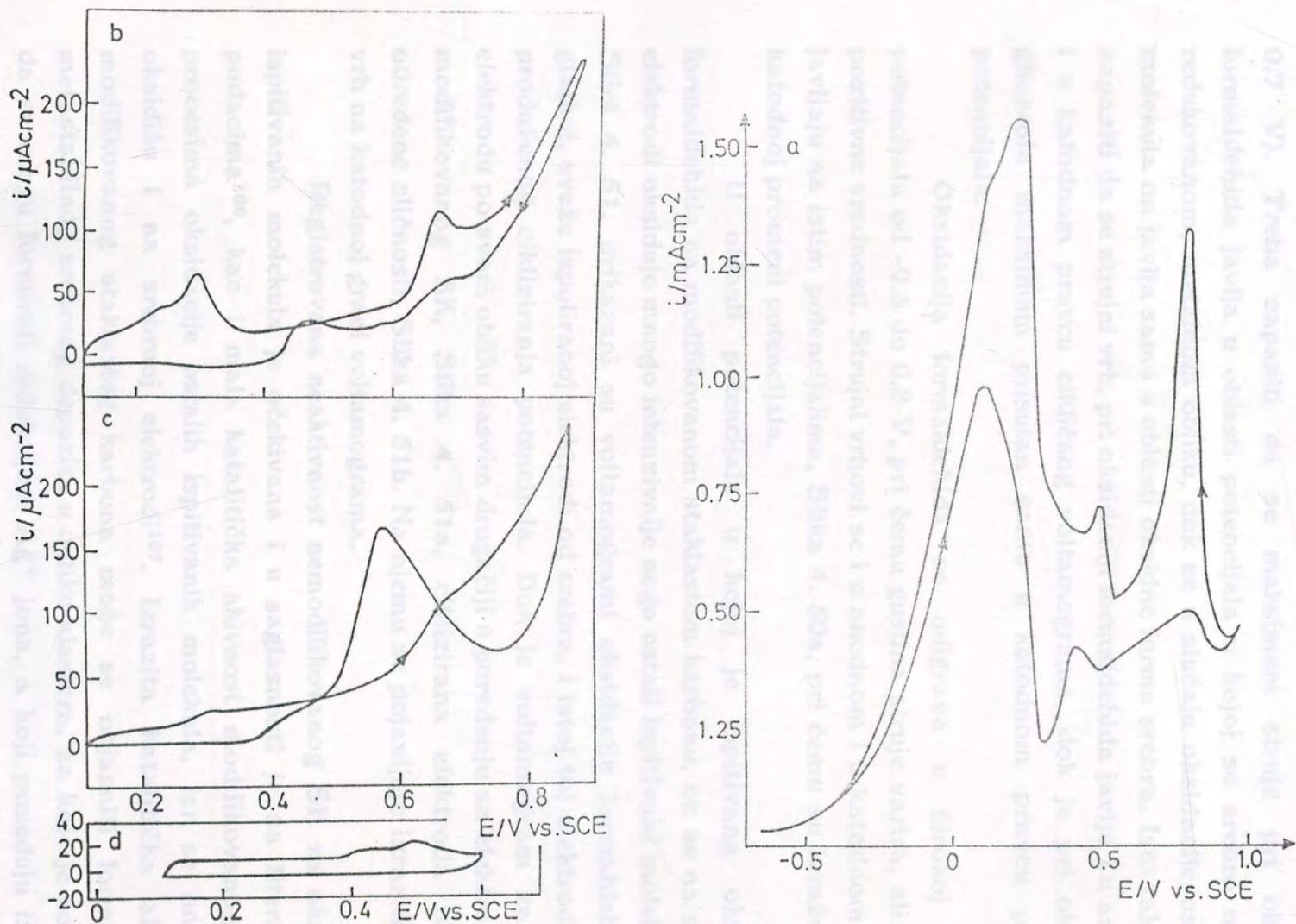
### 4. 3. MOGUĆNOSTI PRIMENE MODIFIKOVANOG STAKLASTOG KARBONA

#### 4. 3. 1. Elektrohemijska oksidacija malih organskih molekula na modifikovanim elektrodama od staklastog karbona

Oksidacija malih organskih molekula, kao što su  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ , ili  $\text{CH}_2\text{O}$ , često je predmet interesovanja elektrohemičara, u prvom redu zbog mogućnosti njihove primene u gorivim spregovima. Oksidacija ovih molekula istraživana je na velikom broju elektrodnih materijala<sup>98-104</sup>. S druge strane staklasti karbon, na odgovarajući način aktiviran može biti upotrebljen kao katalizator<sup>52,105</sup>, ili supstrat za druge katalizatore<sup>59</sup>. Zbog toga se, tokom istraživanja fenomena modifikacije staklastog karbona srebrom, rodila ideja o mogućnosti primene ovog materijala kao katalitički aktivnog za oksidaciju malih organskih molekula.

Tokom ispitivanja korišćene su modifikovane elektrode od staklastog karbona G-tipa, pri čemu je modifikacija vršena između 5 i 30 minuta. Anodna oksidacija formaldehida, mravlje kiseline, glicerola i metanola je vršena iz rastvora čija se koncentracija kretala između 0.1 i 1.0 M organika. Osnovni elektrolit bio je rastvor 0.1 M NaOH, kao kontra elektroda korišćena je platinska žica, dok je referentna elektroda bila zasićena kalomelova elektroda. Svi ciklični voltamogrami su snimljeni pri brzini promene potencijala od  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Ciklični voltamogrami staklastog karbona snimljeni pre i nakon dodatka pojedinih organskih molekula praktično ne pokazuju nikakve promene. Ukoliko se pak koriste modifikovane elektrode, sa količinom deponovanog srebra koja odgovara pokrivenosti elektrode od oko  $10^{-1}$  monoslojeva, uočava se njihov katalitički efekat na oksidaciju prisutnih organskih molekula, Slika 4. 50. On je najizrazitiji kada je u pitanju oksidacija formaldehida, Slika 4. 50a, dok je jedva uočljiv pri oksidaciji mravlje kiseline, Slika 4. 50d.



Slika 4. 50. Ciklični voltamogrami modifikovanih elektroda od staklastog karbonsa u 0.1 M NaOH uz dodatak 0.1 M: a) formaldehida; b) glicerola; c) metanola i d) mravlje kiseline.

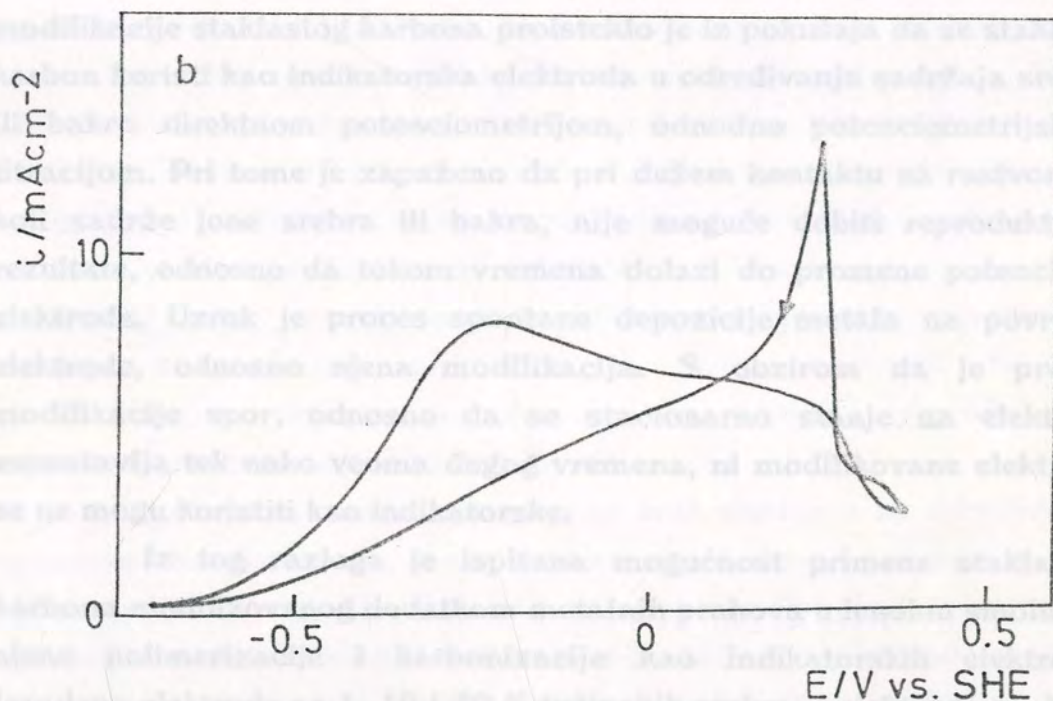
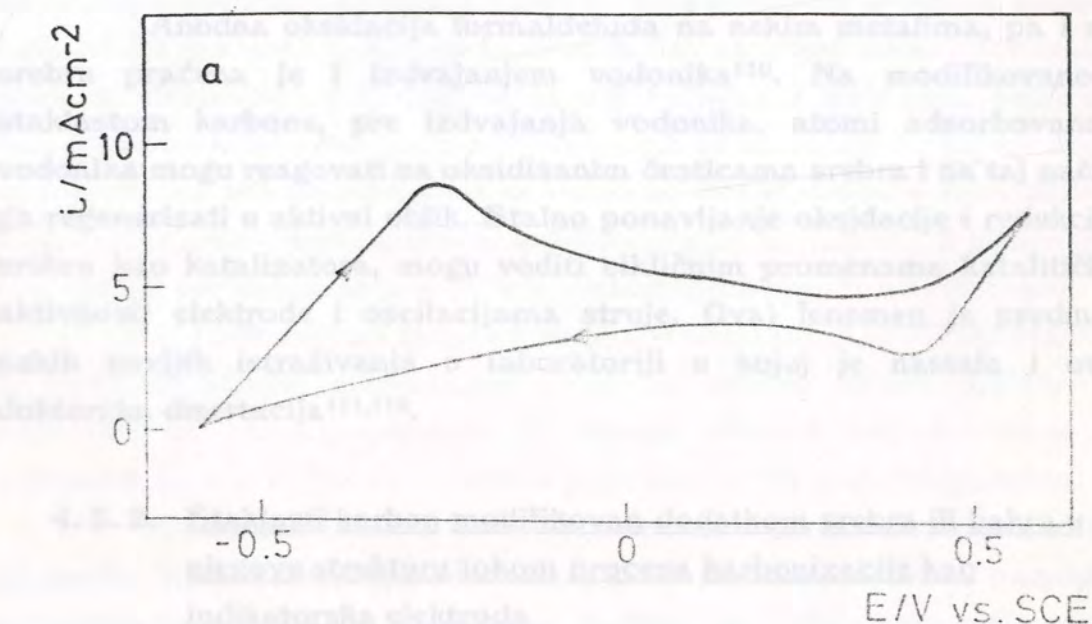
Oksidacija formaldehida se odigrava velikom brzinom (strujni vrh od  $1.5 \text{ mA cm}^{-1}$ ) i u oblasti negativnijeg potencijala ( $\approx 0.0 \text{ V}$ ) u poređenju sa oksidacijom ostala tri molekula (strujni vrh je u slučaju glicerola i metanola oko  $0.15 \text{ mA cm}^{-1}$ , na potencijalima od oko  $0.5 - 0.7 \text{ V}$ ). Treba zapaziti da se maksimum struje pri oksidaciji formaldehida javlja u oblasti potencijala u kojoj se srebro nalazi u redukovanom, metalnom obliku, dok se u slučaju oksidacije ostala tri molekula on javlja samo u oblasti oksidne forme srebra. Isto tako treba zapaziti da se strujni vrh, pri oksidaciji formaldehida javlja i u anodnom i u katodnom pravcu cikličnog voltamograma, dok je pri oksidaciji glicerola maksimum prisutan samo u katodnom pravcu promene potencijala.

Oksidacija formaldehida se odigrava u širokoj oblasti potencijala od  $-0.5$  do  $0.8 \text{ V}$ , pri čemu gustina struje varira, ali je uvek pozitivne vrednosti. Strujni vrhovi se i u anodnom i u katodnom pravcu javljaju na istim potencijalima, Slika 4. 50a, pri čemu su izraženiji pri katodnoj promeni potencijala.

U oblasti potencijala u kojoj je ispitivana oksidacija formaldehida na modifikovanom staklastom karbonu, on se na srebrnoj elektrodi oksiduje mnogo intenzivnije nego ostali ispitivani molekuli. Na Slici 4. 51. prikazani su voltamogrami oksidacije formaldehida na glatkoj, sveže ispoliranoj elektrodi od srebra, i istoj toj elektrodi nakon produženog cikliziranja potencijala. Dok je voltamogram za glatku elektrodu po svom obliku sasvim drugačiji u poređenju sa elektrodom od modifikovanog SK, Slika 4. 51a, ciklizirana elektroda pokazuje određene sličnosti, Slika 4. 51b. Na njemu se pojavljuje izraziti strujni vrh na katodnoj grani voltamograma.

Registrovana neaktivnost nemodifikovanog SK za oksidaciju ispitivanih molekula je očekivana i u saglasnosti je sa literaturnim podacima<sup>106</sup>, kao i mala katalitička aktivnost modifikovanog SK u procesima oksidacije ostalih ispitivanih molekula, jer se oni teško oksidišu i na srebrnoj elektrodi<sup>107</sup>. Izrazita katalitička aktivnost modifikovanog staklastog karbonsa može se objasniti formiranjem metastabilnog srebrnog depozita u obliku klastera, za koje je pokazano da se mogu formirati redukcijom  $\text{Ag}^+$  jona, a koji poseduju izraženu katalitičku aktivnost<sup>108</sup>. Izgleda da modifikovani staklasti karbon poseduje osobine koje su značajno različite od osobina njegovih komponenata. Interakcija između staklastog karbonsa i srebra je očigledno i dovoljno slaba da srebro zadrži svoje katalitičke osobine, i

dovoljno jaka da obezbedi dovoljnu količinu srebra koje će biti stabilna tokom uzastopnih ciklusa oksidacije i redukcije.



Slika 4.51. Ciklični voltamogrami oksidacije formaldehida na srebrnoj elektrodi u 0.1 M NaOH, brzina promene potencijala  $50 \text{ mV s}^{-1}$ : a) glatka, sveža površina; b) hrapava površina, nakon produžene ciklizacije

Specifičnost oksidacije formaldehida na elektrodi od modifikovanog SK predstavlja samoubrzanje anodnog procesa pri visokim anodnim potencijalima<sup>109</sup>, što se ogleda u pojavi anodnih struja

i u katodnoj grani voltamograma, odnosno činjenici da struja nikada nema negativnu vrednost. Ovaj efekat se ne javlja kod elektroda od čistog srebra.

Anodna oksidacija formaldehida na nekim metalima, pa i na srebru praćena je i izdvajanjem vodonika<sup>110</sup>. Na modifikovanom staklastom karbonu, pre izdvajanja vodonika, atomi adsorbovanog vodonika mogu reagovati sa oksidisanim česticama srebra i na taj način ga regenerisati u aktivni oblik. Stalno ponavljanje oksidacije i redukcije srebra kao katalizatora, mogu voditi cikličnim promenama katalitičke aktivnosti elektrode i oscilacijama struje. Ovaj fenomen je predmet nekih novijih istraživanja u laboratoriji u kojoj je nastala i ova doktorska disertacija<sup>111,112</sup>.

#### 4. 3. 2. Staklasti karbon modifikovan dodatkom srebra ili bakra u njegovu strukturu tokom procesa karbonizacije kao indikatorska elektroda

Kao što je već ranije napomenuto, celokupno istraživanje modifikacije staklastog karbona proisteklo je iz pokušaja da se staklasti karbon koristi kao indikatorska elektroda u određivanju sadržaja srebra ili bakra direktnom potenciometrijom, odnosno potenciometrijskom titracijom. Pri tome je zapaženo da pri dužem kontaktu sa rastvorima koji sadrže jone srebra ili bakra, nije moguće dobiti reproduktivne rezultate, odnosno da tokom vremena dolazi do promene potencijala elektrode. Uzrok je proces spontane depozicije metala na površinu elektrode, odnosno njena modifikacija. S obzirom da je proces modifikacije spor, odnosno da se stacionarno stanje na elektrodi uspostavlja tek nako veoma dugog vremena, ni modifikovane elektrode se ne mogu koristiti kao indikatorske.

Iz tog razloga je ispitana mogućnost primene staklastog karbona modifikovanog dodatkom metalnih prahova u fenolnu smolu pre njene polimerizacije i karbonizacije kao indikatorskih elektroda. Izrađene elektrode sa 1, 10 i 20 % težinskih srebra, i elektroda sa 10 % težinskih bakra, odnosno CuS. S obzirom da su njihove osobine i mogućnosti njihove primene kao indikatorske elektrode bili predmet drugih detaljnih istraživanja<sup>113-116</sup> na ovom mestu će biti prikazan samo pregled najznačajnijih rezultata.



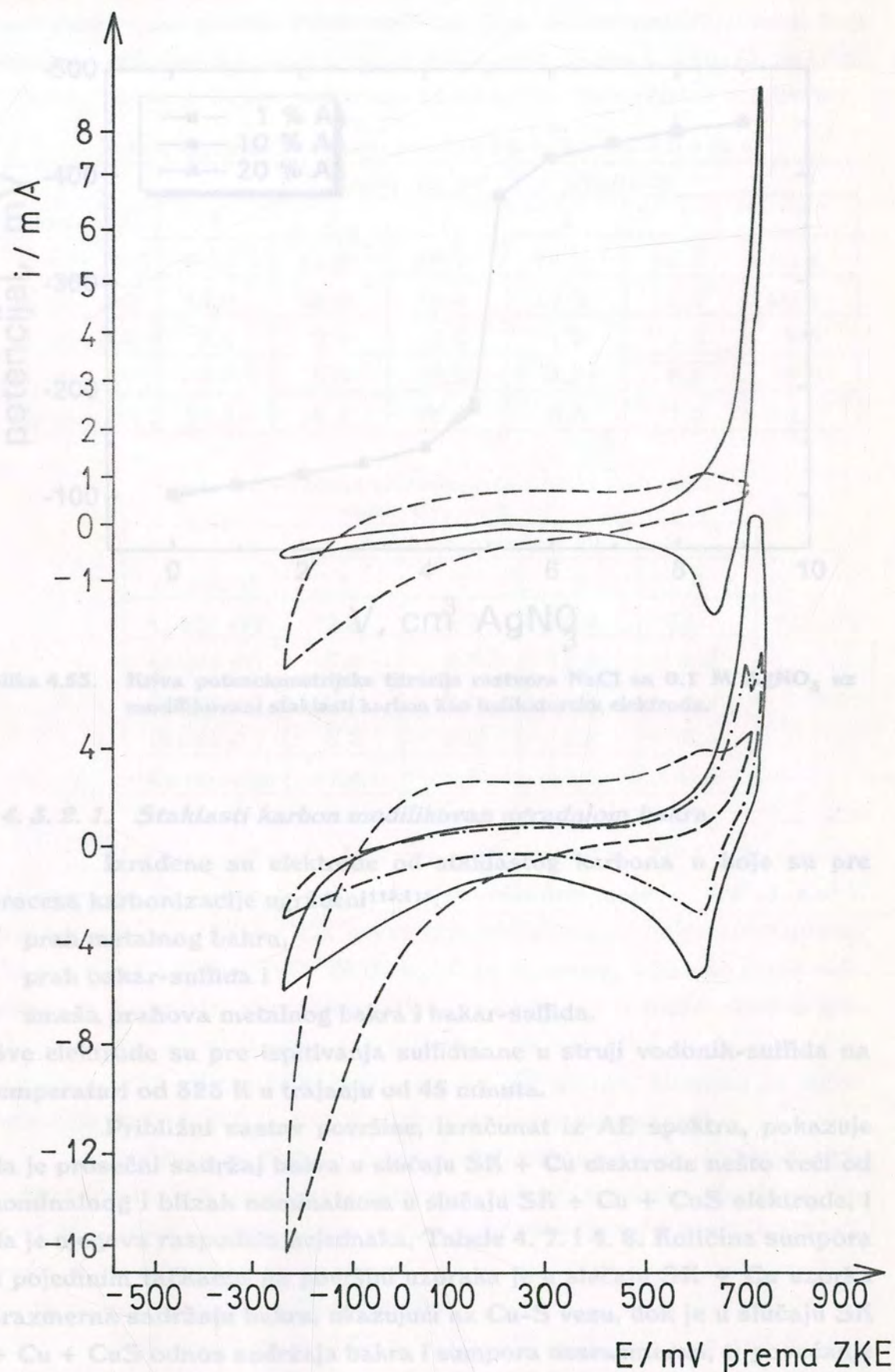
#### 4. 2. 2. 1. *Staklasti karbon modifikovan ugradnjom srebra*

Ciklični voltamogrami elektroda od staklastog karbonsa sa ugrađenim srebrom, snimljeni u 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pri brzini promene potencijala od  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , prikazani na Slici 4. 52. poređeni su sa voltamogramima elektroda od čistog staklastog karbonsa i srebrnom elektrodom. Kao i u slučaju elektroda modifikovanih potapanjem u rastvor srebrno nitrata, na voltamogramima se jasno uočavaju strujni vrhovi depozicije i rastvaranje srebra. Što je količina srebra ugrađenog u elektrodu veća, izgled voltamograma je sličniji voltamogramu srebrne elektrode.

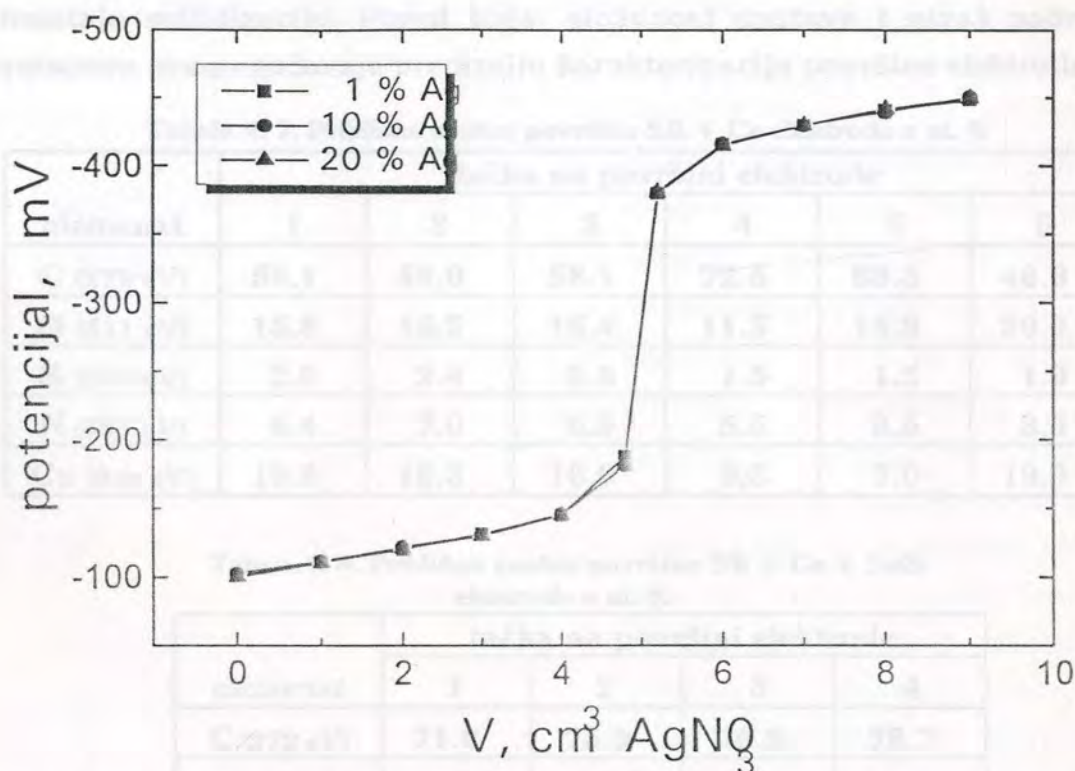
AE i XP spektri ovih elektroda pokazuju da je približni sastav na površini blizak nominalnom i da se srebro zaista nalazi u elementarnom stanju, odnosno da tokom procesa polimerizacije i karbonizacije nije došlo do hemijskih promena praha metalnog srebra.

Mogućnost primene ove elektrode kao indikatorske ispitana je taložnom potenciometrijskom titracijom rastvora NaCl poznate koncentracije sa 0.1 M rastvorom  $\text{AgNO}_3$ , uz ZKE kao referentnu elektrodu. Pokazano je da se elektroda od staklastog karbonsa sa ugrađenim srebrom, bez obzira na količinu srebra koju sadrži, može uspešno koristiti i zameniti srebrnu elektrodu u ovoj vrsti merenja, Slika 4. 53. Sulfidisanje elektrode u struji vodonik-sulfida, pri temperaturi od 323 K u trajanju od 45 minuta ne utiče na njihove osobine pri njihovom korišćenju u taložnim potenciometrijskim titracijama. Međutim, pokazano je da sve ispitivane elektrode, bez obzira na to da li su sulfidisane, gube reproduktivna i indikatorska svojstva ukoliko se smanjuje koncentracija elektrolita sa kojim se vrši taložna potenciometrijska titracija, tako da je njihova primena ograničena na rastvore koncentrovane od 0.001 M.

Ispitana je i mogućnost primene istih elektroda za određivanje nepoznate koncentracije jona primenom direktne potenciometrije (metodom baždarnog dijagrama) na primeru određivanja koncentracije jona srebra u rastvoru  $\text{AgNO}_3$ . Utvrđeno je da je ove elektrode moguće koristiti samo u slučaju visokog sadržaja srebra, bez obzira da li je naknadno izvršena sulfidizacija. Međutim, pošto se uspostavljanje elektrodnog potencijala odigrava veoma sporo, ove elektrode se ne mogu smatrati jon selektivnim.



**Slika 4.52.** Ciklični voltamogrami poliranog SK (—) i srebrne žice (---) - gore i SK modifikovanog ugrdanjem: 1% (- - -), 10% (- · - · -) i 20% (—) praha metalnog srebra u njegovu strukturu tokom karbonizacije - dole (0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 50 mV s<sup>-1</sup>).



Slika 4.53. Kriva potenciometrijske titracije rastvora NaCl sa 0.1 M AgNO<sub>3</sub> uz modificirani staklasti karbon kao indikatorsku elektrodu.

#### 4.3.2.1. Staklasti karbon modificovan ugradnjom bakra

Izrađene su elektrode od staklastog karbonsa u koje su pre procesa karbonizacije ugrađeni<sup>113,115</sup>:

- prah metalnog bakra,
- prah bakar-sulfida i
- smeša prahova metalnog bakra i bakar-sulfida.

Sve elektrode su pre ispitivanja sulfidisane u struji vodonik-sulfida na temperaturi od 323 K u trajanju od 45 minuta.

Približni sastav površine, izračunat iz AE spektra, pokazuje da je prosečni sadržaj bakra u slučaju SK + Cu elektrode nešto veći od nominalnog i blizak nominalnom u slučaju SK + Cu + CuS elektrode, i da je njegova raspodela nejednaka, Tabele 4. 7. i 4. 8. Količina sumpora u pojedinim tačkama na površini uzoraka je u slučaju SK + Cu uzorka srazmerna sadržaju bakra, ukazujući na Cu-S vezu, dok je u slučaju SK + Cu + CuS odnos sadržaja bakra i sumpora nesrazmeran, tj povećanje sadržaja bakra nije praćeno i povećanjem sadržaja sumpora. Očigledno je da kod ovog uzorka tokom procesa karbonizacije dolazi do hemijskih transformacija komponenti unetih u strukturu staklastog karbonsa

(verovatno i razgradnje bakar-sulfida) čime se formiraju produkti koji ometaju sulfidizaciju. Pored toga, složenost sastava i nizak sadržaj sumpora onemogućavaju precizniju karakterizaciju površine elektrode.

Tabela 4. 7. Približan sastav površine SK + Cu elektrode u at. %

element	tačka na površini elektrode					
	1	2	3	4	5	6
C (272 eV)	56.1	58.0	58.1	72.5	68.3	48.6
O (511 eV)	15.8	16.3	16.4	11.3	14.8	20.9
S (152 eV)	2.6	2.4	2.6	1.5	1.5	1.9
N (383 eV)	6.4	7.0	6.9	5.5	8.5	8.5
Cu (9xx eV)	19.9	16.3	16.0	9.3	7.0	19.9

Tabela 4. 8. Približan sastav površine SK + Cu + SuS elektrode u at. %

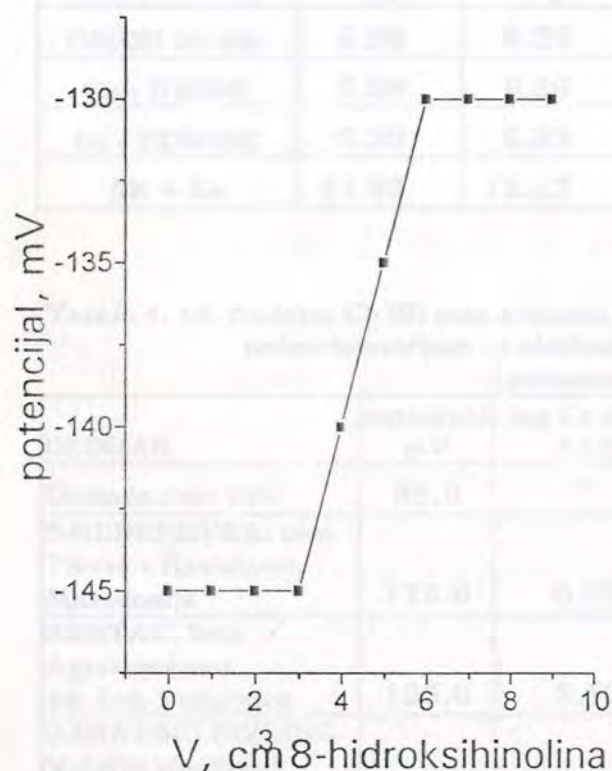
element	tačka na površini elektrode			
	1	2	3	4
C (272 eV)	71.0	73.9	70.9	78.7
O (511 eV)	7.4	9.9	12.9	9.2
S (152 eV)	0.5	2.2	0.8	0.9
N (383 eV)	5.3	2.6	3.8	4.4
Cu (9xx eV)	7.4	9.9	12.9	6.8

U svakom slučaju, kod obe vrste uzoraka, XP Cu 2p spektar ukazuje da je bakar prisutan u dva oksidna stanja,  $\text{Cu}^0$  i  $\text{Cu}^{2+}$ , najverovatnije u obliku CuS, mada nije isključena ni mogućnost prisustva određene količine CuO. Mala količina sumpora, odnosno slabo definisani S 2p spektri nisu omogućili da se precizno definiše oksidno stanje sumpora, ali na osnovu energije veze na kojoj dolazi do S 2p prelaza (oko 161 eV) može se pretpostaviti  $\text{S}^{2-}$  stanje, odnosno sa sigurnošću se može tvrditi da nije u pitanju elementarni sumpor.

Početna ispitivanja mogućnosti primene ovih elektroda kao indikatorskih, na primeru potenciometrijske titracije  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  sa 0.01 M rastvorom EDTA, pokazala su da SK+CuS i SK+Cu+CuS nemaju zadovoljavajuće karakteristike pa su sva dalja ispitivanja izvršena korišćenjem samo SK + Cu elektrode.

Pokazno je da se ovakva elektroda može uspešno primenjivati pri kompleksometrijskim titracijama jona bakra(II) sa različitim titrantima, kao što su EDTA, 8-hidroksihinolin ili etilen-diamin, Slika 4. 54. pri tome je ustanovljeno da se najbolji rezultati i najbolja

reproduktivnost postižu kada se kao titrant koristi EDTA. Tada titraciona kriva ima najpravilniji oblik, a skok potencijala u završnoj tački titracije je najveći.



Slika 4.54. Kriva kompleksometrijske titracije jona bakra 8-hidroksihinolinom uz bakrom modifikovanu SK elektrodu kao indikatorsku

SK + Cu modifikovane elektrode kao indikatorske, odnosno da se pri merenjima javlja značajnija greška.

Poređenjem rezultata potenciometrijske titracije uz pomoć modifikovane elektrode sa komercijalnim jon-selektivnim elektrodama ustanovljeno je da ne postoje značajnija odstupanja dobijenih rezultata. U Tabeli 4. 9. prikazani su rezultati statističke obrade rezultata potenciometrijske titracije uz korišćenje modifikovane i komercijalnih jon-selektivnih elektroda.

Određivanje potencijala ovih elektroda u funkciji koncentracije Cu(II) jona je pokazalo da samo ORION 94-29a komercijalna jon-selektivna elektroda ima Nernstovsku ( $30.0 \text{ mV pCu}^{-1}$ ), dok sve ostale elektrode imaju sub-Nernstovsku zavisnost: Cu DWISE -  $26.0 \text{ mV pCu}^{-1}$ ; Cu EDWISE -  $28.0 \text{ mV pCu}^{-1}$  i SK + Cu -  $28.7 \text{ mV pCu}^{-1}$ . Ovakve osobine upućuju na mogućnost primene SK +Cu modifikovane elektrode u direktnim potenciometrijskim merenjima.

Ispitan je i uticaj različitih medijuma u kojim je elektroda čuvana, na njene osobine. Pokazano je da je elektrodu najbolje čuvati na vazduhu kada su rezultati potpuno reproduktivni. Za razliku od toga, čuvanjem u vodi dolazi do smanjenja skoka potencijala u završnoj tački titracije, ali bez značajnijih uticaja na rezultate titracije. Ukoliko se elektroda čuva u rastvoru EDTA, ili  $0.01 \text{ M Cu(NO}_3)_2$ , rezultati potenciometrijske titracije gube reproduktivnost, odnosno javlja se sve veća greška merenja.

Utvrđeno je da pri potenciometrijskim titracijama prisustvo  $\text{Fe}^{3+}$  ometa primenu

Tabela 4. 9. rezultati potenciometrijske titracije rastvora Cu (II) jona sa EDTA<sub>2</sub>Na korišćenjem bakar selektivnih elektroda

ELEKTRODA	uzeto Cu mg	nađeno Cu mg	broj merenja	devijacija		relat. greška sred. vredn.
				stand.	sred.	
ORION 94-25a	6.29	6.35	10	0.086	0.027	0.96
Cu - DWISE	6.29	6.86	10	0.100	0.032	1.05
Cu - EDWISE	6.29	6.89	10	0.133	0.042	1.39
SK + Cu	11.83	12.17	8	0.287	0.151	0.14

Tabela 4. 10. Sadržaj Cu (II) jona u vinima različitih proizvođača određen direktnom potenciometrijom uz elektrodni sistem SK + Cu / ZKE i primenom AAS

UZORAK	potencijal mV	mg Cu dm <sup>-3</sup> AAS	mg Fe dm <sup>-3</sup> AAS	mg Cu dm <sup>-3</sup> dir. potenciometrija
Domaće crno vino	95.0	*	3.70	*
SMEDEREVKA, belo Tikveš - Kavadarci, Makedonija	115.0	0.32	4.10	0.41
KRSTAČ, belo Agrokombinat 13. Juli, Podgorica	125.0	2.50	4.80	2.80
BANATSKI RIZLING Vršački vinogradi, Vršac	127.5	3.40	5.20	4.30

Mogućnost primene SK + Cu modifikovane elektrode u realnim sistemima je ispitana na primeru direktnog potenciometrijskog određivanja sadržaja Cu (II) jona u vinima različitih proizvođača. Tačnost dobijenih podataka proveravana je uporednim određivanjem sadržaja Cu (II) jona atomskom apsorpcionom spektrometrijom. Rezultati su prikazani u Tabeli 4. 10. Kako se iz tabele vidi, i pored značajnijeg prisustva gvožđa, ne postoje značajnija odstupanja dobijenih rezultata, što ukazuje da se ova vrsta modifikovanih elektroda od staklastog karbona može uspešno koristiti kao jon-selektivna elektroda i u realnim sistemima.

## 5. ZAKLJUČCI

1. Elektrohemijska aktivnost staklastog karbona, izražena količinom naelektrisanja u dvojnog sloju, izračunatom iz cikličnih voltamograma, je veća ukoliko je prethodni termički tretman staklastog karbona izvršen na nižoj temperaturi. Uzorci karbonizovani do temperature od 1273 K, K tip, čija je uređenost strukture manja a poroznost veća, pokazuju veću aktivnost od uzoraka karbonizovanih do 2273 K, G tip, uređenijih i manje poroznih.
2. Aktivnost staklastog karbona se elektrohemijskom polarizacijom povećava. Pri tome se anodnom polarizacijom u kiselj sredini aktivnost elektroda povećava i za nekoliko redova veličine, dok se istovetnom polarizacijom u alkalnoj sredini aktivnost povećava najviše nekoliko puta. Katodnom polarizacijom aktivnost elektroda se praktično ne menja, ili se izuzetno malo povećava.
3. Pri anodnoj polarizaciji u sumpornoj kiselini povećanje količine naelektrisanja u dvojnog sloju je izraženije za G nego za K tip staklastog karbona. Pri tome je porast količine naelektrisanja brži ukoliko je potencijal polarizacije viši.
4. Zavisnost količine naelektrisanja dvojnog sloja od brzine promene potencijala pri cikličnoj voltametriji pokazuje da se sem površinskih, tokom anodne polarizacije, oksiduju i bliski podpovršinski slojevi staklastog karbona.

5. Vremenska zavisnost količine naelektrisanja pokazuje da se tokom anodne polarizacije u kiseloj sredini mogu definisati tri oblasti zavisnosti  $Q = f(\tau)$ :
- I Oksidacija svih aktivnih centara na površini staklastog karbonsa - oblast pravolinijske zavisnosti  $Q = f(\tau)$  sa većim nagibom, odnosno oblast brzog porasta količine naelektrisanja sa vremenom polarizacije.
  - II Dalja oksidacija staklastog karbonsa uz stvaranje i rast grafit-oksidnog sloja, uz dalji rast količine naelektrisanja u dvojnog sloju - oblast pravolinijske zavisnosti  $Q = f(\tau)$  sa manjim nagibom, odnosno oblast sporijeg porasta količine naelektrisanja sa vremenom. Tokom ove oblasti dolazi do narušavanja grafitne strukture uređenih domena staklastog karbonsa, kao posledica prodora elektrolita između grafitnih slojeva, njihovog razmicanja (međuslojno rastojanje se povećava i do 0.58 nm u odnosu na 0.335 nm, koliko iznosi za grafit) i destrukcije, što je praćeno odljuspavanjem čestica sa površine. Kako je ovaj proces daleko izraženiji u rastvoru sumporne kiseline nego u drugim ispitanim elektrolitima, presudna uloga u procesu deformacije grafitne strukture i formiranju grafit-oksidnog sloja pripisana je interkalaciji sulfatih jona u međuslojne položaje.
  - III Onog trenutka kada grafit-oksidni sloj u podpovršinskim slojevima staklastog karbonsa naraste toliko da domeni grafitne strukture staklastog karbonsa nisu više u stanju da izdrže deformacije, dolazi do intenzivnog odljuspavanja elektrode, što za posledicu ima naglo smanjenje broja aktivnih centara na površini - oblast naglog pada količine naelektrisanja. Daljom polarizacijom dolazi do sukcesivnog smenjivanja druge i treće oblasti zavisnosti  $Q = f(\tau)$ .
6. Formirani grafit-oksidni sloj na površini staklastog karbonsa sačinjavaju različite funkcionalne grupe. Razlaganjem XP C 1s spektra elektrohemijski polarizovanih uzoraka, mogu se pored grafitnog ugljenika identifikovati fenolna (uključujući i mogućnost prisustva aminske, alkoholne ili etarske), karbonilna (hinonska) i karboksilna (estarska) funkcionalna grupa. Udeo pojedinih funkcionalnih grupa, kao i odnos grafitnog i oksidnog ugljenika



na površini zavisi od sredine u kojoj je polarizacija vršena, kao i od toga da li je u pitanju anodna ili katodna polarizacija.

7. Jednostavnim potapanjem staklastog karbona u rastvor koji sadrži jone srebra ili bakra dolazi do njegove modifikacije, taloženjem srebra, odnosno bakra na površini uzoraka. Cikličnom voltametrijom, AE i XP spektroskopijom i skanirajućom tunelskom mikroskopijom utvrđeno je da tokom modifikacije dolazi do spontane redukcije metala, tj. da su na površini modifikovanog staklastog karbona prisutni u elementarnom, metalnom obliku.
8. Prethodnim mehaničkim tretiranjem površine brusnim papirima i/ili elektrohemijском aktivacijom staklastog karbona proces modifikacije se intenzivira i ubrzava. On je najintenzivniji i najbrži ukoliko se staklasti karbon prethodno anodno polarizuje u kiseloj sredini.
9. Količina srebra deponovanog tokom modifikacije zavisi od koncentracije metalnih jona u rastvoru, trajanja modifikacije i tipa staklastog karbona koji se modifikuje. Prisustvo ili odsustvo kiseonika u rastvoru ne utiče na proces modifikacije.
10. Na primeru modifikacije srebrom, pokazano je da su površinske funkcionalne grupe aktivni centri na kojima dolazi do redukcije jona srebra.
11. Prema predloženom mehanizmu modifikacije donori elektrona za reakciju redukcije srebra su: **površinski** - funkcionalne grupe formirane na površini i u bliskim podpovršinskim slojevima; **unutrašnji** - slobodni elektroni kao posledica defekata strukture staklastog karbona i/ili **spoljni** - simultana oksidacija vode na površini.
12. Staklasti karbon modifikovan srebrom pokazuje izuzetne elektrokatalitičke osobine u procesima elektrooksidacije nekih malih organskih molekula.

- 13. Srebrom ili bakrom modifikovan staklasti karbon se može kao indikatorska elektroda uspešno koristiti u različitim potenciometrijskim titracijama, i u direktnoj potenciometriji pri elektroanalitičkim analizama.**

## 5. LITERATURA

1. S. Yamada, H. Sato, *Nippon*, 183 (1962) 331.
2. H. E. Zittel, F. J. Miller, *Anal. Chem.*, 37 (1965) 200.
3. *Soviet Patent*, 805531 (1962).
4. *Soviet Patent*, 956432 (1961).
5. *Soviet Patent*, 940347 (1961).
6. G. H. Jonides, K. Kawamura, *Polymeric Carbon-Carbon Fibre, Glass and Char*, Cambridge University Press, Cambridge, U.K., (1976).
7. S. Yamada, *Electrode Materials and Parts*, 2 (1963) 38.
8. Z. Lasković, *Doktorska disertacija*, INP, Institut za Nuklearnu Kemiju, Beograd, 1963.
9. Y. Yamashita, K. Ouchi, *Carbon*, 20 (1982) 20.
10. D. Lays, C. W. Wilkins, M. Robbins, A. M. Lyons, R. P. Jones, *Carbon*, 21 (1983) 111.
11. H. Shima, B. S. Aggarwal, M. Malik, O. P. Bahl, *J. Mater. Sci.* 19 (1984) 1923.
12. H. Shima, B. S. Aggarwal, G. Mehta, O. P. Bahl, *International Conference on Carbon - Carbon IV, Extended Abstracts*, p. 404, Barcelona, (1984).
13. S. Sato, H. H. Bragg, *Carbon*, 19 (1981) 289.
14. D. E. Fochler, M. F. Boschee, *Carbon*, 21 (1983) 425.
15. C. Morana, M. A. D. Low, *Carbon*, 21 (1983) 367.
16. K. Ouchi, *Carbon*, 4 (1966) 194.
17. M. M. Tang, R. Bacon, *Carbon*, 19 (1981) 211.
18. M. Yiler, A. Okubo, A. Goshima, *Carbon*, 17 (1979) 77.
19. A. W. Hull, *Fib. Tex. J.*, 10 (1917) 691.
20. A. Herges, In *Les Carbons*, Vol. 1, p. 211, Masson, Paris, (1965).
21. International Commission on Characterization and Nomenclature of Carbon and Graphite, *Carbon*, 13 (1975) 244.
22. H. Marsh, P. L. Walker, Jr., In *Chemistry and Physics of Carbon*, (Ed. by P. L. Walker, Jr. and P. A. Thrower), Vol. 15, pp. 273-288, Marcel Dekker, NY, (1978).
23. D. E. Fochler, In *Chemistry and Physics of Carbon*, (Ed. by P. L. Walker, Jr.), Vol. 7, pp. 195, Marcel Dekker, NY, (1971).
24. W. S. Rothwell, *J. Appl. Phys.*, 39 (1966) 1840.
25. M. L. Huggin, G. M. Jenkins, *Proc. Roy. Soc. London*, A 587 (1952) 601.
26. H. Sato, A. Maruyama, M. Chari, F. Otago, *Carbon*, 22 (1984) 373.
27. E. L. McCrosy, In *Electroanalytical Chemistry, A Series of Advances*, Vol. 17, Ed. A. J. Bard, Marcel Dekker, Inc., New York, (1983).
28. M. Lasković, A. Popović, Z. Lasković, *Rapid Comm. Mass Spectrometry*, 4 (1990) 515.
29. W. E. Van der Linden, J. W. Dinkov, *Anal. Chem.*, 47, 119 (1975) 1.
30. G. H. Jonides, *Ch. Phys. Phys. Lett.*, 1 (1968) 171.

## 6. LITERATURA

1. S. Yamada, H. Sato, *Nature*, **193** (1962) 261.
2. H. E. Zittel, F. J. Miller, *Anal. Chem.*, **37** (1963) 200.
3. British Patent, 889531 (1962).
4. British Patent, 956452 (1961).
5. British Patent, 860342 (1961).
6. G. M. Jenkins, K. Kawamura, *Polymeric Carbon-Carbon Fibre, Glass and Char*, Cambridge University Press, Cambridge, U.K., (1976)
7. S. Yamada, *Electronic Materials and Parts*, **2** (1963) 98.
8. Z. Laušević, *Doktorska disertacija*, PMF, Institut za fizičku hemiju, Beograd, (1985).
9. Y. Yamashita, K. Ouchi, *Carbon*, **20** (1982) 20.
10. R. Lum, C. W. Wilkins, M. Robbins, A. M. Lyons, R. P. Jones, *Carbon*, **21** (1983) 111.
11. G. Bhatia, R. K. Aggarwal, M. Malik, O. P. Bahl, *J. Mater. Sci.*, **19** (1984) 1022.
12. M. Malik, R. K. Aggarwal, G. Bhatia, O. P. Bahl, *International Conference on Carbon - Carbon 84*, Extended Abstract, p. 454, Bordeaux, (1984).
13. S. Bose, R. H. Bragg, *Carbon*, **19** (1981) 289.
14. D. B. Fischbach, M. E. Rorabaugh, *Carbon*, **21** (1983) 429.
15. C. Morterra, M. J. D. Low, *Carbon*, **23** (1985) 301.
16. K. Ouchi, *Carbon*, **4** (1966) 59.
17. M. M. Tang, R. Bacon, *Carbon*, **5** (1964) 211.
18. M. Villey, A. Oberlin, A. Combaz, *Carbon*, **17** (1979) 77.
19. A. W. Hull, *Phys. Rev.*, **10** (1917) 661.
20. A. Herpin, In *Les Carbones*, Vol. 1, p. 211, Masson, Paris, (1965).
21. International Cooperation on Characterization and Nomenclature of Carbon and Graphite, *Carbon*, **13** (1975) 254.
22. H. Marsh, P. L. Walker, Jr., In *Chemistry and Physics of Carbon*, (Ed. by P. L. Walker, Jr. and P. A. Thrower), Vol. 15, pp 229-286, Marcel Dekker, NY, (1979).
23. D. B. Fischbah, In *Chemistry and Physics of Carbon*, (Ed. by P. L. Walker, Jr.), Vol. 7, pp 106, Marcel Dekker, NY, (1971).
24. W. S. Rothwell, *J. Appl. Phys.*, **39** (1968) 1840.
25. M. K. Halpin, G. M. Jenkins, *Proc. Roy. Soc. London*, **A 327** (1969) 501.
26. P. Laspade, A. Marchand, M. Couzi, F. Cruege, *Carbon*, **22** (1984) 375.
27. R. L. McCreery, In *Electroanalytical Chemistry, A Series of Advance*, Vol. 17, Ed. A. J. Bard, Marcel Dekker, Inc., New York, (1990).
28. M. Laušević, A. Popović, Z. Laušević, *Rapid Comm. Mass Spectrometry*, **4** (1990) 515.
29. W. E. Van der Linden, J. W. Dieker, *Anal. Chim. Acta*, **119** (1980) 1.
30. G. M. Jenkins, *Clin. Phys. Physiol. Meas.*, **1** (1980) 171.

31. G. M. Jenkins, C. J. Grigson, *J. Biomed. Mat. Res.*, **13** (1979) 371.
32. H. Monien, H. Specker, K. Zinke, *Z. Anal. Chem.*, **30** (1971) 249.
33. G. N. Kamau, *Anal. Chim. Acta*, **207** (1988) 1.
34. J. F. Rusling, *Anal. Chem.*, **55** (1983) 1713, 1719.
35. K. J. Stutts, P. M. Kovach, W. G. Kuhr, R. M. Wightman, *Anal. Chem.*, **55** (1983) 177.
36. Y. Nakayama, F. Soeda, A. Ishitani, *Carbon*, **28** (1990) 21.
37. J. Wang, T. Martinez, D. R. Yaniv, L. D. McCormick, *J. Electroanal. Chem.*, **278** (1990) 379.
38. A. Dekanski, V. M. Jovanović, J. Stevanović, N. S. Marinković, *43<sup>rd</sup> ISE Meeting*, Abstracts 2-16, September 1992., Córdoba, Argentina.
39. R. C. Engstrom, V. A. Strasser, *Anal. Chem.*, **56** (1984) 136.
40. G. E. Cabaniss, A. A. Diamentis, W. R. Marphey, R. W. Linton, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **107** (1985) 1845.
41. G. N. Kamau, W. S. Willis, J. F. Rusling, *Anal. Chem.*, **57** (1985) 545.
42. T. D. Fang, I. Hu, T. Kuwana, *Anal. Chem.*, **57** (1985) 2759.
43. K. M. Sundberg, W. H. Smyrl, Lj. Atanasoska, R. Atanasoski, *J. Electroanal. Chem.*, **136** (1989) 434.
44. H. Harker, J. T. Gallagher, A. Parkin, *Carbon*, **4** (1966) 401.
45. H. P. Boehm, E. Diehl, W. Heck, R. Sappok, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **3** (1964) 669.
46. B. R. Puri R. C. Bansel, *Carbon*, **1** (1964) 451.
47. R. E. Panzer, P. J. Elving, *Electrochim. Acta*, **20** (1975) 635.
48. J. F. Evans, T. Kuwana, *Anal. Chem.*, **49** (1977) 1632.
49. D. Rivin, *Ruber Chem. Technol.*, **36** (1963) 729.
50. J. S. Mattsson, H. B. Merck, Jr, *Activated Carbon*, Ed. M. Darkker, New York, (1971).
51. C. W. Miller, D. H. Karwiek, T. Kuwana, *Anal. Chem.*, **53** (1981) 2319.
52. K. M. Sundberg, Lj. Atanasoska, R. Atanasoski, W. H. Smyrl, *J. Electroanal. Chem.*, **220** (1987) 161.
53. T. Tagahaki, A. Ishitani, *Carbon*, **26** (1988) 389.
54. T. Tagahaki, A. Ishitani, *Carbon*, **22** (1984) 43.
55. B. Kazee, D. E. Wiesshaar T. Kuwana, *Anal. Chem.*, **57** (1985) 2736.
56. L. Bijelica, *Doktorska disertacija*, Univerzitet u Novom Sadu, PMF, Novi Sad, (1979).
57. M. Noel, N. Anantharaman, *Surf. Coat. Tehnol.*, **28** (1986) 161.
58. J. Mattush, K. H. Hallmeier, K. Štulík, V. Pacáková, *Electroanalysis*, **1**(1989) 405.
59. V. Jovanović, R. Atanasoski, N. Nikolić, *J. Serb. Chem. Soc.*, **51** (1986) 611.
60. S. Dong, T. Kuwana, *J. Electrochem. Soc.*, **131** (1984) 813.
61. J. Zak, T. Kuwana, *Anal. Chem.*, **53** (1981) 2319.
62. L. Bjelica, Lj. Jovanović, *Electrochim. Acta*, **37** (1992) 371.
63. M. Bowers, B. Yenser, *Anal. Chim. Acta*, **243** (1991) 43.
64. R. C. Engstrom, *Anal. Chem.*, **54** (1982) 2310.
65. R. J. Taylor, A. A. Hamfray, *J. Electroanal. Chem.*, **42** (1973) 347.
66. L. Kepley, A. Bard, *Anal. Chem.*, **60** (1988) 1459.
67. J. Wang, L. Hutchins, *Anal. Chim. Acta*, **167** (1985) 325.
68. T. Nagaoka, T. Sakai, K. Ogura, T. Yoshino, *Anal. Chem.*, **58** (1986) 1953.
69. H. E. Zittel, F. J. Miller, *Anal. Chem.*, **37** (1965) 200.
70. Štulíková, F. Vydra, *J. Electroanal. Chem.*, **38** (1972) 349.

71. A. M. Bond, T. A. O'Donnell, R. J. Taylor, *Anal Chem.*, **46** (1974) 1063.
72. J. Weber, J. Volke, *Electrochim. Acta*, **24** (1979) 113.
73. T. Yao, T. Wasa, S. Musha, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51** (1978) 1235.
74. E. C. Guijarro, P. Yáñez-Sedeño, J. M. P. Carrazón, L. M. P. Díez, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **339** (1991) 193.
75. A. Dodson, V. J. Jennings, *Anal. Chim. Acta*, **75** (1975) 481.
76. J. Doležal, K. Štulík, *J. Electroanal. Chem.*, **13** (1968) 87.
77. V. J. Jennings, A. Dodson, A. Harrison, *Analyst*, **99** (1974) 145.
78. F. Vydra, P. Peták, *J. Electroanal. Chem.*, **24** (1970) 379.
79. P. M. J. Coenegracht, A. Bult, H. J. Matting, *Z. Anal. Chem.*, **284** (1977) 273.
80. V. M. Jovanović, M. S. Jovanović, *Electroanalysis*, **3** (1991) 227.
81. S. M. Stanković, V. M. Jovanović, M. S. Jovanović, *J. Serb. Chem. Soc.*, **55** (1990) 125.
82. W. J. Blaedel, J. Wang, *Anal. Chem.*, **51** (1979) 799.
83. K. Brunt, B. Oosterhuis, D. A. Doornbos, *Anal. Chim. Acta*, **114** (1980) 257.
84. A. Ivaska, W. F. Smyth, *Anal. Chim. Acta*, **114** (1980) 283.
85. A. N. Strohl, D. J. Curran, *Anal. Chem.*, **51** (1979) 251, **52** (1979) 1013.
86. A. Owlia, Z. Wang, J. F. Rusling, *J. Am. Chem. Soc.*, **111** (1989) 5091.
87. D. A. Battray, F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.*, **106** (1984) 59.
88. I. U. Haque, *J. Chem. Soc. Pak.*, **12** (1990) 256.
89. T. J. Cardwell, I. C. Hamilton, M. J. McCormick, R. K. Symons, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **24** (1988) 346.
90. V. M. Jovanović, A. Dekanski, P. Despotov, B. Ž. Nikolić, R. T. Atanasoski, *J. Electroanal. Chem.*, in press.
91. V. M. Jovanović, A. Dekanski, P. Despotov, B. Ž. Nikolić, R. T. Atanasoski, *J. Serb. Chem. Soc.*, **55** (1990) 537.
92. J. O. Besenhard, H. P. Fritz, *Agnew Chem. Int. Ed. Engl.*, **22** (1983) 950.
93. Z. Laušević, S. Marinković, *Carbon*, **24** (1986) 651.
94. C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, In *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy* (edited by G. E. Muilenberg), Perkin-Elmer, Eden Prairie, MN (1979).
95. A. Dekanski, N. S. Marinković, J. Stevanović, V. M. Jovanović, Z. Laušević, M. Laušević, *Vacuum*, **40** (1990) 1772.
96. N. Nordberg, R. Galbridge, T. Bergmark, U. Ericson, J. Hadman, C. Nordling, K. Seighbahn, B. J. Lindberg, *Ark. Kemi.*, **60** (1968) 257.
97. T. P. Dirkse, *Electrochim. Acta*, **34** (1989) 647.
98. S. Motoo, M. Shibata, *J. Electroanal. Chem.*, **139** (1982) 119.
99. M. Enyo, *J. Electroanal. Chem.*, **186** (1985) 155.
100. M. Beltowsska-Brzezinska, *Electrochim. Acta*, **30** (9) (1985) 1193.
101. J. Horkaus, *J. Electrochem. Soc.*, **131** (1984) 1615.
102. M. Avramiv-Ivić, R. R. Adžić, *J. Electroanal. Soc.*, **134** (1982) 177.
103. M. Beltowsska-Brzezinska, J. Heitbaum, *J. Electroanal. Soc.*, **183** (1985) 167.
104. K. Machida, K. Nishimura, M. Enyo, *J. Electrochem. Soc.*, **133** (1986) 2522.
105. K. Nygren, R. T. Atanasoski, W. H. Smyrl, E. A. Fletcher, *Energy*, **14** (1989) 323.
106. R. V. Van Effen, D. H. Evans, *J. Electroanal. Chem.*, **103** (1979) 383.
107. W. Vielstich, *Brennstoffelemente*, Verlag Chemie, Weinheim, 1965.
108. G. A. Ragoisha, V. S. Jurin, V. V. Sviridov, *Zh. Fiz. Khim.*, **64** (1990) 1100.

109. V. M. Jovanović, A. Dekanski, B. Nikolić, R. Atanasoski, *XXXIII savetovanje srpskog hemijskog društva i VII sastanak hemičara Vojvodine, izvodi radova*, str. 174., Novi Sad, januar 1991.
110. M. Avramov-Ivić, R. R. Adžić, *Bull. Soc. Chim. Beograd*, **48** (1983) 357.
111. G. A. Ragoiša, V. M. Jovanović, M. A. Avramov-Ivić, R. T. Atanasoski, W. H. Smyrl, *J. Electroanal. Chem.*, **319** (1991) 374.
112. V. M. Jovanović, M. Avramov-Ivić, R. T. Atanasoski, *J. Electroanal Chem.*, predato u štampu.
113. O. Milovanović, *Diplomski rad*, TMF, Beograd 1989.
114. R. Vićentijević, *Diplomski rad*, TMF, Beograd 1989.
115. O. Milovanović, M. Laušević, B. Vučurović, A. Dekanski, Z. Laušević, *XXXII savetovanje srpskog hemijskog društva, Izvodi radova*, str. 137., Beograd, januar 1990.
116. R. Vićentijević, M. Laušević, B. Vučurović, J. Stevanović i Z. Laušević, *XXXIII savetovanje srpskog hemijskog društva, Izvodi radova*, str. 138., Beograd, januar 1990.

## REGISTAR POJMOVA

### A

- Anodna polarizacija*, 4-1, 4-10
  - Alkalna sredina*, 4-3, 4-11
  - Auger spektri*, 4-21
  - Funkcionalne grupe na površini*, 4-22
  - IR spektri*, 4-24
  - Mikrofotografije*, 4-16,
  - Odljuspavanje sa površine*, 4-18
  - Površinska karakterizacija*, 4-20
  - Približni sastav površine*, 4-20
  - XP C 1 s spektar*, 4-23
- Funkcionalne grupe na površini*, 4-9, 4-24
- Kisela sredina*, 4-12
  - Auger spektri*, 4-21
  - Ciklični voltamogrami*, 4-18
  - Funkcionalne grupe na površini*, 4-22
  - IR spektri*, 4-24
  - Mikrofotografije*, 4-16, 4-18
  - Odljuspavanje sa površine*, 4-18
  - Površinska karakterizacija*, 4-20
  - Približni sastav površine*, 4-20
  - XP C 1 s spektar*, 4-23
  - XP spektri*, 4-22
- Odljuspavanje sa površine elektrode*, 4-5, 4-7
- Skaniračuća tunelska mikroskopija*, 4-25
- Auger elektronska spektroskopija*, 2-13

### C

- C 1s spektar*,
  - Koeficijent asimetrije*, 2-14
  - Širina na poluisini*, 2-15
  - FWHM - vidi širina na poluisini*
  - Razlaganje*, 2-15, 4-37
- Celulozni ugljenik*, 2-2
- Ciklični voltamogrami*, 2-17, 4-9

### E

- Eksperimentalni deo*
  - Ćelija*, 3-2
  - Auger (Ože) elektronska spektroskopija*, 3-3

- Fotoelektronska spektroskopija X-zracima*, 3-3
- Instrumenti*, 3-2
- Materijali*, 3-1
- Mikroskopska analiza uzorka*, 3-3
- Optička mikroskopija*, 3-3
- Skaniračuća tunelska mikroskopija - STM*, 3-4
- Spektroskopska merenja*, 3-3

### F

- Fotoelektronska spektroskopija X-zracima*, 2-13

### G

- Glassy Carbon*, 2-2
  - vidi Staklasti karbon - terminologija*
- Glass-like carbon*, 2-2
  - vidi Staklasti karbon - terminologija*
- Grafit*, 2-3
  - Struktura*, 2-4
- Grafitabilni karboni*, 2-6
- Grafitni materijali*, 2-6

### K

- Kapacitet dvojnog sloja*, 2-17
- Karbonski materijali*, 2-6
- Katodna polarizacija*, 4-10
  - Alkalna sredina*, 4-35
  - Kisela sredina*, 4-32
    - Površinska karakterizacija*, 4-33, 4-34
    - Približan sastav površine*, 4-34
    - XP C 1 s spektar*, 4-35
- Količina naelektrisanja*, 4-3
  - Anodna polarizacija*, 4-3, 4-11
    - Alkalna sredina*, 4-4
    - Kisela sredina*, 4-5, 4-12
    - Mikrofotografije*, 4-5
    - Vremenska zavisnost*, 4-5,
    - Zavisnost od brzine promene potencijala*, 4-7
    - Zavisnost od potencijala polarizacije*, 4-5

- Katodna polarizacija*, 4-33  
*Vremenska zavisnost*, 4-12, 4-15
- M**  
*Masena spektrometrija sekundarnih jona*, 2-13, 2-16  
*Meki karboni*  
 vidi *grafitabilni karboni*
- N**  
*Negrafitabilni karboni*, 2-6
- P**  
*Polimerni ugljenici*, 2-1
- S**  
*SK* - vidi *Staklasti karbon*  
*Skansirajuća elektronska mikroskopija*, 2-13, 2-16, 3-  
 2-16, 3-  
*Skansirajuća tunelska mikroskopija*, 2-13, 2-16  
*Staklasti grafit*, 2-1  
*Staklasti karbon*, 1-1, 2-7  
 ac tretman, 2-17  
 Aktiviranje, 2-1, 2-18  
 Anodna polarizacija, 2-19, 4-8  
 Cikliziranje potencijala, 2-19  
 Anizotropni omotač, 4-43  
*C 1s XP spektar visoke rezolucije*, 2-14, 4-23, 4-37  
*Ciklični voltamogrami*, 2-18, 4-1, 4-10, 4-18  
 dc tretman, 2-16  
 Dobijanje, 2-2, 2-3  
 Fenol-formaldehidna smola, 2-3  
 Karbonizacija, 2-3  
 Piroliza fenolnih smola, 2-3  
 Polimerizacija fenolnih smola, 2-4  
 Temperaturni režim, 2-4  
 Elektroanalitička hemija, 2-21  
 Amperometrijska titracija, 2-22  
 Jon-selektivne elektrode, 2-22  
 Potenciometrijska titracija, 2-22  
 Protočni detektori, 2-22  
 Voltometrijska analiza, 2-21  
 Elektroodni materijal, 2-11  
 Aktiviranje, 2-17  
 Poliranje, 2-18  
 Elektrohemijska aktivacija, 2-18  
 Cikliziranje potencijala, 2-19  
 Elektrohemijska aktivnost, 2-19, 4-4  
 Elektrohemijska karakterizacija, 2-17  
 Elektrohemijski prozor, 2-11
- Funkcionalne grupe na površini*, 2-13, 2-16, 2-17, 2-20  
*Grafit-oksadni sloj*, 4-5, 4-26  
*Hemijska inertnost*, 2-8  
*Kataliza elektrohemijskih reakcija*, 2-19  
*Mikrokristaliničnost*, 2-21  
*Model strukture*, 2-7  
*Modifikacija*, 2-1  
*Modifikacija bakrom*  
 Ciklični voltamogrami, 4-37  
 Mogućnost primene, 4-78  
 Direktna potenciometrija, 4-80  
 Potenciometrijska titracija, 4-80  
 XP Cu 2p spektar, 4-38  
 Modifikacija srebrom, 4-35  
 Auger spektri, 4-36  
 Ciklični voltamogrami, 4-36, 4-41, 4-49, 4-54  
 Funkcionalne grupe, 4-67  
 Količina deponovanog srebra, 4-43  
 Mehanizam modifikacije, 4-66  
 Mogućnost primene, 7-71  
 Indikatorska elektroda, 4-75  
 Oksidacija formaldehida, 4-73  
 Oksidacija organskih molekula, 4-71  
 Potenciometrijska titracija, 4-76  
 Prethodni tretman, 4-48, 4-54  
 Anodna polarizacija, 4-67  
 Katodna polarizacija, 4-67  
 Približni sastav, 4-41, 4-55  
 Promena pH, 4-48  
 Redukcija srebra, 4-67  
 Donori elektrona, 4-70  
 Topografija površine, 4-57  
 Atomska rezolucija, 4-57  
 Uticaj kiseonika, 4-66  
 Uticaj strukture, 4-52  
 Vremenska zavisnost, 4-51  
 XP Ag 3d spektar, 4-38, 4-46, 4-56, 4-58  
 XP C 1s spektri, 4-37  
 XP spektri, 4-37, 4-43  
 Oksidacija površine, 4-26  
 Osobine, 2-10  
 Površinska karakterizacija, 2-12  
 Primena, 2-10  
 Elektroodni materijal, 2-11  
 Redoks reakcija hinon-hidrohinon, 4-8  
 Redukcija katodnom polarizacijom, 4-35  
 Step en uređenosti, 2-8  
 Struktura, 2-4  
 Hibridizacija, 2-8



<i>L<sub>a</sub></i> -vidi veličina kristalita	<b>T</b>
<i>L<sub>c</sub></i> -vidi veličina kristalita	<b>Tvrđi karboni</b>
Veličina kristalita, 2-7, 2-8	vidi - negrafitabilni karboni
Struktura, 2-7, 2-9	
Strukturna stabilnost, 2-7	<b>U</b>
Termički tretman, 2-9	<b>Ugljenični materijali, 1-1</b>
Lokalna grafitizacija, 2-9	Defekti pakovanja, 2-5
Terminologija, 1-1	Defekti u vazama ugljenikovih atoma u sloju, 2-5
Topografija površine, 2-17	Klasifikacija, 2-6
Uzorci, 3-1	Strukturni defekti, 2-5
Karbonizacija, 3-1	T-defekt, 2-6
Polimerizacija, 3-1	Turbostratička struktura, 2-6
Priprema, 3-1, 3-2	
<b>Staklasti ugljenik</b>	
vidi Staklasti karbon - terminologija	



## ERRATA

STRANA	STOJI	TREBA
Izvod - drugi pasus, treći red odgore	utucaj	uticaj
II Sadržaj - 4. 2. 4.	Mehanizma	Mehanizam
1-1 fosnota **-drugi pasus drugi red odgore	(po deficiiji) ..... matrijal	(po definiciji).....materijal
2-9 poslenji pasus, četvrti red odole	termički tretiran	termički tretman
4-25 Slika 4. 17.	karboksilkna	karboksilna
4-25 opis Slike 4. 17	detektovane na površini	detektovane na površini
4-34 naslov Tabele 4. 4.	uzoraka	uzorka
4-45 opis Slike 4. 32.	modiikacije	modifikacije
4.47 legenda ispod Tabele 4. 5.	pre m. = pre modofikacije	pre m. = pre modifikacije
4-49 osmi red odozdo (literaturni navod)	96	97
4-55 legenda ispod Tabele 4.6.	vp = vreme profolisanja	vp = vreme profilisanja
4-70 opis Slike 4. 49.	2. srebro deponovano u podpovršinskim slojevima; 3. površina elektrode pre modifikacije; 4. srebro deponovano na površini elektrode.	2. površina elektrode pre modifikacije; 3. srebro deponovano na površini elektrode; 4. srebro deponovano u podpovršinskim slojevima.
5-2 treći pasus (II) treći red odole	grafirne	grafitne
5-2 četvrti pasus (III) treći red odgore	karbone	karbona
6-3 literaturni nabod 102	M. Avramiv-Ivić, R. R. Adžić, <i>J. Electroanal. Soc.,</i>	M. Avramov-Ivić, R. R. Adžić, <i>J. Electroanal. Chem.,</i>

## Прилог 2.

### Изјава о коришћењу

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

#### **Зависност површинских особина стакластог угљеника од структуре и накнадног третмана**

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.

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**

У Београду, 31. 01.2014.