

ZORAN M. JOVANOVIĆ¹
ANA M. KALIJADIS¹
MARIJA M. VUKČEVIĆ²
ZORAN V. LAUŠEVIĆ¹
MILA D. LAUŠEVIĆ²

¹Institut za nuklearne nauke
«VINČA», Beograd, Srbija
²Tehnološko-metalurški fakultet,
Univerzitet u Beogradu, Beograd,
Srbija

NAUČNI RAD

UDK 546.26:66.06:543.421:546.57

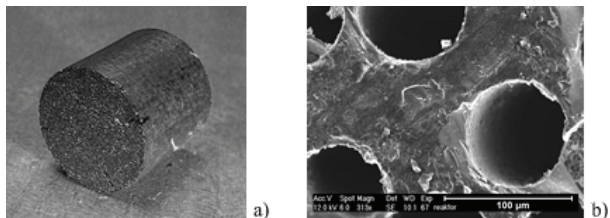
DOI: 10.2298/HEMIND0903195J

IZDVAJANJE SREBRA NA POVRŠINI HEMIJSKI TRETIRANOG KARBON MONOLITA*

Karbon monolit (KM) tretiran je rastvorima HNO₃, KOH i H₂O₂. Uticaj tretmana na površinske funkcionalne grupe i na količinu izdvojenog srebra na površini KM-a ispitivan je temperaturski programiranom desorpcijom (TPD) i atomskom apsorpcionom spektrometrijom (AAS). Tretman svim navedenim rastvorima dovodi do povećanja količine površinskih kiseoničnih grupa, a količina izdvojenog srebra je proporcionalna količini grupa koje dekompozicijom daju CO. Visoko-temperaturske fenolne, karbonilne, etarske i hinonske grupe, koje dekompozicijom daju CO iznad 600 °C, predstavljaju inicijalne centre za rast kristalita Ag, a veličina kristalita srebra je obrnuto proporcionalna koncentraciji ovih visoko-temperaturskih grupa na površini KM.

Proteklih nekoliko godina bilo je obeleženo pojačanim interesovanjem za karbon monolitom (KM) kao alternativom za konvencionalne ugljenične materijale. Karbon monolitima se nazivaju čvrsti, kompaktni, samonosivi, porozni materijali. Zavisno od primene, karbon monolit se može proizvesti u željenom obliku sa kontrolisanim sastavom, strukturom i morfologijom. Postoji nekoliko načina proizvodnje karbon monolita, koji su prikazani u literaturi [1–4]. Karbon monoliti su posebno interesantni u katalizi, biokatalizi, adsorpciji, u hromatografiji (kao kolone) i elektrohemiji (kao porozne elektrode u uslovima konstantnog protoka) [5–6].

U ovom radu ispitivan je uticaj površinskih kiseoničnih grupa KM-a na izdvajanje srebra iz rastvora. Izgled i struktura monolita data su na slici 1.



Slika 1. Karbon monolit Fractal Carbon[®]; optička fotografija (a); SEM fotografija poprečnog preseka (b).
Figure 1. Carbon monolith Fractal Carbon[®]; optical image (a); SEM micrographs of cross section (b).

Posebna pažnja posvećena je ispitivanju površine KM-a, zato što osobine karbonskih materijala kao adsorbenata, katalizatora i nosača katalizatora zavise od fizičkih, hemijskih, mehaničkih i površinskih osobina. Hemija površine određuje sadržaj vlage, kiselinno-bazni karakter, katalitička i adsorpciona svojstva ovih kar-

bonskih materijala [7]. Adsorpciona svojstva zavise od specifične površine i povezana su sa prisustvom kiselih, baznih i neutralnih funkcionalnih grupa, koje mogu biti aktivna mesta za adsorpciju [8].

Srebro je poznato po svom antibakterijskom dejstvu [9–12]. Joni srebra su veoma toksični za mikroorganizme, pokazujući biocidne efekte na mnoge vrste bakterija, uključujući *Escherichia coli* [13]. Istovremeno, dobro je poznato da karbonski materijali sa deponovanim srebrom, kao što je to aktivni ugalj i aktivirana karbonska vlakna [14], predstavljaju dobar filter za uklanjanje bakterija iz zagađene vode [15–17].

U ovom radu karbon monolit, firme Fractal Carbon[®], modifikovan je hemijskim tretmanom reagensima (HNO₃, H₂O₂, KOH), a zatim su ispitivani kiseonični kompleksi na površini modifikovanog materijala. Na modifikovanom materijalu je izdvojeno srebro iz rastvora AgNO₃ i ispitivana je zavisnost količine izdvojenog srebra od količine kiseoničnih grupa prisutnih na površini monolita.

EKSPERIMENTALNI DEO

Karbon monolit je kompozitni materijal sastavljen od staklastog ugljenika i aktivnog ugljenika na unutrašnjim zidovima kapilara. Broj kapilara približno iznosi 4000 cm⁻², dok je prečnik pojedinačne kapilare ~80 μm.

Monolit u obliku diska, prečnika 17 mm i debljine 2 mm, karakterisan je pre i posle hemijskog tretmana i nakon izdvajanja srebra.

Uzorak je hemijski tretiran kako bi se uticalo na stvaranje površinskih kiseoničnih funkcionalnih grupa. U tu svrhu po 500 mg karbon monolita tretirano je:

- kuvanjem u 30% vodenom rastvoru H₂O₂, 36 sati.
- Kuvanjem u 5 M vodenom rastvoru HNO₃, 2 sata.
- Kuvanjem u 22% vodenom rastvoru KOH, 2 sata.

Nakon hemijskog tretmana svi uzorci su isprani destilovanom vodom, a zatim sušeni preko noći na 120 °C. Tako dobijeni uzorci označeni su na sledeći način: CM/H₂O₂, CM/KOH, CM/HNO₃.

*Rad saopšten na skupu „Sedmi seminar mladih istraživača“, Beograd, 22–24. decembar 2008.

Autor za prepisku: Z. Jovanović, Institut za nuklearne nauke «VINČA», Laboratorija za fiziku 010, Mihajla Petrovića Alasa 12–14, p. pr. 522, 11001 Beograd, Srbija.

E-pošta: zjovanovic@vinca.rs

Rad primljen: 22. decembar 2008.

Rad prihvaćen: 27. januar 2009.

Efekti hemijskog tretmana praćeni su na osnovu promene pH, prirode i termičke stabilnosti površinskih kiseoničnih grupa, kao i na osnovu količine izdvojenog srebra.

Kiselost vodenih rastvora u koje su potopljeni različito tretirani karbon monoliti merena je standardnim PHM82 pH-metrom. Rastvori su pripremljeni unošenjem 0,2 g karbon monolita u prethodno proklučalu destilovanu vodu. Rastvor je zatim intenzivno mešan magnetnom mešalicom uz grejanje, do ključanja. Nakon trominutnog ključanja, karbon monolit je filtriranjem odvojen od rastvora. Rastvor je ohlađen do sobne temperature u zatvorenom sudu, kako bi se sprečilo rastvaranje CO₂, a zatim je izmeren pH [8].

Određivanje količine i tipova površinskih kiseoničnih grupa kod karbon monolita postignuto je temperaturski programiranom desorpcijom (TPD) u kombinaciji sa masenom spektrometrijom. Uzorci su vakumirani (do $p = 1.6 \times 10^{-6}$ mbar), a zatim odgrejani u kvarcnoj cevi do 1000 °C brzinom 10 °C/min.

Količina CO i CO₂ oslobođena sa uzorka, kao posledica dekompozicije površinskih kiseoničnih funkcionalnih grupa, praćena je Extorr 300 kvadrupolnim masenim spektrometrom.

Depozicija srebra na zidove kapilara izvršena je potapanjem karbon monolita u 0,70 mmol/dm³ vodeni rastvor AgNO₃. Prethodni rezultati pokazuju da je izdvajanje srebra na površini karbon monolita spor proces koji traje desetak dana. Nakon toga se koncentracija Ag⁺ u rastvoru ne menja.

Tek nakon isteka tog perioda količina izdvojenog srebra određivana je pomoću atomskog apsorpcionog spektrometra PYU UNICAM SP9, a na osnovu smanjenja koncentracije srebra u rastvoru u koji je karbon monolit potopljen.

Prisustvo kristalnog srebra potvrđeno je rentgen-skom difrakcijom korišćenjem Siemens D5000 Kristalloflex difraktometra (Ni-filtered CuK α radijacija; $\lambda = 1,5406$ Å). Uzorci su snimani u opsegu od 10 do 60° pri 2°/min.

REZULTATI

Uticaj hemijskih reagenasa na površinske osobine karbon monolita prvo je ispitan pH merenjima. Rezultati su dati u tabeli 1.

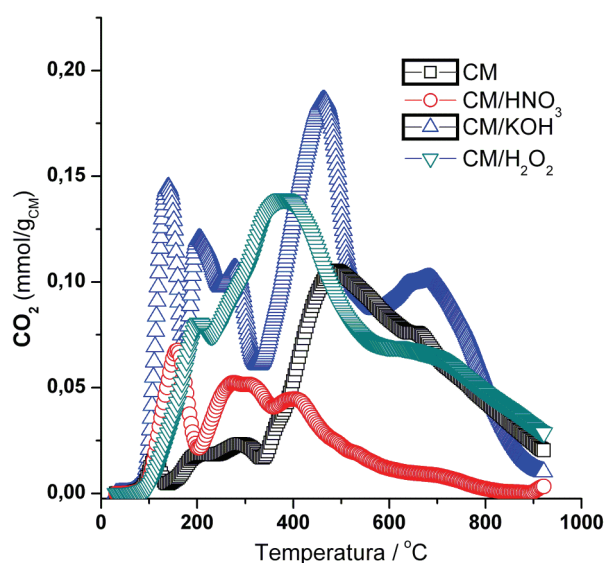
Tabela 1. pH karbon monolita nakon hemijskog tretmana
Table 1. pH of carbon monolith after chemical treatment

Uzorak	pH
CM	6,05
CM/HNO ₃	4,30
CM/H ₂ O ₂	4,70
CM/KOH	9,25

Iz table 1 vidi se da karbon monolit ima slabo kiselu površinu. Hemijski tretman sa HNO₃ je najagresivniji, jer je postignuto najveće smanjenje pH površine. Sličan uticaj ima i tretiranje u rastvoru H₂O₂. Tretiranje u rastvoru KOH dovodi do povećanja pH površine, što je očekivano.

Detaljniji uvid u posledice hemijskog tretmana može se steći analizom TPD dijagrama gasovitih produkata nastalih dekompozicijom površinskih kiseoničnih grupa.

Može se primetiti (slika 2) da tretman rastvorima H₂O₂ i KOH povećava količinu visokotemperaturnih grupa (anhidridnih i laktonskih) koje dekompozicijom daju CO₂. Istovremeno, svi hemijski reagensi povećavaju količinu niskotemperaturnih karboksilnih grupa ($t \leq 400$ °C), koje dekompozicijom daju CO₂.

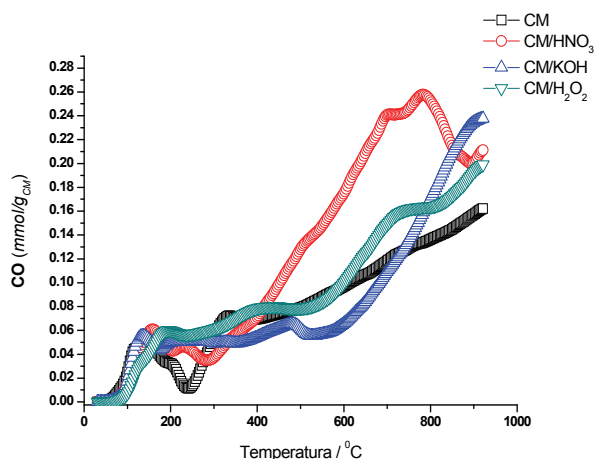


Slika 2. Desorpcija CO₂ pre izdvajanja srebra.
Figure 2. Desorption of CO₂ before silver deposition.

Tretman rastvorom HNO₃ dovodi do upadljivog smanjenja visokotemperaturnih grupa koje oslobađaju CO₂ i koje su baznog karaktera. Ovaj pad je posledica neutralizacije grupa baznog karaktera jakim kiselinom. Tretman sa KOH povećava količinu baznih grupa na površini karbon monolita. Intenzivan pik na $t \approx 700$ °C je rezultat dekompozicije baznih grupa nastalih nakon tretmana sa KOH.

Povećanje količine visoko-temperaturnih grupa: hiononskih, etarskih, fenolnih i karbonilnih, koje u TPD spektrima daju CO (slika 3), najizrazitije je posle tretmana rastvorom HNO₃, a zatim rastvorima KOH i H₂O₂. Može se primetiti da hemijski tretman nema uticaja na niskotemperaturne grupe, jer se količina i temperaturna stabilnost grupa ne menjaju.

Integracijom površina ispod TPD krivih dobijene su ukupne količine desorbovanih gasova. Rezultati (tabela 2) pokazuju da hemijskim tretmanom dolazi do povećanja količina površinskih grupa.



Slika 3. Desorpcija CO pre izdvajanja srebra.
Figure 3. Desorption of CO before silver deposition.

Tabela 2. Ukupne količine desorbovanih gasova
Table 2. Total amount of desorbed gasses

Uzorak	Pre izdvajanja srebra (mmol/g)			Nakon izdvajanja srebra (mmol/g)	
	CO	*CO $t \geq 600$ °C	CO ₂	CO	CO ₂
CM	71,7	50,4	41,1	63,5	37,8
CM/HNO ₃	111,6	87,1	19,7	85,6	14,5
CM/H ₂ O ₂	83,4	58,7	61,3	64,3	25,5
CM/KOH	74,9	53,9	75,7	39,4	30,4

Na povećanje količina grupa koje dekompozicijom daju CO najizrazitije utiče tretman HNO₃, a najslabije tretman KOH. Efekat tretmana je obrnut u slučaju površinskih grupa koje dekompozicijom daju CO₂; tretman rastvorom HNO₃ troši grupe, usled čega nakon tretmana ima manje površinskih kiseoničnih grupa nego na početku, dok tretman rastvorom KOH značajno povećava broj grupa koje dekompozicijom daju CO₂.

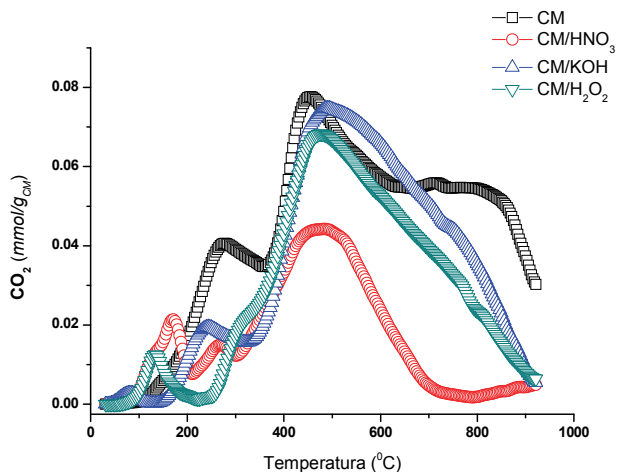
Na osnovu smanjenja koncentracije rastvora AgNO₃ u kontaktu sa karbon monolitom, atomskom absorpcionom spektrometrijom je određena izdvojena količina srebra. Rezultati su dati u tabeli 3. U istoj tabeli date su i razlike količina desorbovanih gasova, pre i posle izdvajanja srebra.

Tabela 3. Izdvajanje srebra na račun smanjenja površinskih kiseoničnih grupa
Table 3. Silver deposition as function of decrease of surface oxygen complexes

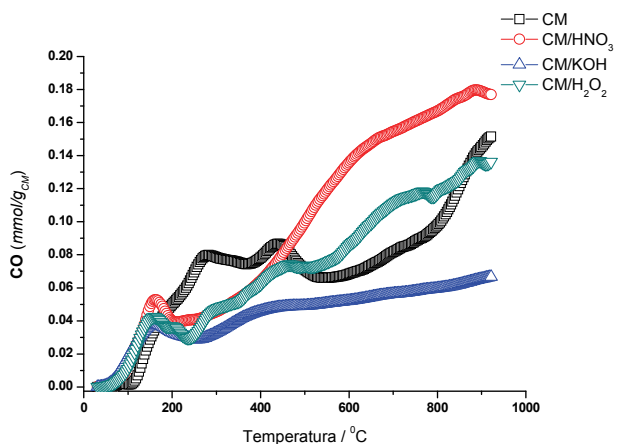
Uzorak	Δ^*CO , mmol/g	ΔCO_2 , mmol/g	Ag, mg(Ag)/g
CM	8,2	3,3	1,124
CM/HNO ₃	25,9	5,2	5,057
CM/H ₂ O ₂	19,2	35,8	3,570
CM/KOH	35,5	45,3	6,979

*Razlika količina desorbovanih gasova pre i posle izdvajanja srebra

Izdvajanje srebra može se povezati sa prirodom površinskih kiseoničnih grupa. Može se primetiti (slika 4) da je nakon izdvajanja srebra ukupna količina površinskih grupa, koje dekompozicijom daju CO₂, znatno manja, uz značajno smanjenje niskotemperaturskih grupa. Slično je i sa grupama koje dekompozicijom daju CO (slika 5). Najizrazitije smanjenje grupa postoji kod karbon monolita koji je tretiran rastvorom KOH.



Slika 4. Desorpcija CO₂ posle izdvajanja srebra.
Figure 4. Desorption of CO₂ after silver deposition.

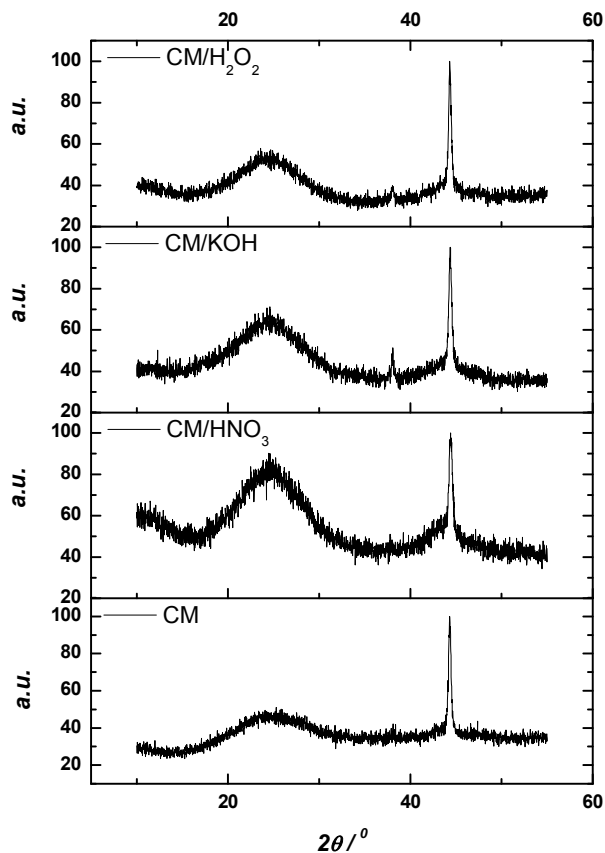


Slika 5. Desorpcija CO posle izdvajanja srebra.
Figure 5. Desorption of CO after silver deposition.

Nakon izdvajanja srebra na površini, uzorci su karakterisani rentgenostrukturnom analizom. Veličina kristalita, L , određena iz difraktograma (slika 6) data je u tabeli 4.

Ukoliko grafički prikazemo veličinu kristalita srebra u funkciji količine visokotemperaturskih grupa (tabela 2, *CO $t \geq 600$ °C) koje dekompozicijom daju CO, dobija se pravolinijska zavisnost (slika 7). Može se zaključiti da postoji obrnuta proporcionalnost između količine visokotemperaturskih grupa koje daju CO i veličine kristalita. Sa povećanjem količine visokotemperaturskih

grupa baznog karaktera, koje daju CO, smanjuje se veličina kristalita srebra.



Slika 6. Rentgenski difraktogrami hemijski tretiranih karbon monolita; široki pikovi – difrakcija sa karbon monolita, uzani pikovi – difrakcija sa kristalita srebra.

Figure 6. XRD patterns of chemically treated carbon monolith; broad peaks – diffraction from carbon, narrow peaks – diffraction from silver crystallites.

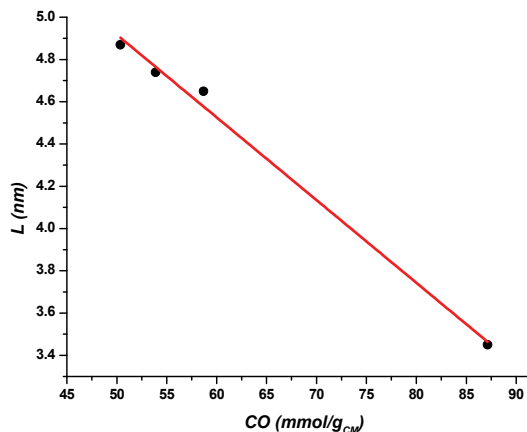
Tabela 4. Veličina kristalita srebra
Table 4. Silver crystallite size

Uzorak	L (nm)
CM	4,87
CM/HNO ₃	3,45
CM/H ₂ O ₂	4,65
CM/KOH	4,74

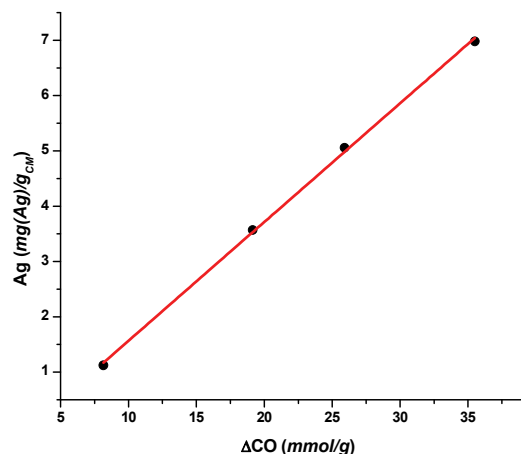
Ukoliko grafički prikazemo količinu izdvojenog srebra u funkciji smanjenja količine grupa koje dekompozicijom daju CO, dobija se pravolinijska zavisnost (slika 8). Može se zaključiti da postoji direktna proporcionalnost između količine grupa koje daju CO i količine izdvojenog srebra.

Može se uspostaviti korelacija između slika 7 i 8. Joni Ag⁺ u rastvoru se ponašaju slično H⁺ u odnosu na bazne grupe na površini karbon monolita. Kao u slučaju neutralizacije baze kiselinom, Ag⁺ reaguje sa baznim grupama na površini. Što je veći broj baznih grupa na

površini, veći je broj aktivnih centara za koje se jon srebra može vezati. U tom slučaju, umesto nastajanja malog broja velikih kristalita srebra, dolazi do formiranja većeg broja kristalita manjih dimenzija.



Slika 7. Veličina kristalita srebra u funkciji količine visokotemperaturnih grupa koje dekompozicijom daju CO.
Figure 7. Silver crystallite size as a function of the amount of high-temperature groups, which released CO under decomposition.



Slika 8. Količina izdvojenog srebra u funkciji smanjenja količine površinskih grupa koje dekompozicijom daju CO.
Figure 8. Amount of deposited silver as a function of decrease of surface oxygen complexes, which released CO under decomposition.

To je u saglasnosti sa onim što je dato na slikama 7 i 8. Sa slike 8 vidi se da što je veće smanjenje količine površinskih grupa koje dekompozicijom daju CO, to je izdvojena količina srebra veća. Ujedno, sa slike 7 vidi se da sa porastom broja grupa opada veličina kristalita srebra zbog postojanja većeg broja aktivnih centara.

ZAKLJUČAK

U procesu izdvajanja srebra na karbon monolitu ključnu ulogu igraju površinske kiseonične grupe. Po-

stoji direktna linearna zavisnost između količine izdvojenog srebra i količine visokotemperaturnih grupa: hiononskih, etarskih, fenolnih i karbonilnih.

Rentgenostrukturnom analizom utvrđeno je da su kristaliti srebra nanodimenzija, pri čemu je veličina kristalita određena brojem baznih visokotemperaturnih grupa koje dekompozicijom daju CO, na način da sa porastom grupa opada veličina kristalita.

Zahvalnica

Rad je finansijski pomognut od strane Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije u okviru projekta „Fizika i hemija sa jonskim snopovima“.

LITERATURA

- [1] Z.G. Shi, Y.Q. Feng, L. Xu, S.L. Da, Y. Liu, Facile synthesis of carbon monolith with bimodal mesopores, *Mater. Chem. Phys.* **97** (2006) 472–475.
- [2] A.H. Lu, W.C. Li, W. Schmidt, F. Schüth, Fabrication of hierarchically structured carbon monoliths via self-binding and salt templating, *Micropor. Mesopor. Mater.* **95** (2006) 187–192.
- [3] L. Wang, S. Lin, K. Lin, C. Yin, D. Liang, Y. Di, P. Fan, D. Jiang, F.-S. Xiao, A facile synthesis of highly ordered mesoporous carbon monolith with mechanically stable mesostructure and superior conductivity from SBA-15 powder, *Micropor. Mesopor. Mater.* **85** (2005) 136–142.
- [4] N. Tonanon, A. Siyasukh, Y. Wareenin, T. Charinpanitkul, W. Tanthapanichakoon, H. Nishihara, S.R. Mukai, H. Tamon, 3D interconnected macroporous carbon monoliths prepared by ultrasonic irradiation, *Carbon* **43** (2005) 2808–2811.
- [5] F.D. Yu, L. Luo, G. Grevillot, Electrothermal swing adsorption of toluene on an activated carbon monolith: Experiments and parametric theoretical study, *Chem. Eng. Process* **46** (2007) 70–81.
- [6] A.F. Pérez-Cadenas, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, F.J. Maldonado-Hódar, F. Carrasco-Marín, C. Moreno-Castilla, Pd and Pt catalysts supported on carbon-coated monoliths for low-temperature combustion of xylenes, *Carbon* **44** (2006) 2463–2468.
- [7] I.I. Salame, T.J. Bandosz, Surface Chemistry of Activated Carbons: Combining the Results of Temperature-Programmed Desorption, Boehm, and Potentiometric Titrations, *J. Colloid Interface Sci.* **240** (2001) 252–258.
- [8] A. Sepúlveda-Escribano, F. Coloma, F. Rodríguez-Reinoso, Platinum catalysts supported on carbon blacks with different surface chemical properties, *Applied Catalysis A*, **173** (1998) 247–257.
- [9] A. Oya, S. Yoshida, J. Alcaniz-Monge, A. Linares-Solano, Preparation and properties of an antibacterial activated carbon fiber containing mesopores, *Carbon* **34** (1996) 53–57.
- [10] S. Silver, Bacterial silver resistance: molecular biology and uses and misuses of silver compounds, *FEMS Microbiol. Rev.* **27** (2003) 341–353.
- [11] H. Le Pape, F. Solano-Serena, P. Contini, C. Devillers, A. Maftah, P. Leprat, Involvement of reactive oxygen species in the bactericidal activity of activated carbon fibre supporting silver: Bactericidal activity of ACF(Ag) mediated by ROS, *J. Inorg. Biochem.* **98** (2004) 1054–1060.
- [12] Q.L. Feng, J. Wu, G.Q. Chen, F.Z. Cui, T.N. Kim, J.O. Kim, A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*, *J. Biomed. Mater. Res.* **52** (2000) 662–668.
- [13] I. Sondi, B. Salopek-Sondi, Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on *E. coli* as a model for Gram-negative bacteria, *J. Colloid Interface Sci.* **275** (2004) 177–182.
- [14] S. Miyanaga, A. Hiwara, H. Yasuda, Preparation and high bacteriostatic action of the activated carbons possessing ultrafine silver particles, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **3** (2002) 103–109.
- [15] S. J. Park, Y.S. Jang, Preparation and characterization of activated carbon fibers supported with silver metal for antibacterial behavior, *J. Colloid Interface Sci.* **261** (2003) 238–243.
- [16] H. Le Pape, F. Solano-Serena, P. Contini, C. Devillers, A. Maftah, P. Leprat, Evaluation of the anti-microbial properties of an activated carbon fibre supporting silver using a dynamic method, *Carbon* **40** (2002) 2947–2954.
- [17] Ch. Y. Li, Y.Z. Wan, J. Wang, Y.L. Wang, X.Q. Jiang, L.M. Han, Antibacterial pitch-based activated carbon fiber supporting silver, *Carbon* **36** (1998) 61–65.

SUMMARY**SILVER DEPOSITION ON CHEMICALLY TREATED CARBON MONOLITH**

Zoran M. Jovanović¹, Ana M. Kalijadis¹, Marija M. Vukčević², Zoran V. Laušević¹, Mila D. Laušević²

¹Institute of Nuclear Sciences „VINČA“, Belgrade, Serbia

²Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Belgrade, Serbia

(Scientific paper)

Carbon monolith was treated with HNO₃, KOH and H₂O₂. Effects of these treatments on the surface functional groups and on the amount of silver deposited on the CM surface were studied by temperature programmed desorption (TPD) and atomic absorption spectrometry (AAS). As a result of chemical treatment there was an increase in the amount of surface oxygen complexes. The increase in the amount of silver deposit is proportional to the amount of surface groups that produce CO under decomposition. However, the high amount of CO groups, decomposing above 600 °C, induces the smaller Ag crystallite size. Therefore, the high temperature CO evolving oxides are, most likely, the initial centers for Ag deposition.

Ključne reči: Karbon monolit • TPD
Površinske kiseonične grupe • Hemijski tretman • Izdvajanje srebra
Key words: Carbon monolith • TPD
• Surface oxygen complexes • Chemical treatment • Silver deposition