

Лабораторија за физику
Институт за нуклеарне науке “Винча”

Утицај имплантације јона водоника на својства стакластог угљеника

Зоран Јовановић



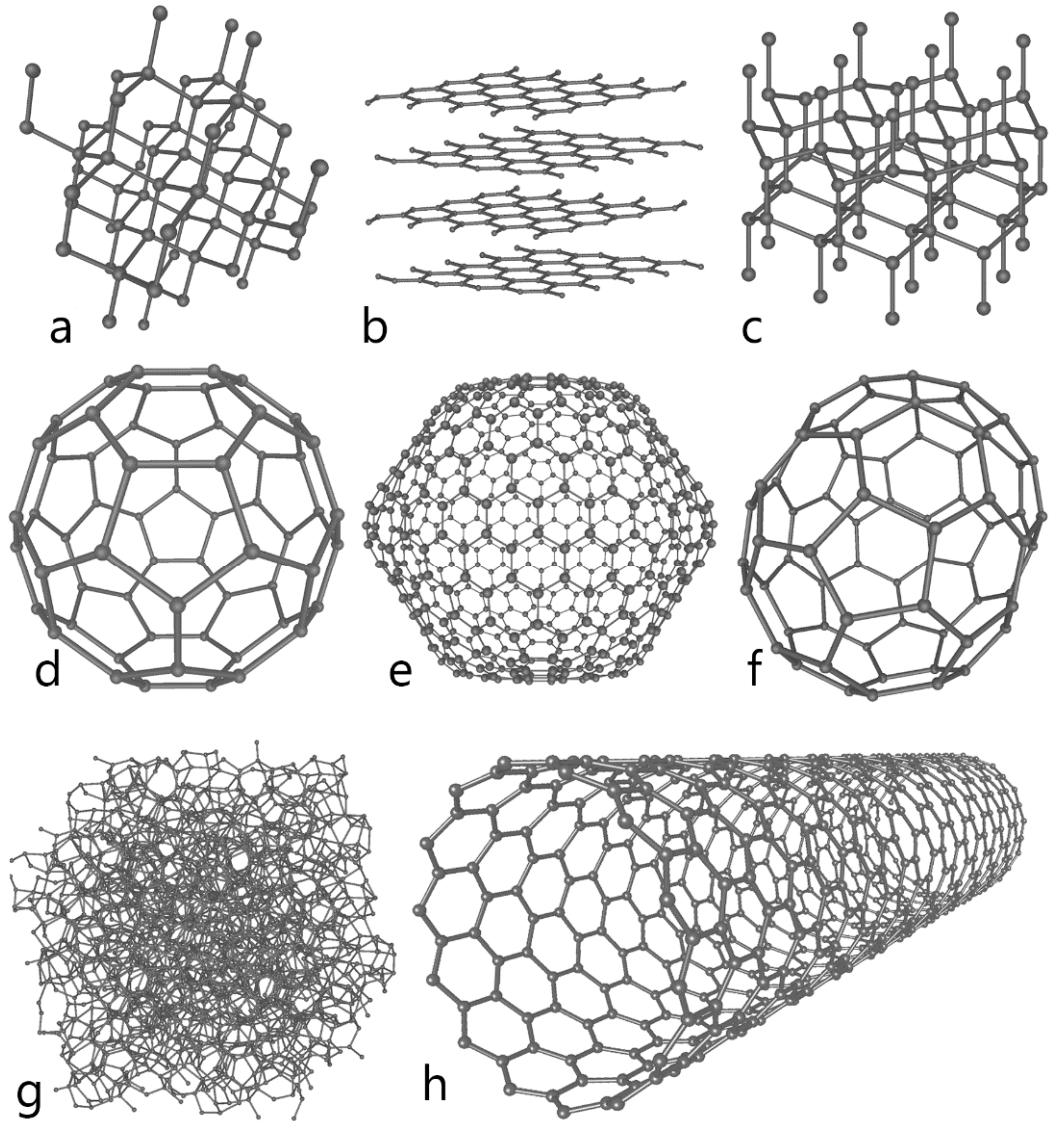
DEPARTMAN ZA FIZIKU
Prirodno-matematički fakultet

05.03.2015
Novi Sad



Алотропске модификације угљеника

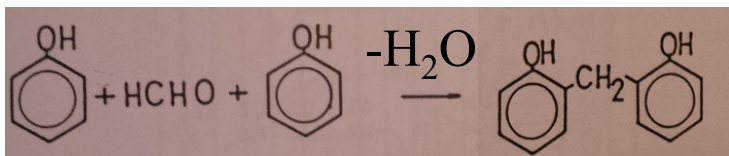
- Дијамант
- Графит
- Фулерени
- Угљеничне нанотубе
- Графен
- Аморфни угљеник



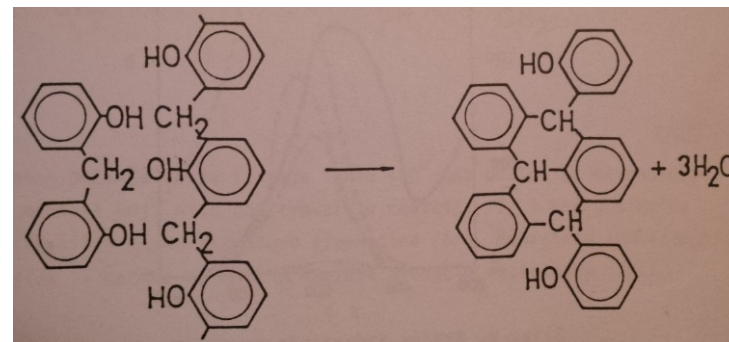
Стакласти угљеник (карбон)

Природни и синтетички материјали који се састоје углавном од атома угљеника и имају у основи структуру графита, или се бар састоје од дводимензионално уређених слојева угљеникових атома називамо **карбонима**

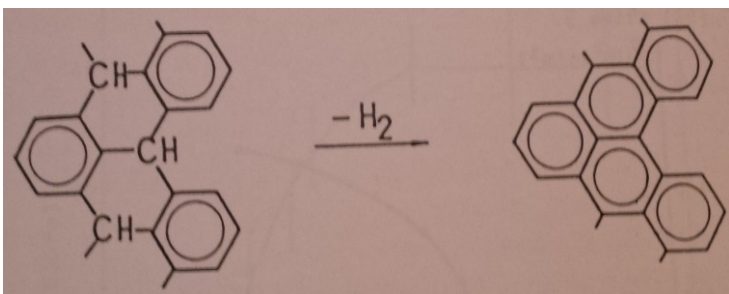
Фенол-формалдехидна смола



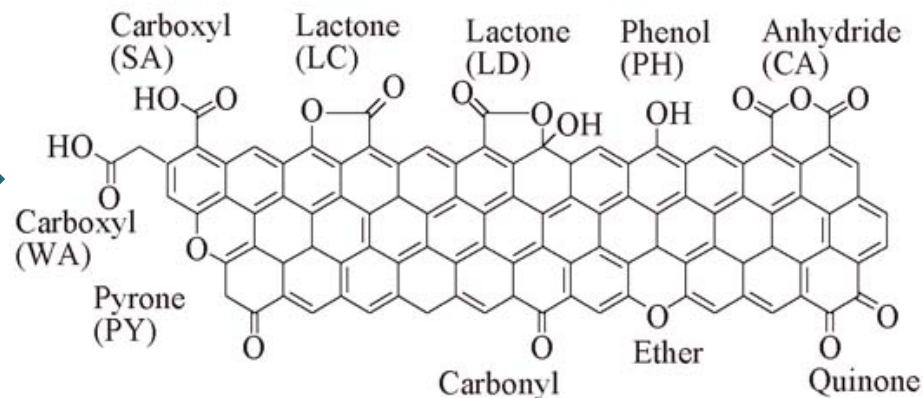
Трифенилметанска структура (T~150 °C)



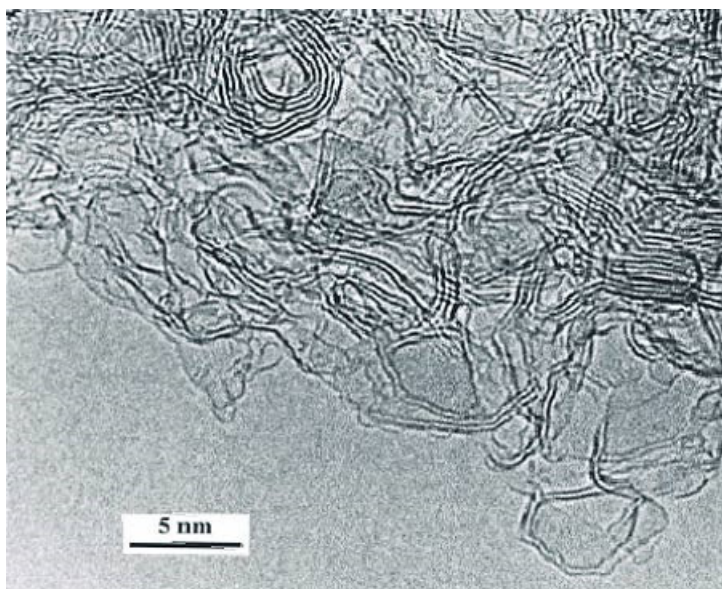
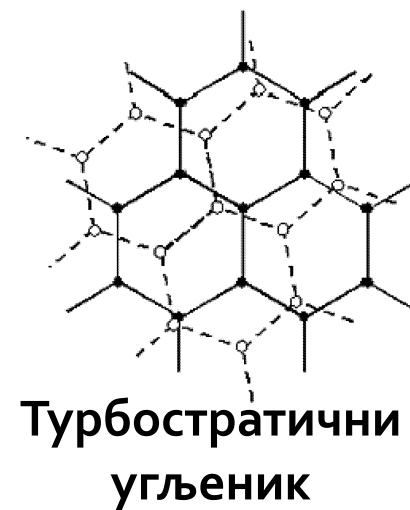
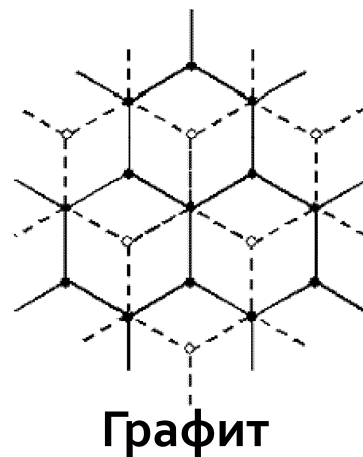
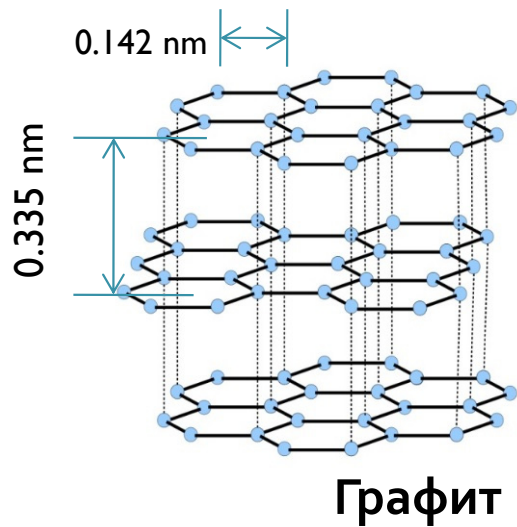
Карбонизација, T>450 °C



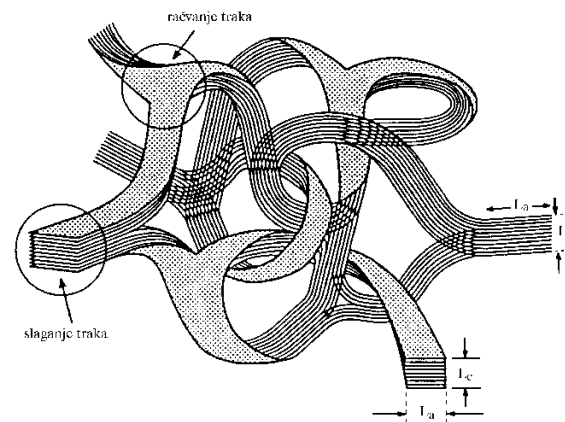
С атоми већински sp^2 хибридозовани



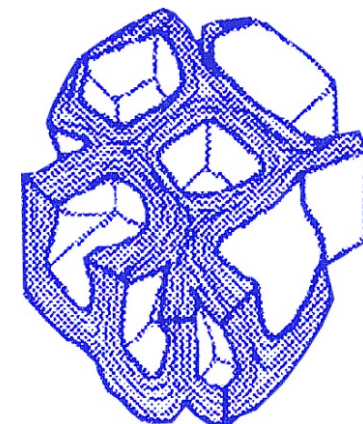
Структура стакластог угљеника



Sigradur-G



Џенкинсов модел



Ширишијев модел

Стакласти угљеник

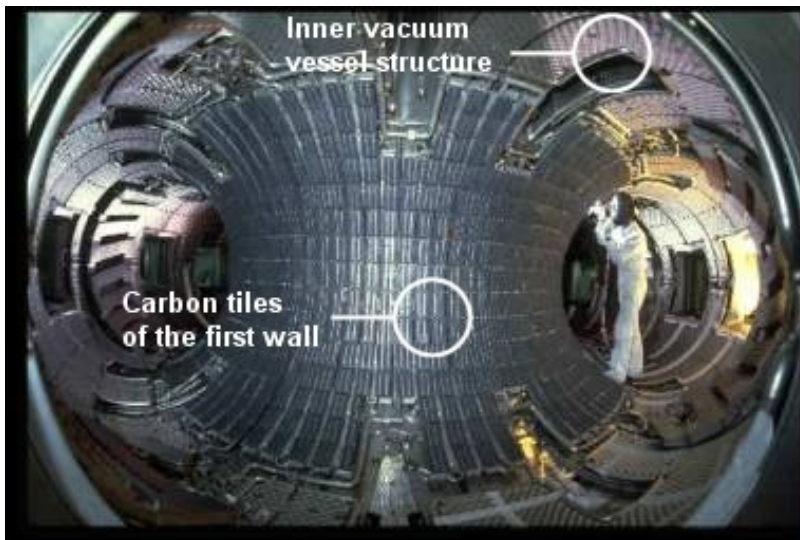
Својства

- Стабилан на високим температурама (у интерној атмосфери и вакууму, 3000 °C)
- Отпоран на корозију
- Непропустан за гасове и течности
- Неквашљив од стране растопа
- Изотропан
- Мала густина
- Отпоран на термо-шок
- Биокompatибилан



Имплантација јона водоника

- због високо-температурске стабилности, хемијске инертности озрачивање јонским снопом представља погодан начин модификације особина стакластог угљеника
- имплантација јона омогућава уношење хетеро-атома у структуру материјала, што уз различиту дубинску расподелу утиче на модификацију особина
- особине угљеничних материјала у многоме зависе од односа sp^2/sp^3 хибридизованих С-атома
- водоник има најдрастичнији утицај на однос sp^2/sp^3 хибридизованих С-атома



Интеракција јона са материјалом

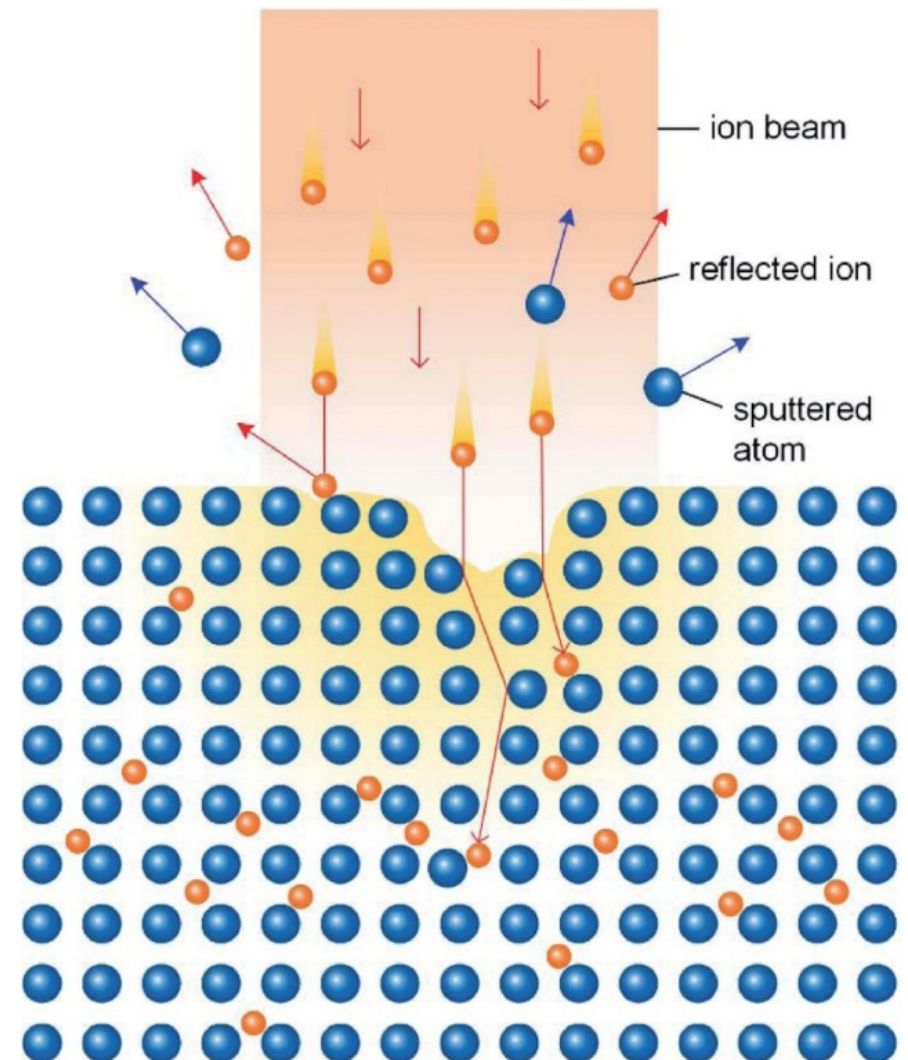


Јон → пројектил

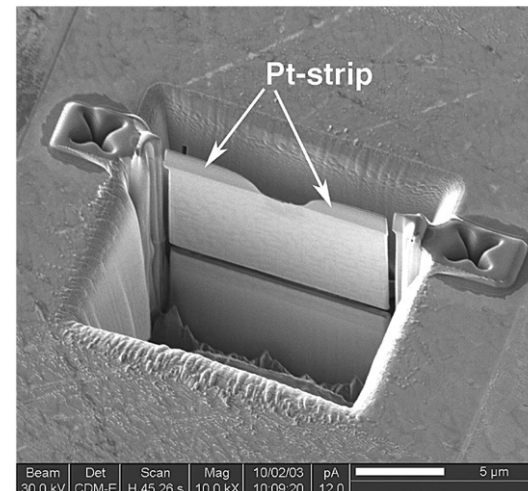
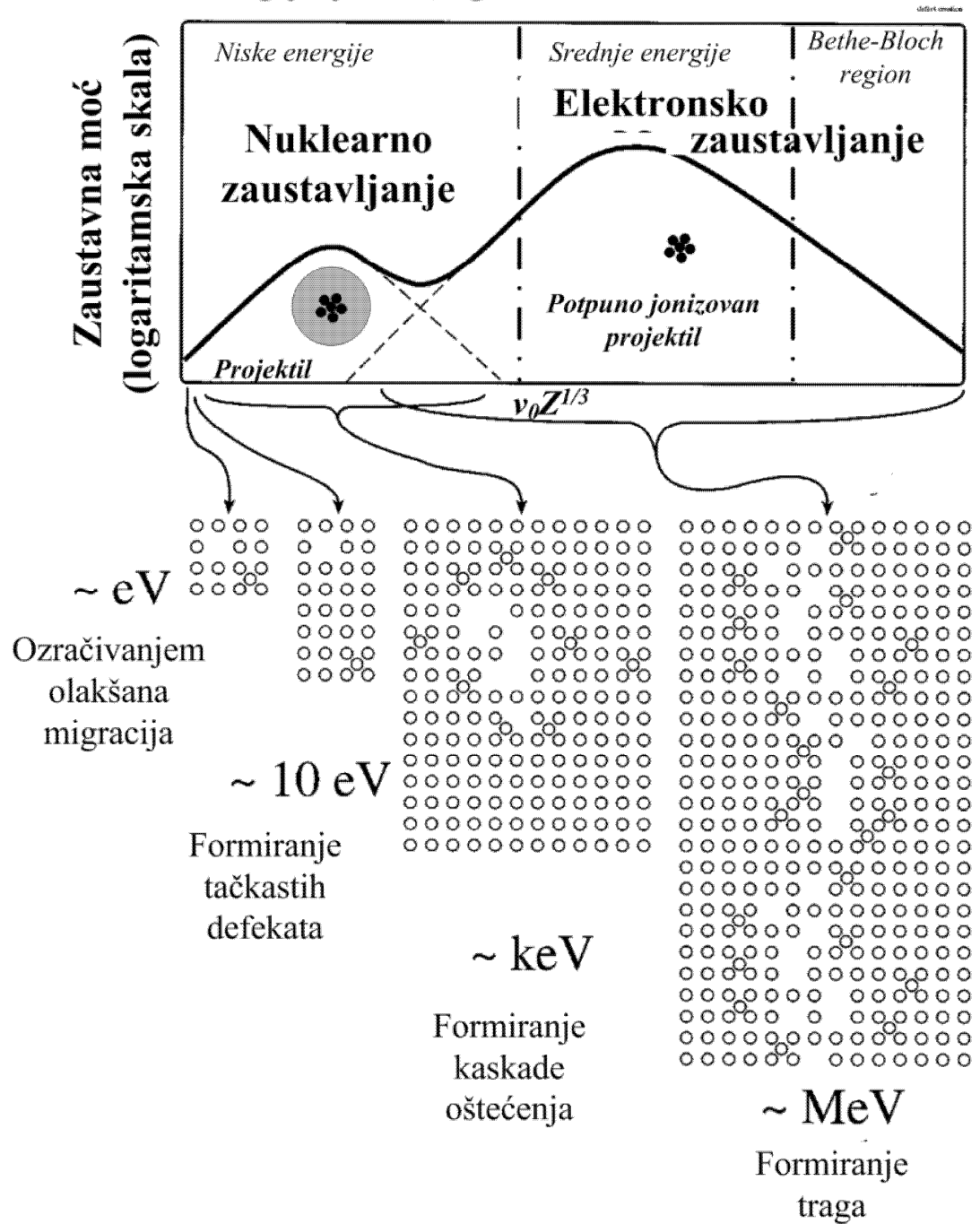
Материјал → мета

Врсте интеракција:

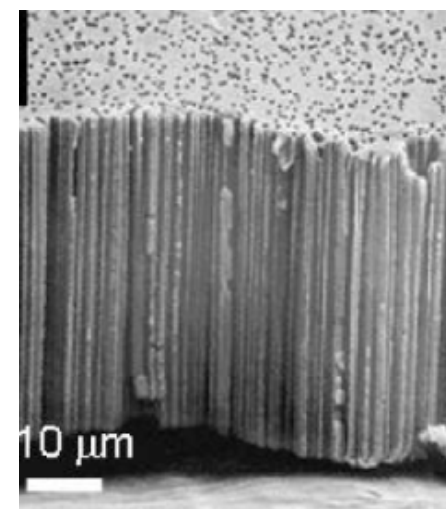
- Нуклеарно расејање
- Електронско расејање (захват електрона мете од стране пројектила и обратно)
- Нуклеарне реакције



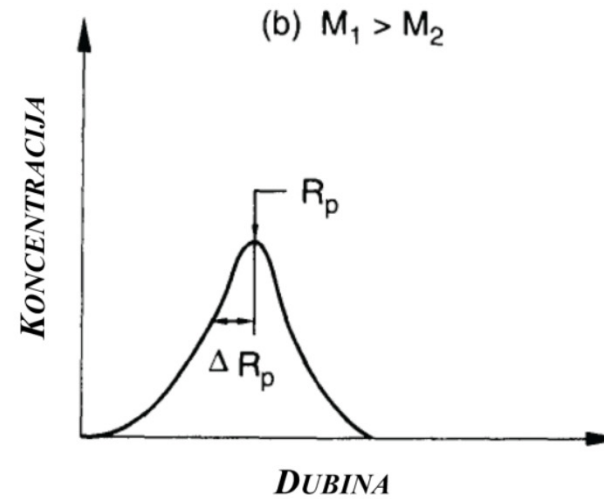
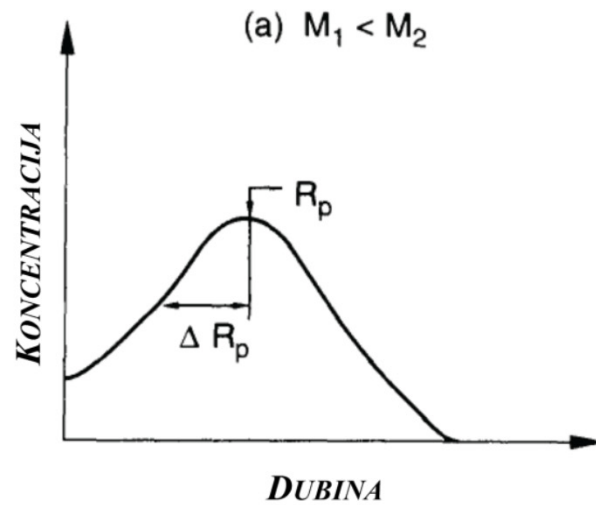
Energija jona (logaritamska skala) →



Ion Beam analysis
RBS, ERDA, PIXE, PIGE,
NRA, SIMS

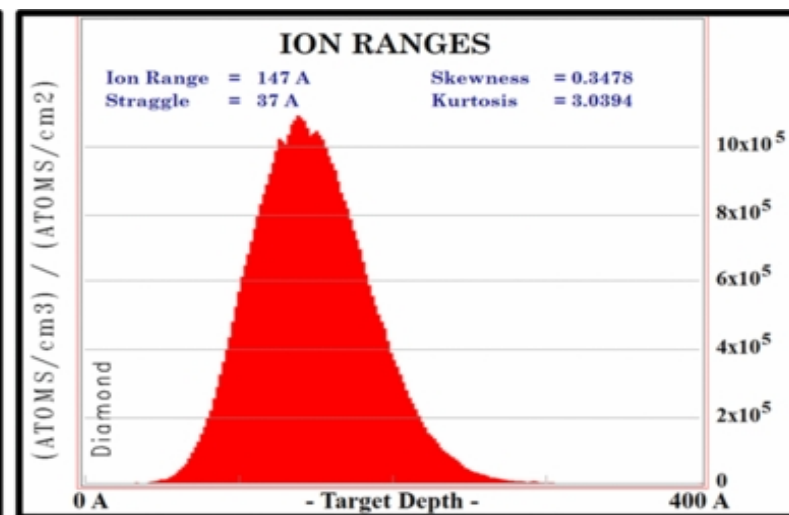
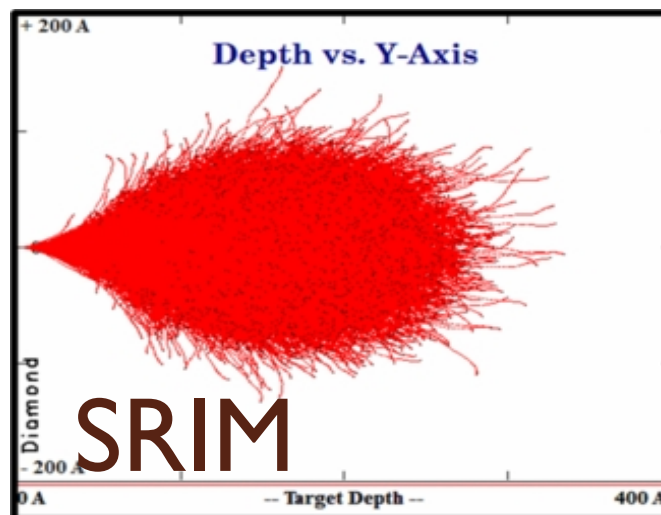


Продирање јона у материјал



- R_p пројектовани домет
- ΔR_p полуширина расподеле

$$\frac{dE}{dx} = \left(\frac{dE}{dx}\right)_n + \left(\frac{dE}{dx}\right)_e$$



О јонској имплантацији

Основни елементи сваког система за јонску имплантацију су:

- јонски извор
- убрзавајућа колона
- сепаратор маса
- комора за озрачивање мете

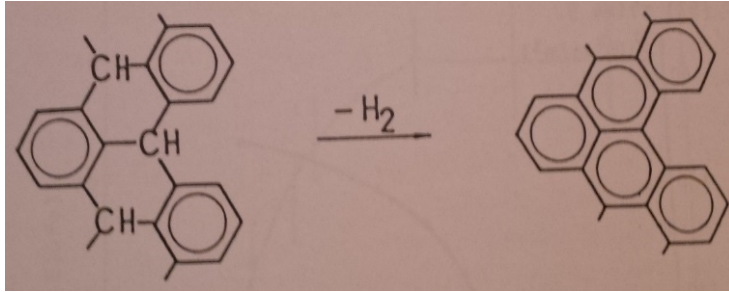


Машина М2, постројење "ФАМА"
Лабораторија за физику, ИНН "Винча"

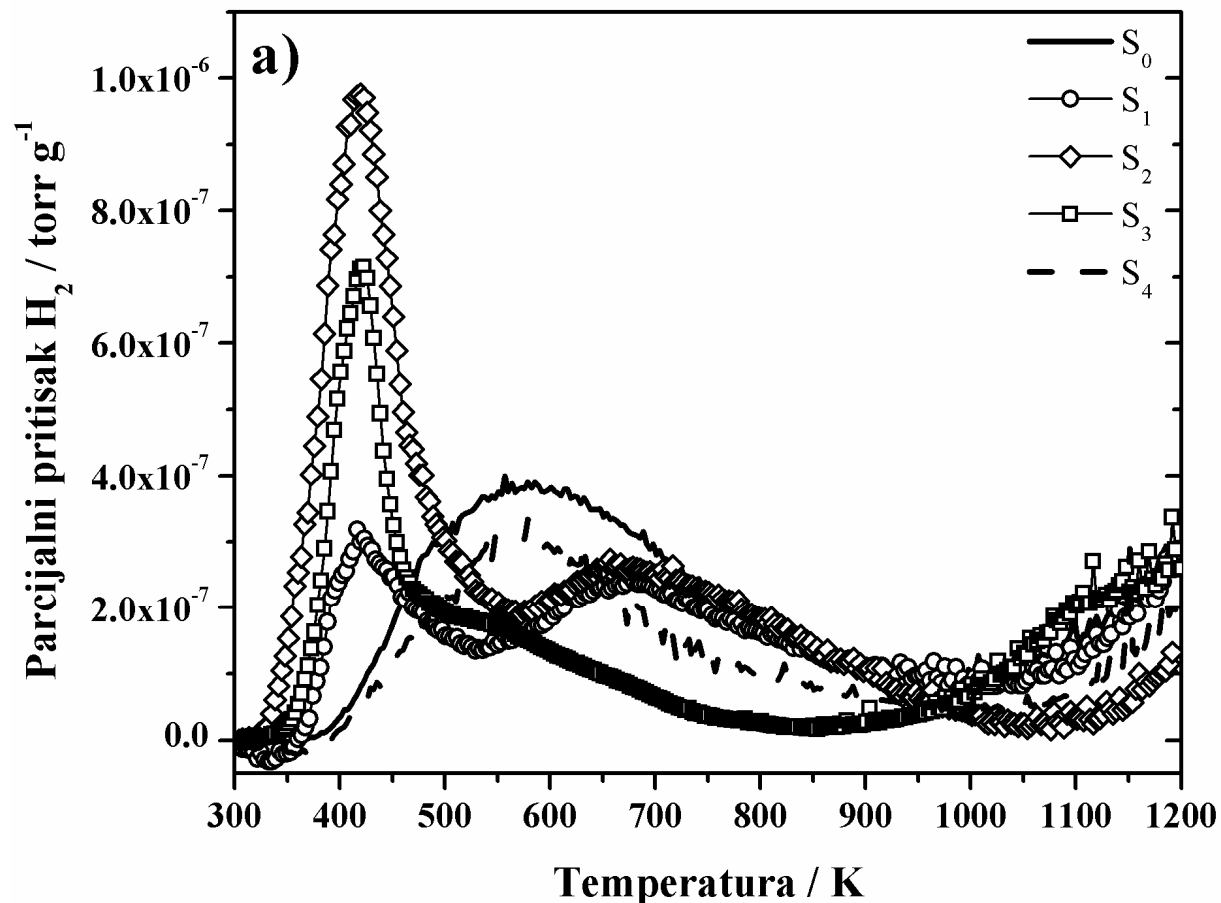
Шта нас интересује?

- механизам интеракције и издвајања водоника из стакластог угљеника озраченог протонима
- Процес хемисорпције водоника (на атомском нивоу)
- утицај имплантираних јона водоника на структурне, површинске и електрохемијске особине стакластог угљеника
- да се испитају електрохемијска својства система добијеног депозицијом платине на површину стакластог угљеника директним озрачивањем чвртог Pt-прекурсора снопом јона водоника

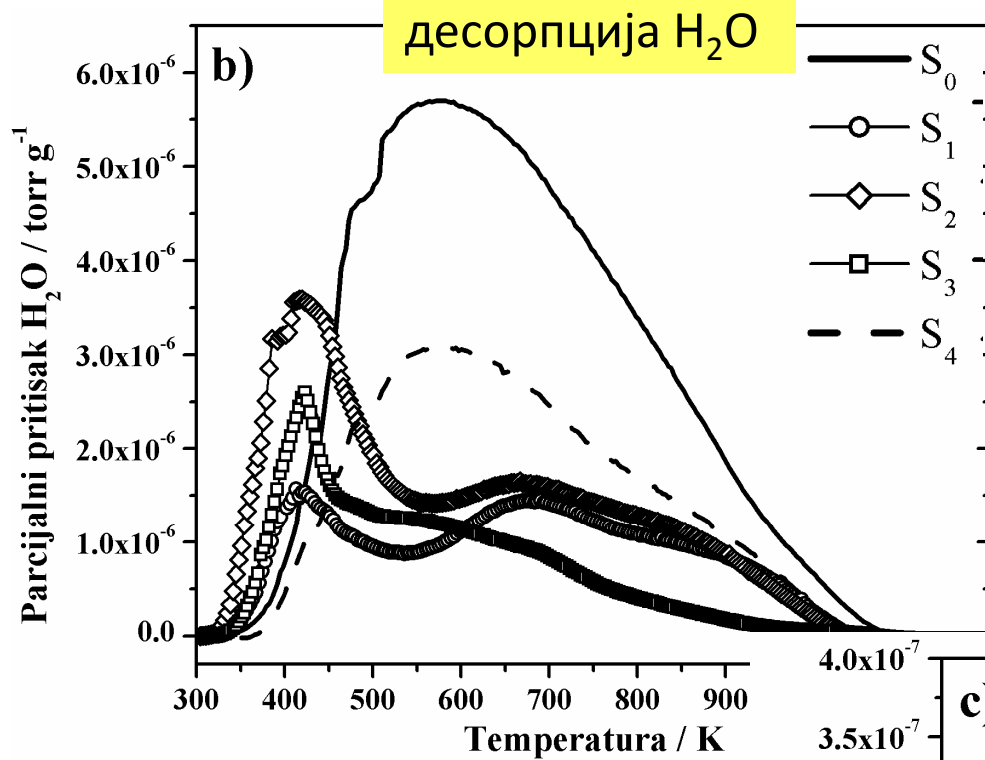
Десорпција водоника из стакластог угљеника озраченог протонским снопом



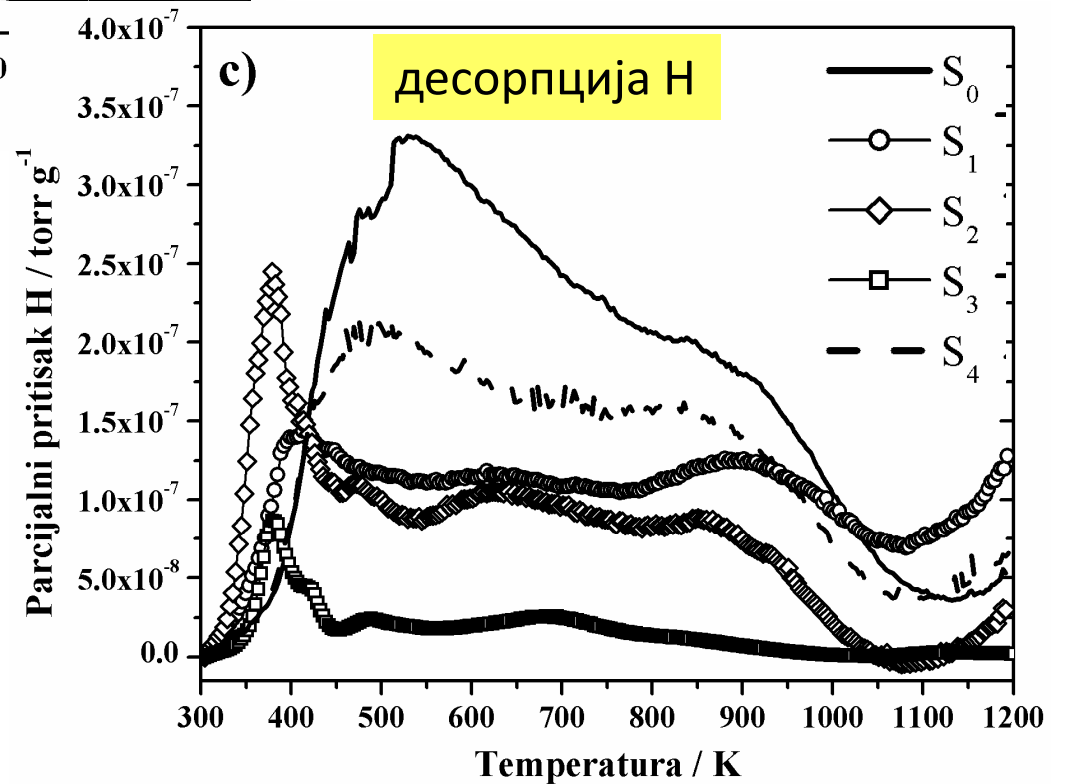
Карбонизација
 $T > 450\text{ }^{\circ}\text{C}$

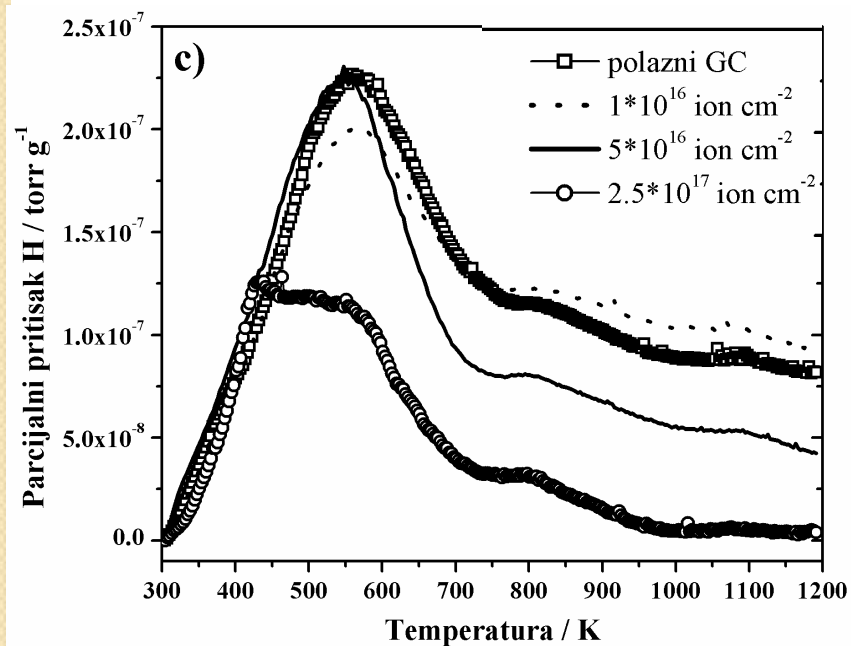
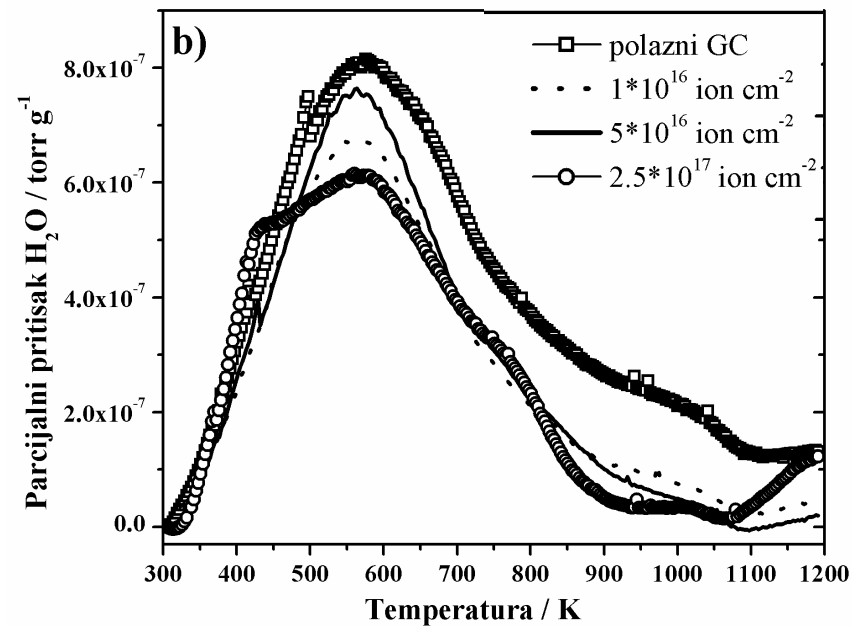
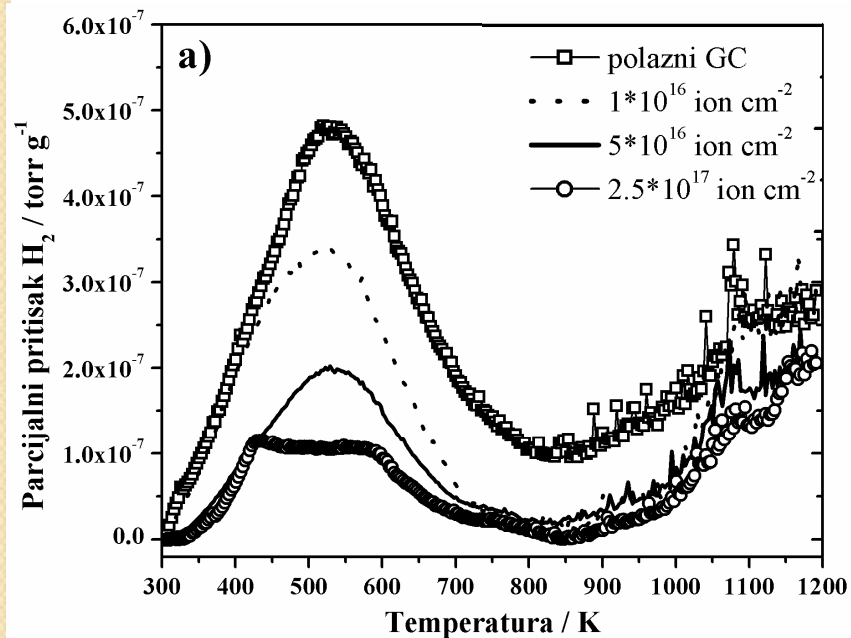


ТПД спектри су снимљени непосредно после (S1) и један (S2), четири (S3) и 30 дана (S4) након озрачивања и упоређени су са нетретираним стакластим угљеником (S0)



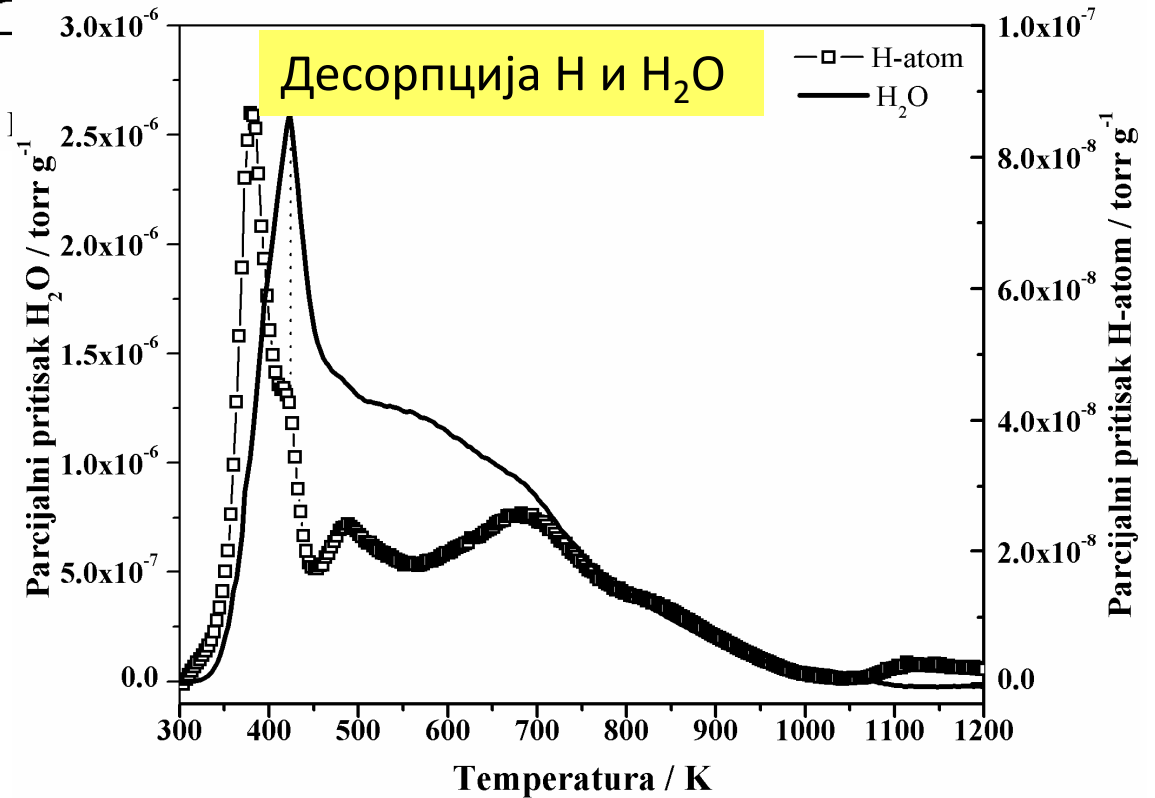
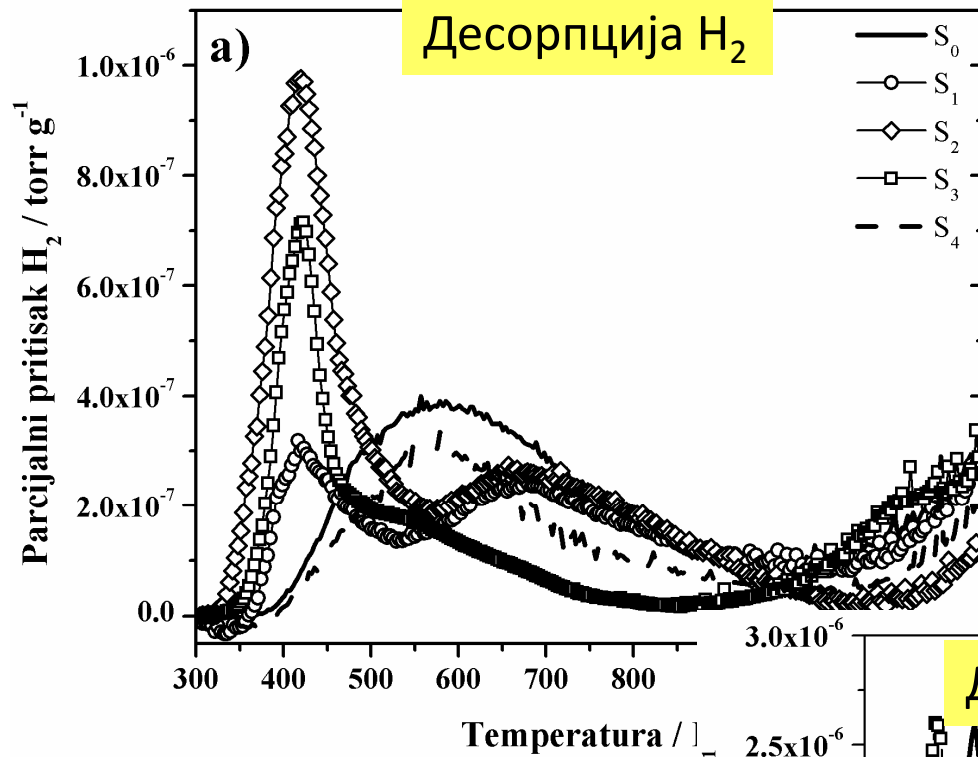
ТПД спектри су снимљени непосредно после (S1) и један (S2), четири (S3) и 30 дана (S4) након озрачивања и упоређени су са нетретираним стакластим угљеником (S0)



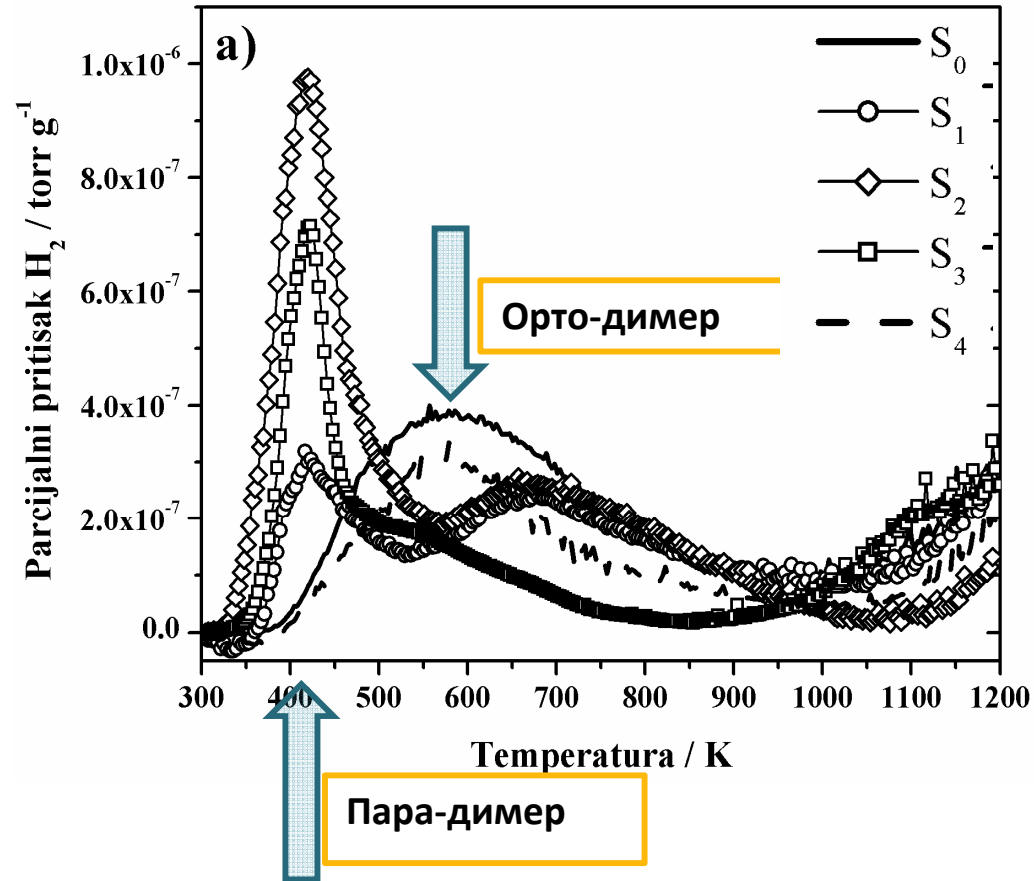


Термална десорпција а) H_2 , б) H_2O и с) H са стакластог угљеника након озрачивања различитим флуенсима. ТПД спектри су снимљени 20 дана после озрачивања

Порекло H_2 , H и H_2O ?

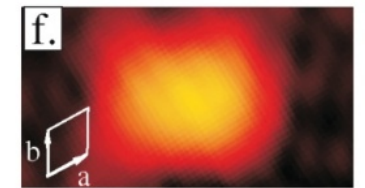
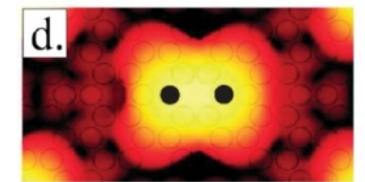
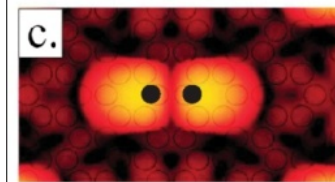
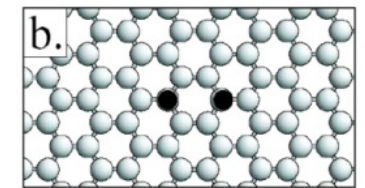
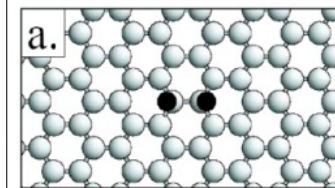


Порекло H₂, H и H₂O?



Орто-димер

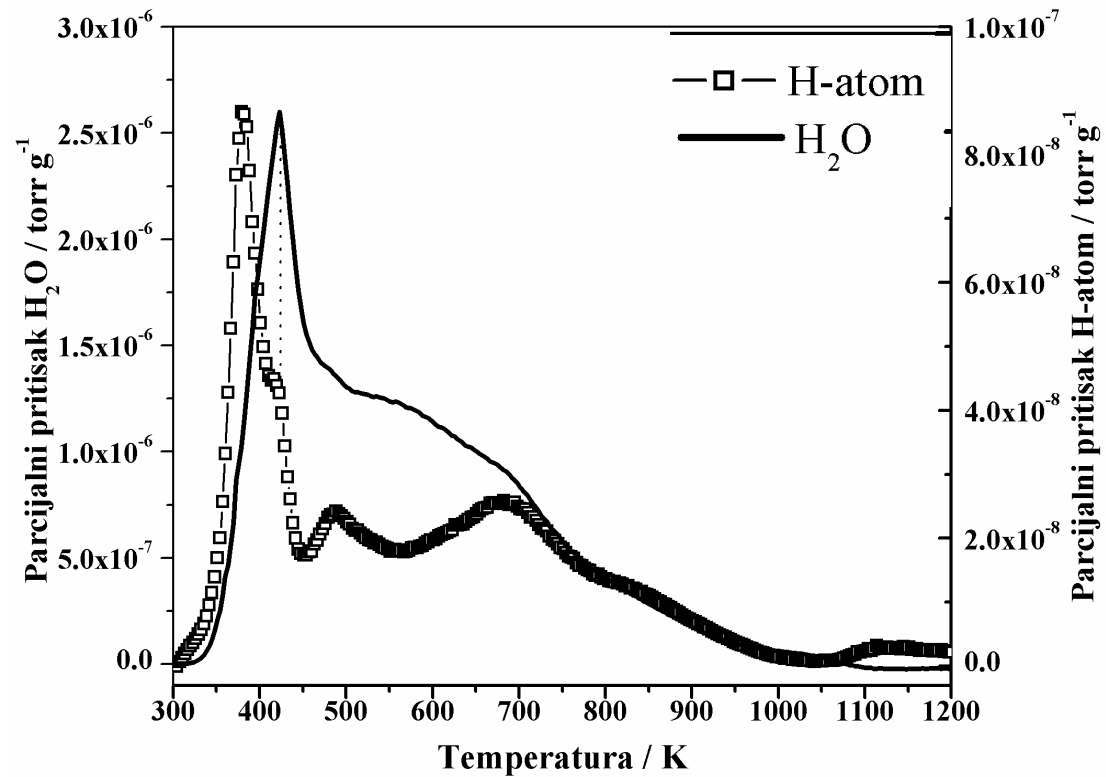
Пара-димер



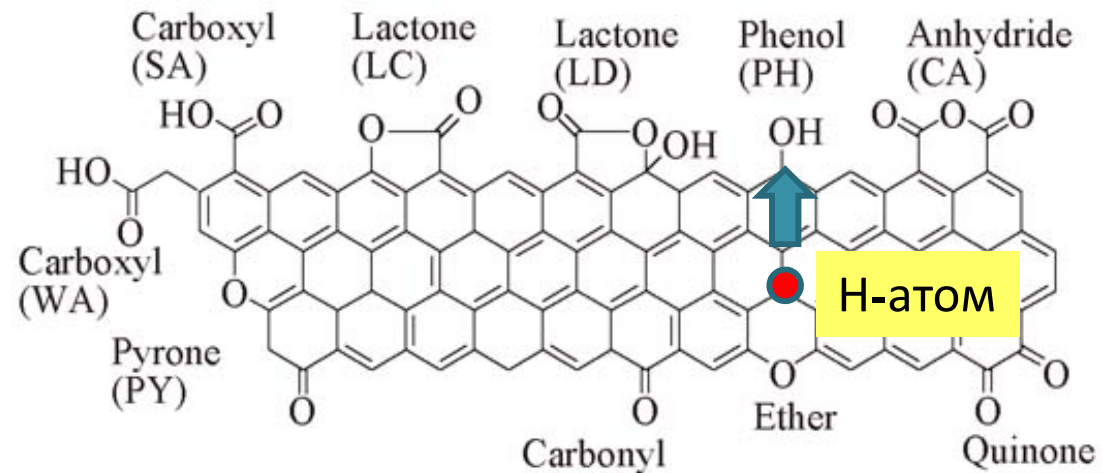
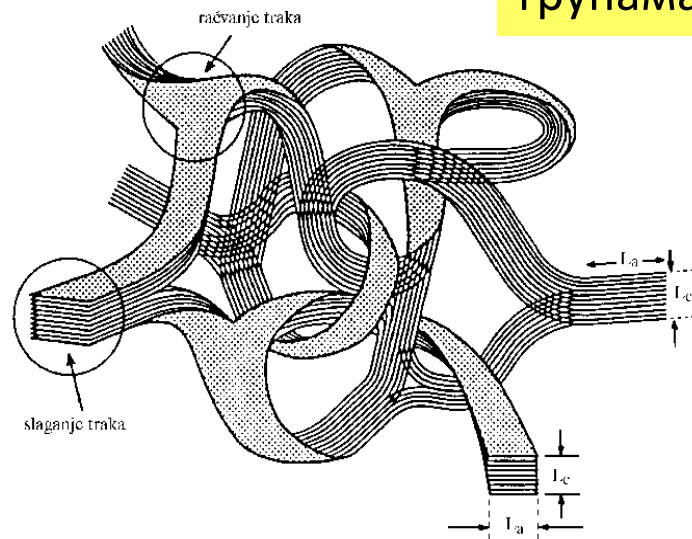
Hornekaer *et al.* Phys. Rev. Lett.
96 (2006) 156104

T_{max} ~ 420 K (пара димер)

T_{max} ~ 560 K (орто димер)



Услед дифузије Н-атом са кисеоничним функционалним групама (на ивичним С атомима) формира воду.



$$E_{des} = RT_{max} \ln \left[\frac{\nu T_{max}}{\beta} - 3.64 \right]$$

Термална десорпција атомског водоника

$E_{des} = 1.11$ eV (експ. вредност)

$E_{des} = 1.14$ eV (дифузија, DFT)

$E_{des} = 1.05 - 1.20$ eV (директна десорпција, DFT)

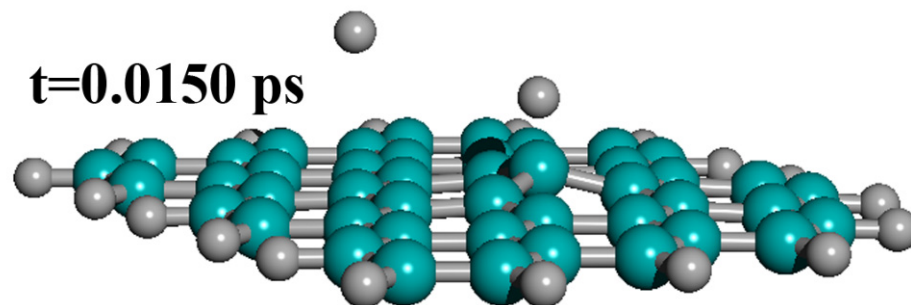
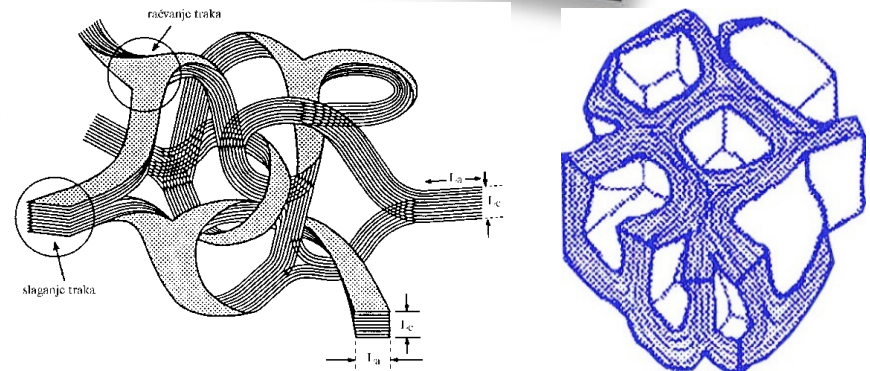
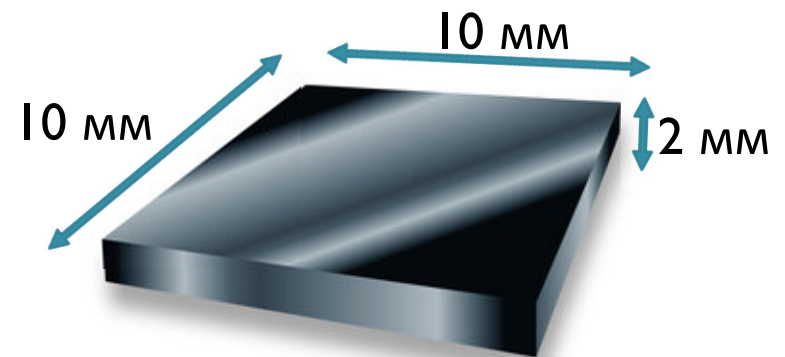
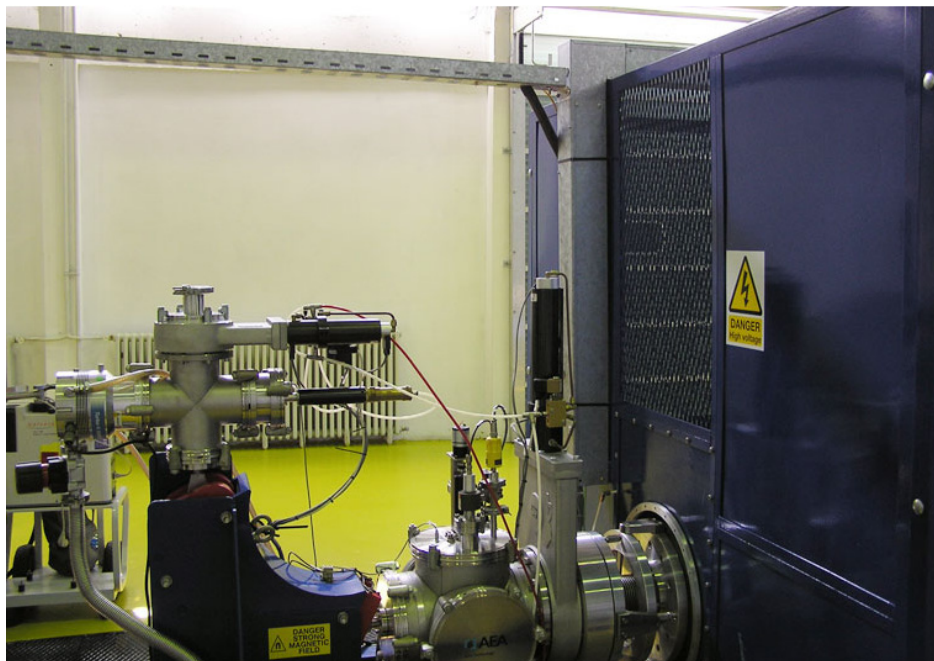
Tabela 3. Energija veze atomskog vodonika u različitim konfiguracijama na bazalnoj ravni i odgovarajuće pozicije pikova termalno desorbovanog molekuskog vodonika.

Konfiguracija	Pozicija pika, T_m (K)	Energija veze (eV)		
		Eksperiment (ovaj rad)	Eksperiment (Literatura)	Teorija (Literatura)
<i>Para dimer</i>	420	1.22	1.25 [189] ^a 1.28 [259] ^b	1.40 [189]
<i>Ortho dimer</i>	560	1.62	1.58 [189]	1.63 [189]
<i>Kovalentno vezan H atom, C-H</i>	>1200	>3.6	4.52 [113]	5.03 [174]

^adesorpcija H₂ sa grafita

^bdesorpcija H₂ sa ugljeničnih nanotuba

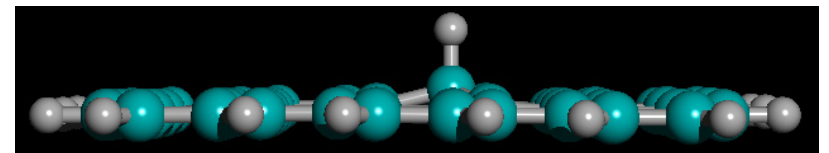
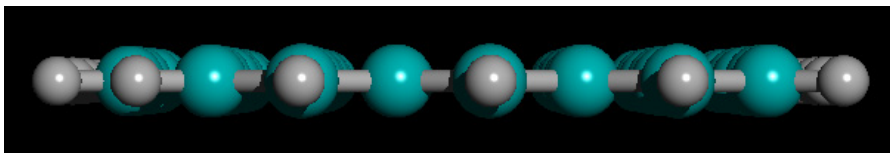
Моделовање процеса озрачивања стакластог угљеника

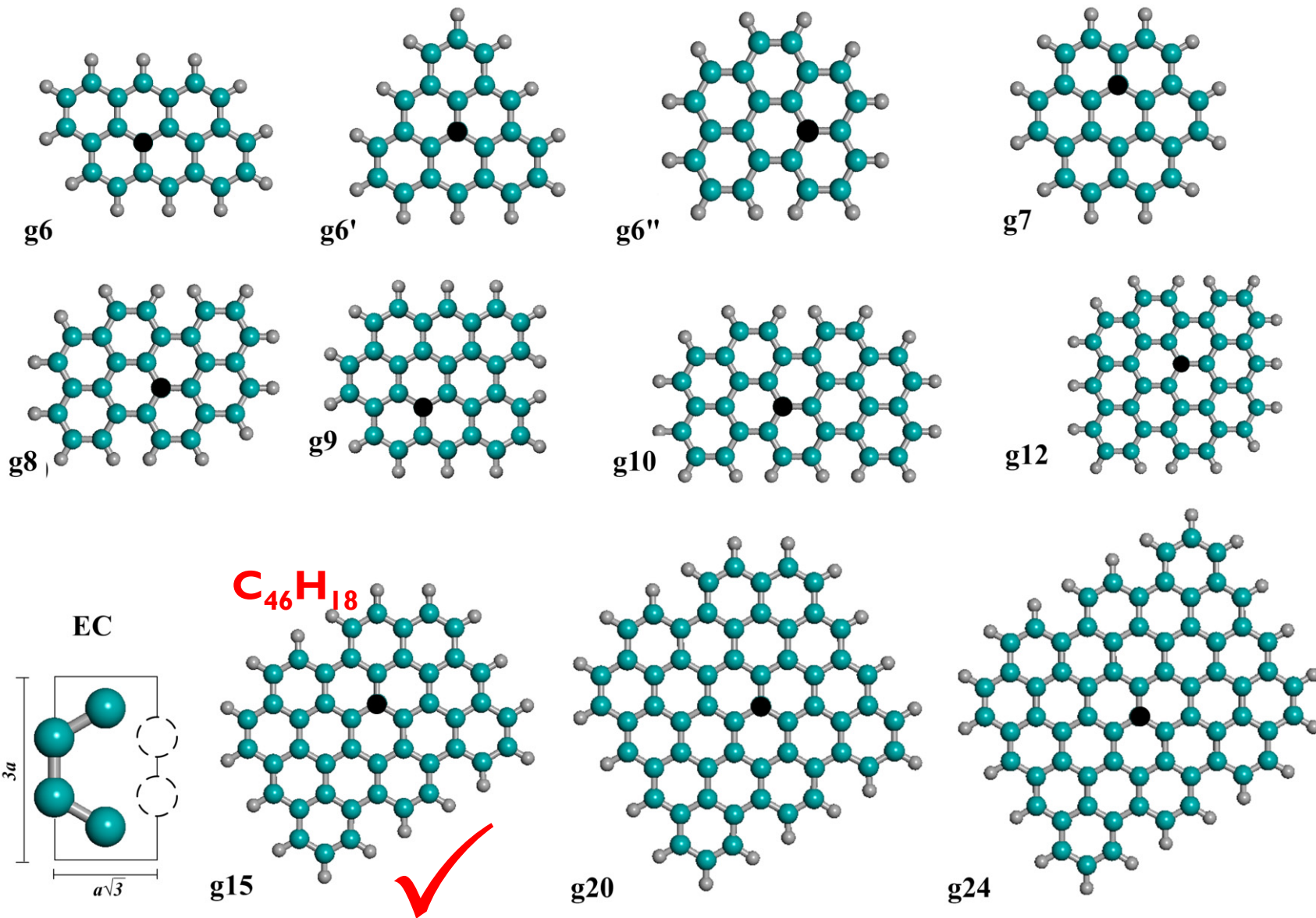


- Кванто-хемијски опис
- Семи-емпиријски метод (AM1)

Моделовање процеса озрачивања стакластог угљеника

- DFT vs семи-емпиријски метод (AM1)
- ◆ AM1 посебно параметризован за угљоводонике
- Идентификација одговарајуће молекулске структуре налик графену
- Критеријуми: енергија хемисорије, дужина C-H везе, измештај C атома на коме се дешава хемисорпција H атома





Молекулске структуре налик графену. Ознаке (g6, g7, ...) односе се на број шесточланих прстенова који чине одговарајућу молекулску структуру. Црним кругом означени су угљеникови атоми на којима се дешава адсорпција H атома. EC означава елементарну ћелију где a представља дужину C-C везе.

Tabela 2. Adsorpcione energije monomera i dimera pri različitom stepenu relaksacije

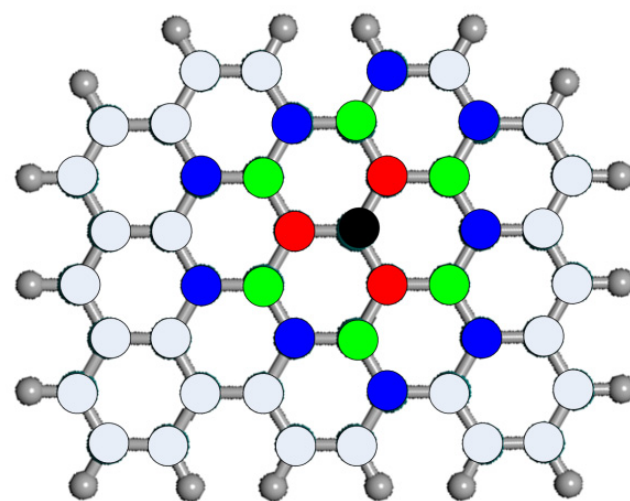
Konfiguracija	Energija adsorpcije (eV)		Reference
	Izračunate vrednosti	Literatura	
<i>Monomer</i>	-0.59 ¹	-0.57	[179]
	-0.72 ²	-0.67	[190],[238]
	-0.77 ³	-0.71	[239]
	-0.82 ⁴	-0.82	[234]

¹ samo ciljani C atom je relaksiran

² ciljani C atom i njegovi prvi najbliži susedi su relaksirani

³ dozvoljena je relaksacija do drugih najbližih suseda

⁴ dozvoljena je relaksacija do trećih najbližih suseda



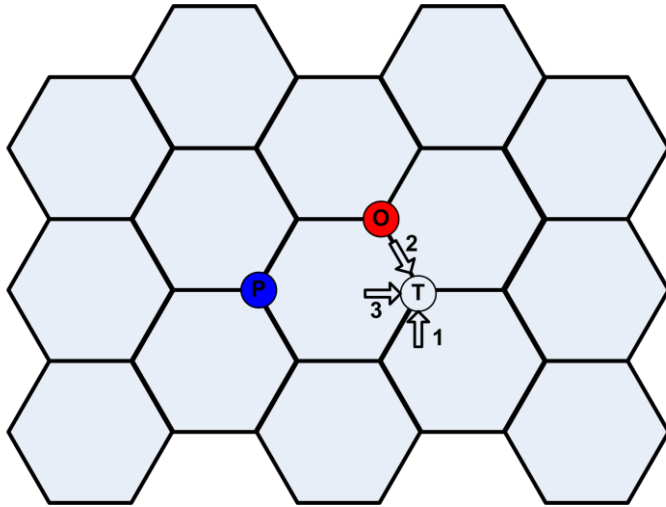
- Први најближи суседи
- Други најближи суседи
- Трећи најближи суседи

g15 – C₄₆H₁₈

Хемисорпција водоника – динамички приступ

Атом водоника, унапред задате кинетичке енергије, усмерен је ка циљаном атому угљеника (Т)

- Нормално на слој, 90°, стрелица 1
- Орто правац (О-Т), 60°, стрелица 2
- Пара правац (Р-Т), 60°, стрелица 3



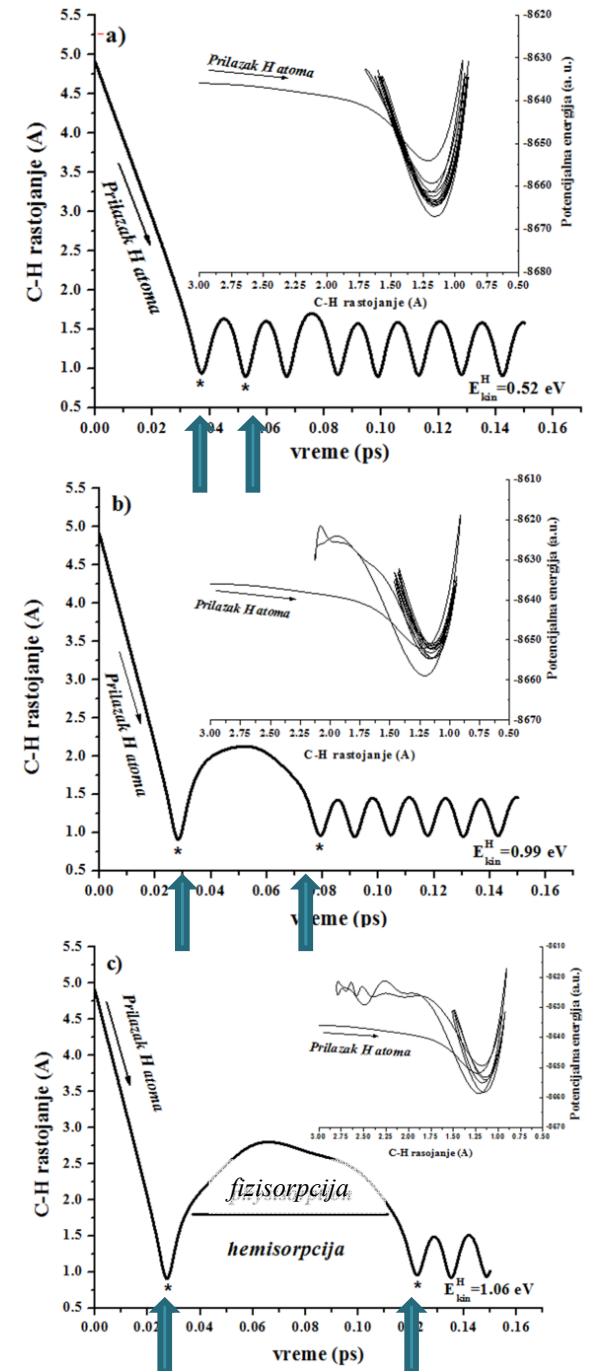
$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

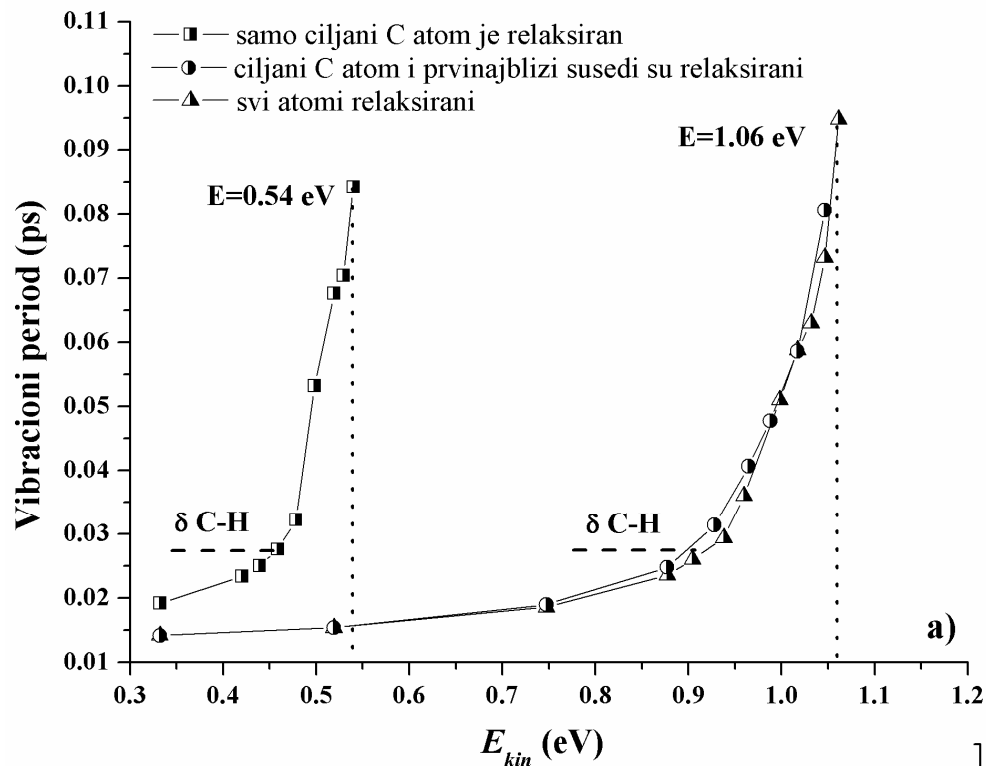
$$T = \frac{1}{v}$$



(dynamics.avi)

Промена С-Н растојања током времена у зависности од почетне кинетичке енергије Н атома.





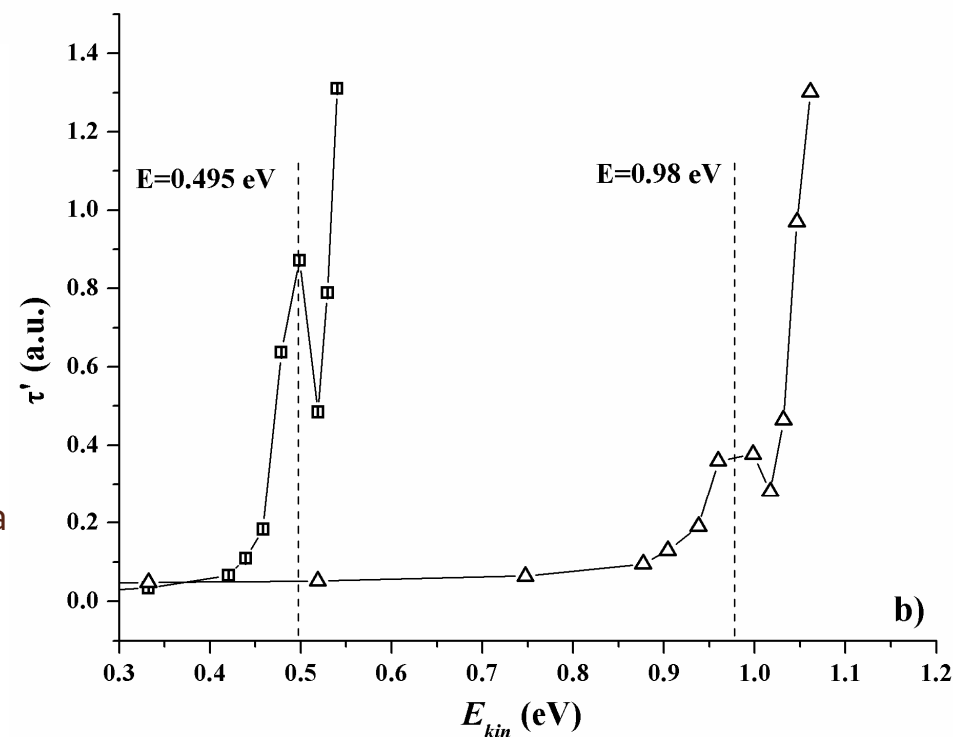
Промена вибрационог периода C-H везе у зависности од кинетичке енергије прилазећег H атома

90°

$E=0.54$ eV;

$E=1.06$ eV

Први извод кривих вибрационог периода (τ') за случај када је релаксација дозвољена само циљаном C атому (-□-) и циљаном C атому заједно са његовим првим суседима (-Δ-).



b)



Орто_1

(orto pravac-hemisorpcija.avi)
(orto pravac-rasejanje.avi)



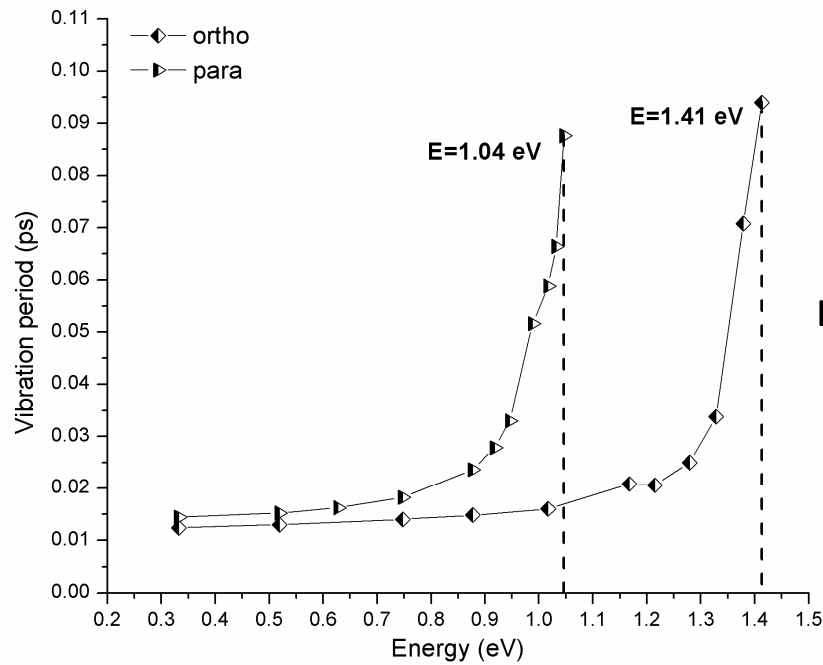
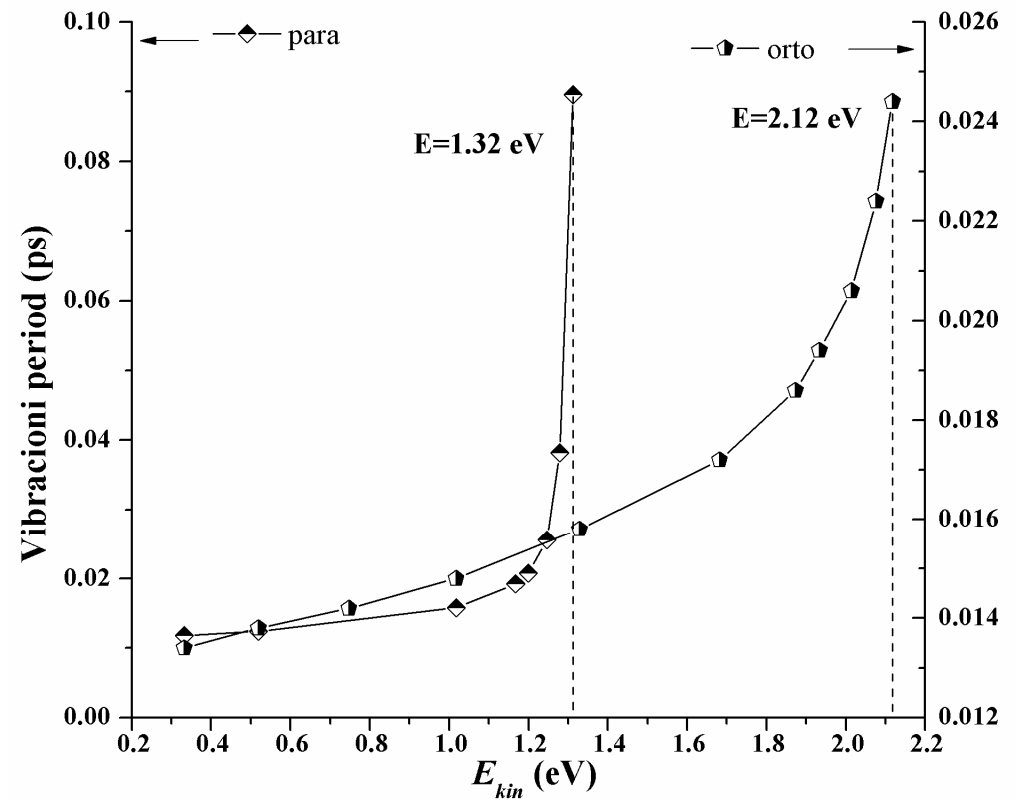
Орто_2

Вибрациони период С-Н везе у функцији почетне кинетичке енергије Н атома који се приближава циљаном С атому дуж орто и пара правца под углом од 60°.

60°

$E_{para} = 1.32 \text{ eV}$,

$E_{orto} = 2.12 \text{ eV}$



H_2 из пара правца

$E_b \sim 0.2 \text{ eV}$ (потенцијална баријера за хемисорпцију)

$E_{para} + E_b \sim 1.25 \text{ eV}$

$E_{para} = 1.22 \text{ eV}$ (TPD, експеримент)



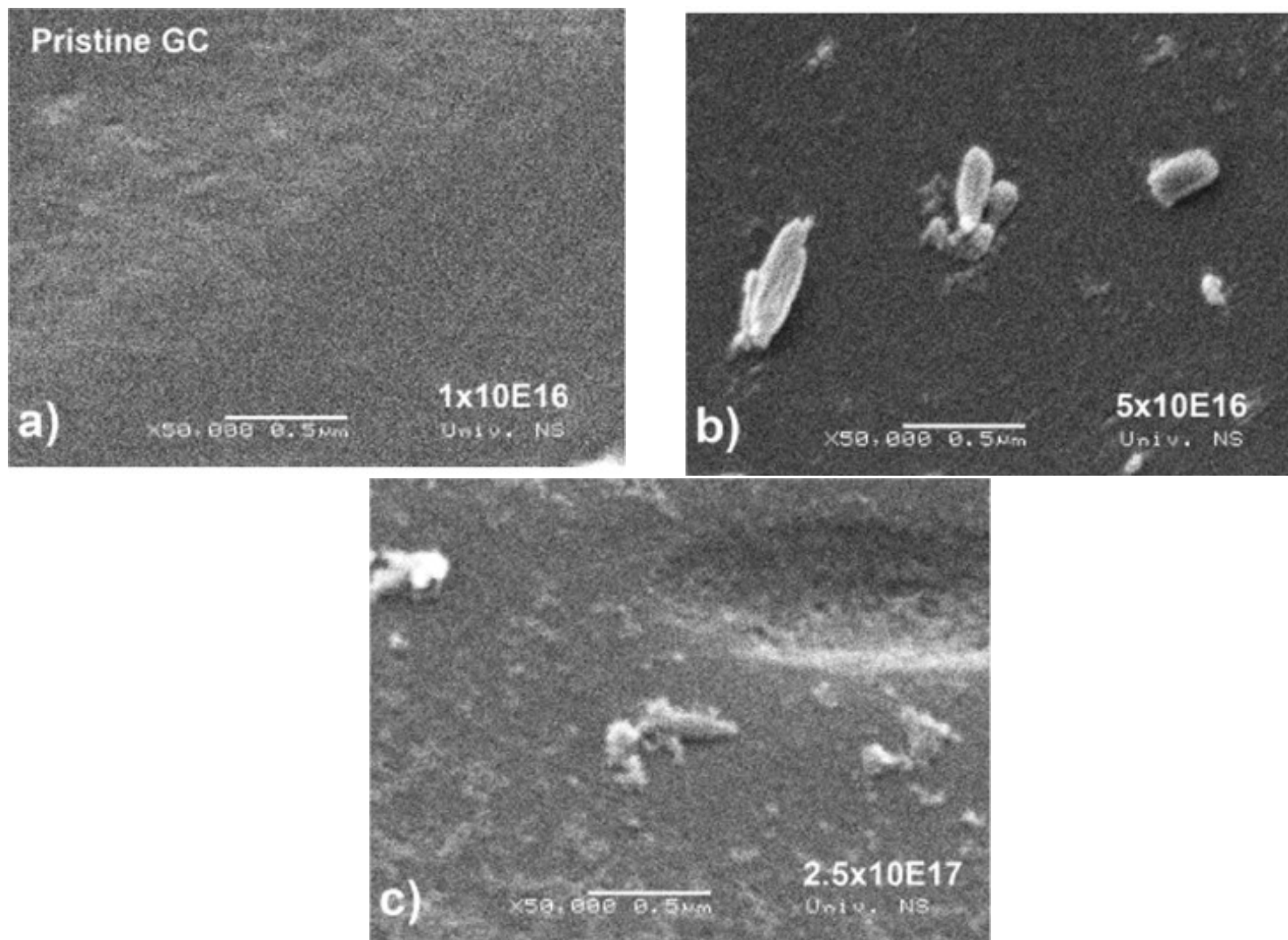
H_2 из орто правца

$E_{orto} + E_b \sim 1.65 \text{ eV}$

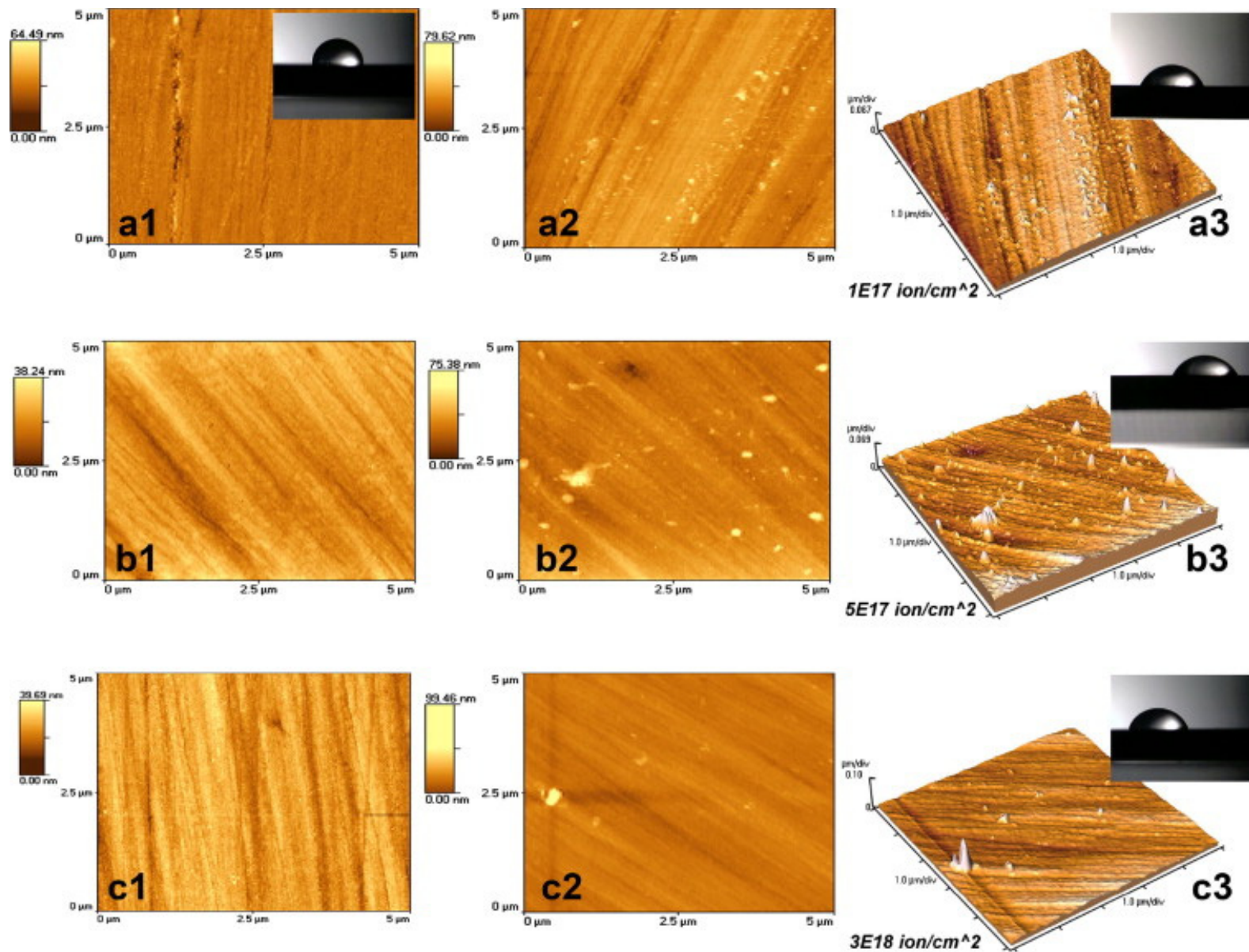
$E_{orto} = 1.62 \text{ eV}$ (TPD, експеримент)

Вибрациони период С-Н везе у функцији почетне кинетичке енергије Н-атома који се приближава С атому у орто/пара позицији за случај када је на циљаном атому угљеника већ хемисорбован атом водоника.

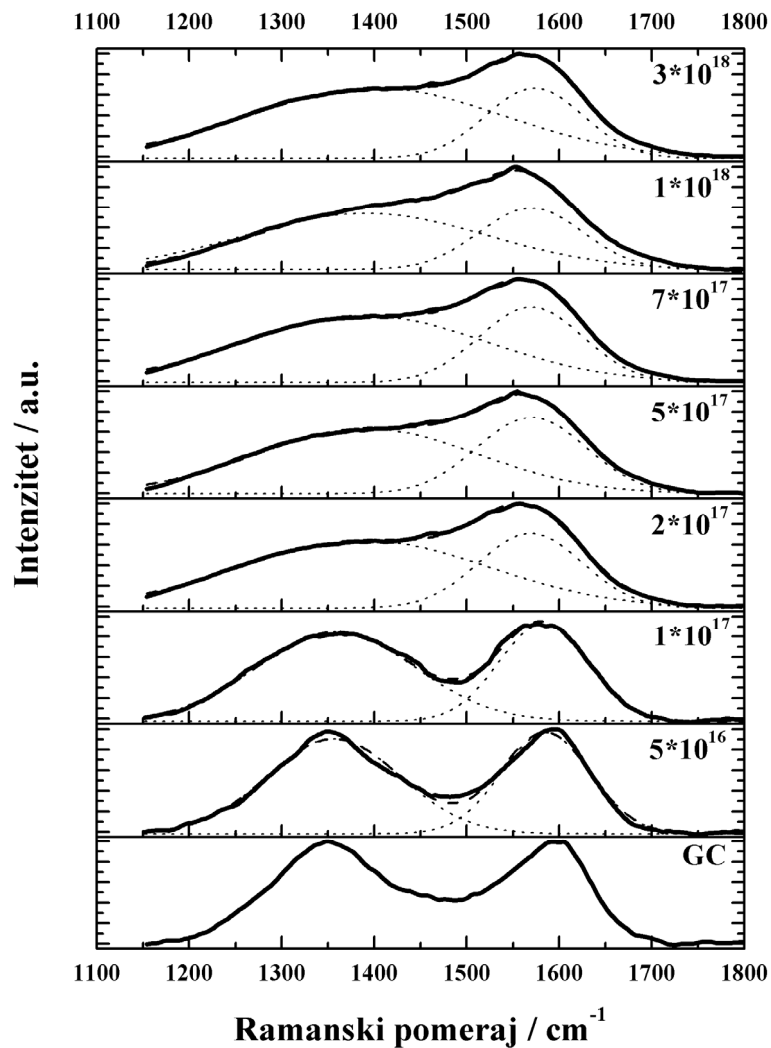
Утицај имплантације водоника на физичкохемијска својства



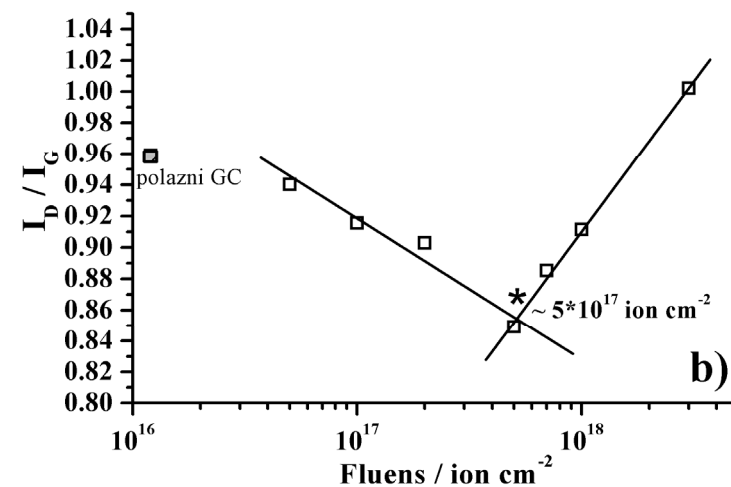
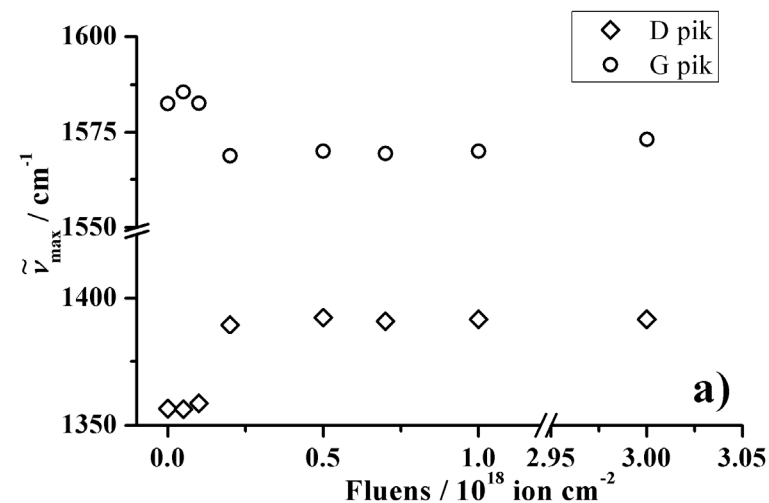
Површина стакластог угљеника након озрачивања H^+ јонима при различитим флуенсима. Примењен флуенс је назначен у доњем десном углу у делу a, b и c.



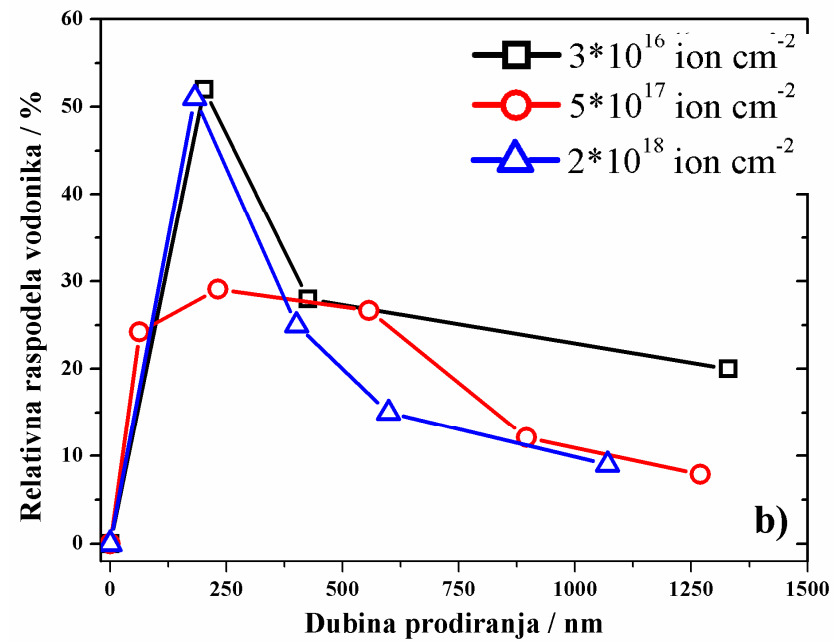
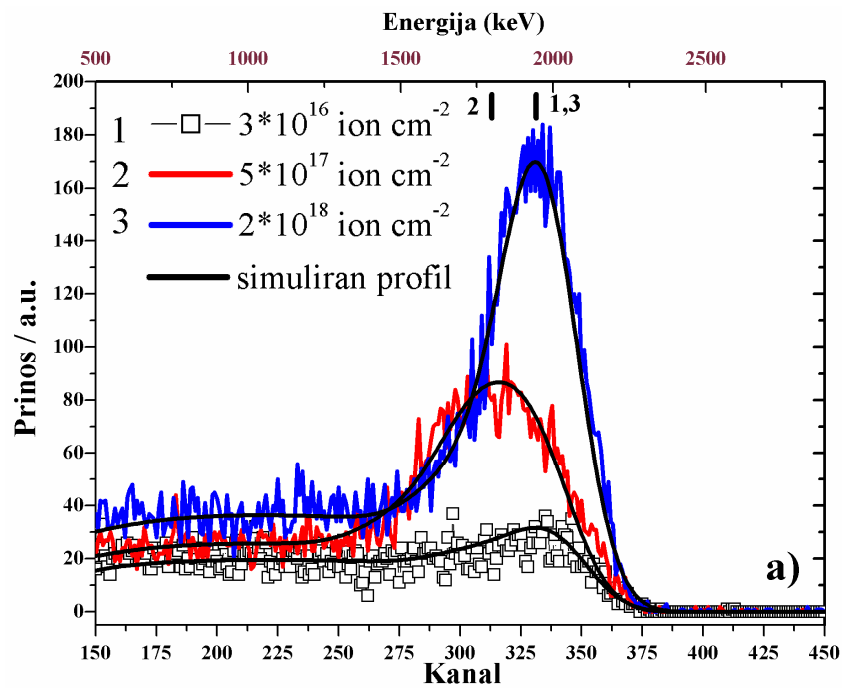
Микроскопија атомских сила озрачених [2D(a2, b2, c2) и 3D (a3, b3, c3)] и неозрачених делова [2D (a1, b1, c1)] полиране површине стакластог угљеника. Примењен флуенс је назначен у доњем левом углу сегмената а3, b3 и c3. Уметнуте фотографије представљају капљице воде (8 μ l) на површини стакластог угљеника.



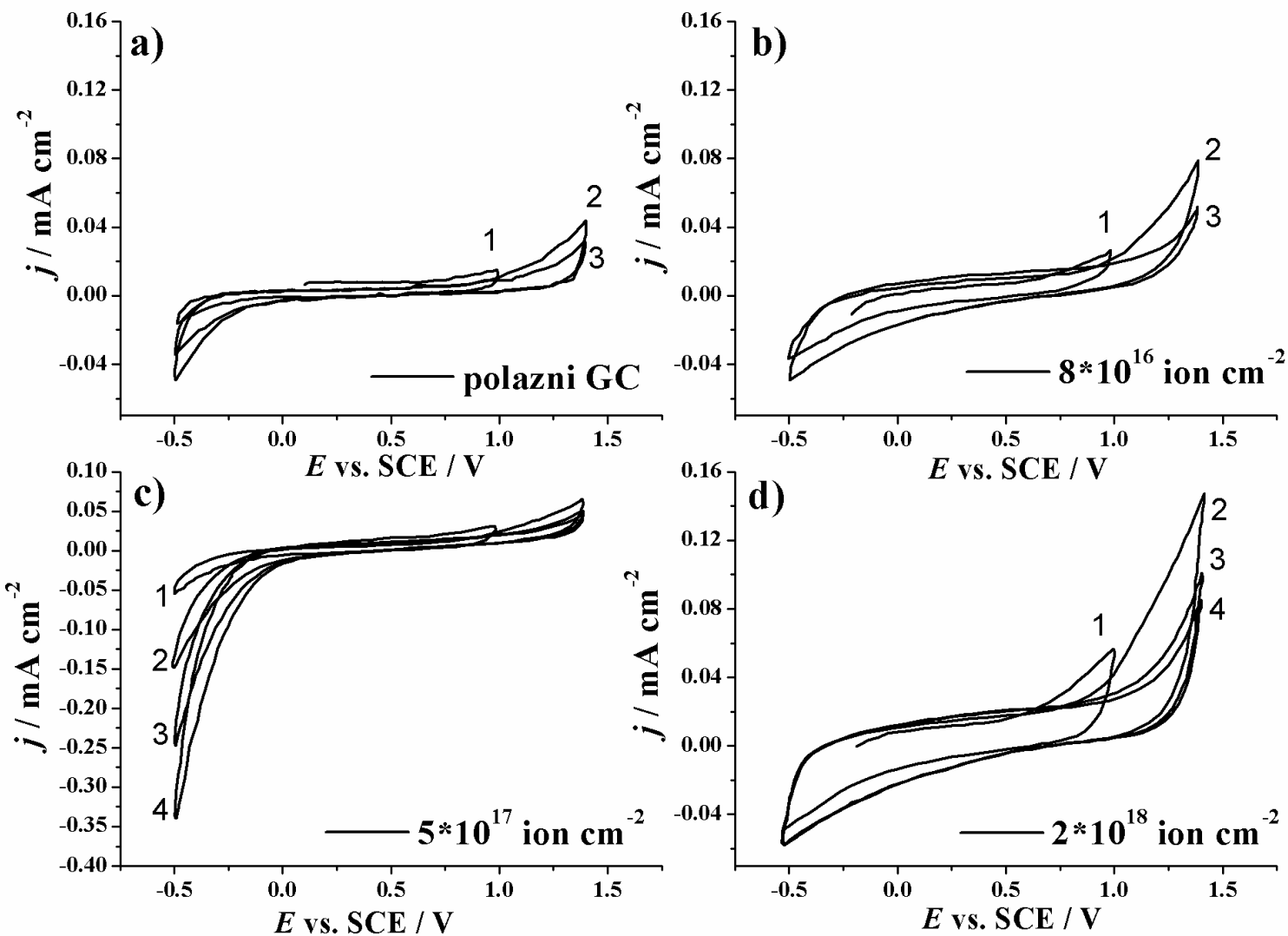
Рамански спектри стакластог угљеника озраченог протонима енергије 15 keV при различитим флуенсима



а) Положај максимума D и G пика у функцији примењеног флуенса. б) Однос интензитета D и G пика добијених након деконволуције раманског спектра.



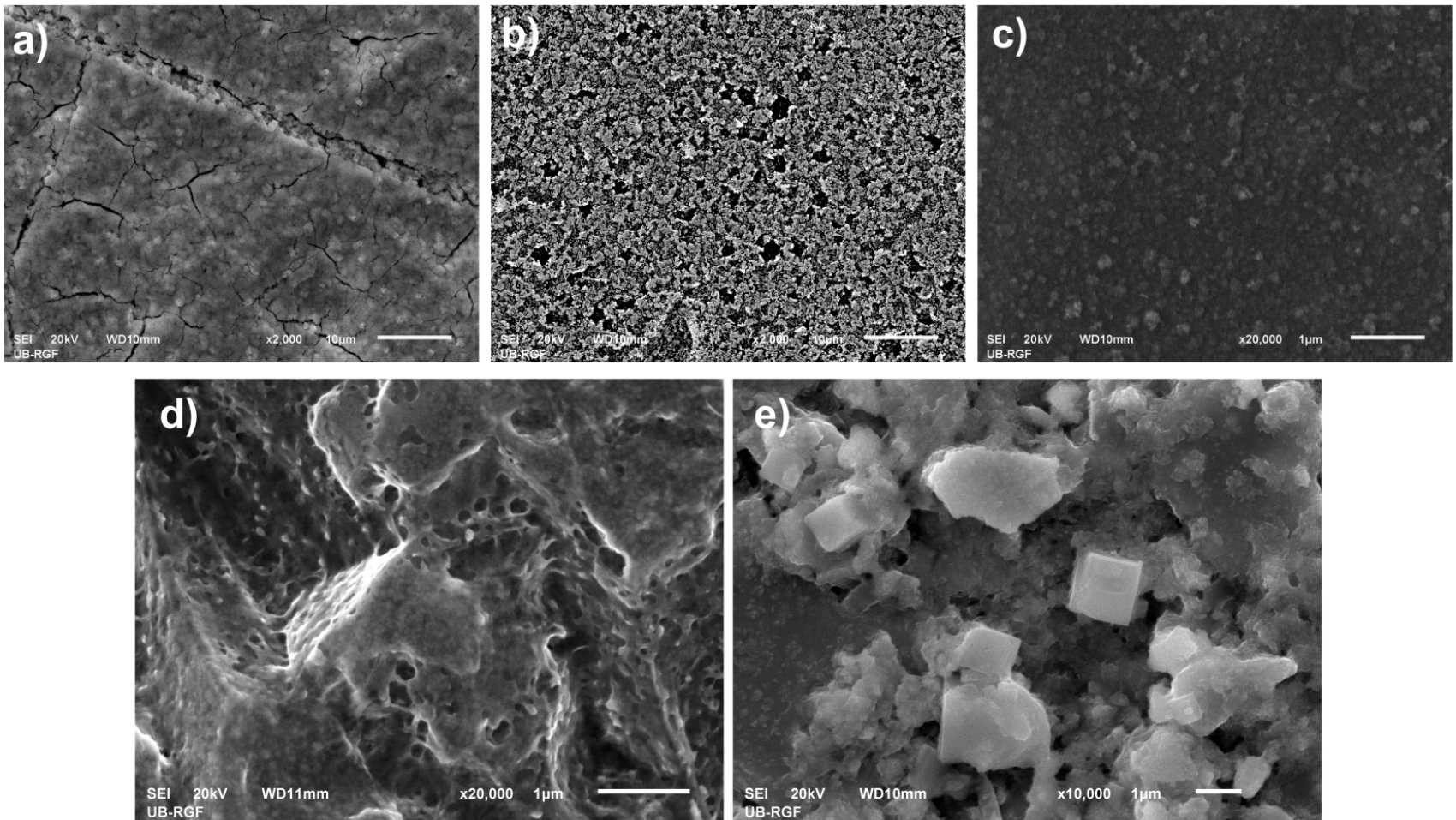
a) ERDA spektri i b) profili koncentracije vodonika po dubini staklastog ugljenika ozracenog snopom 15 keV H⁺ jona pri razlicitim fluencijama.



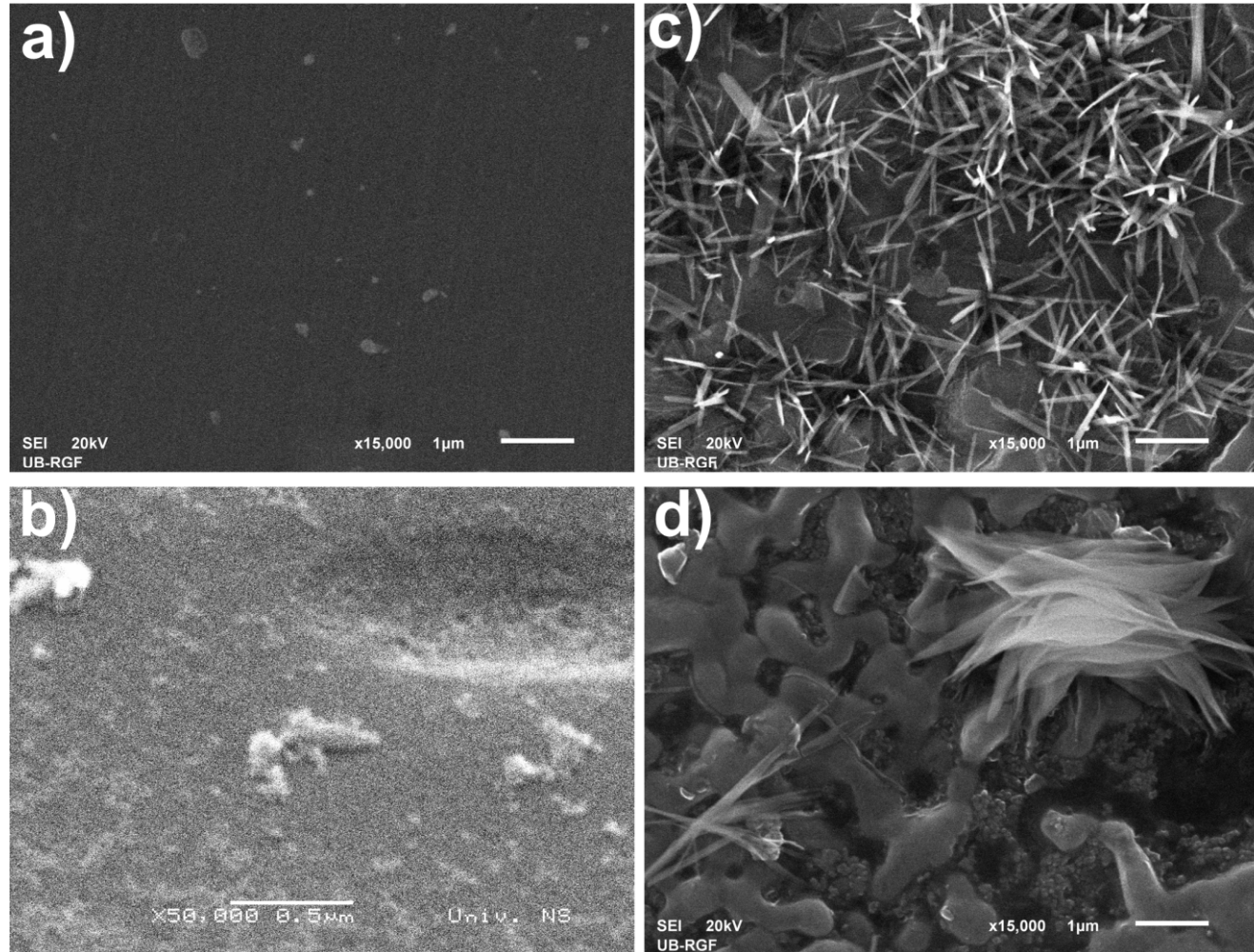
Цикловолтамограми нетретираног а) и протонима озраченог стакластог угљеника флуенсима б) $8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, в) $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ и д) $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ у деаерисаном 0.5 М раствору сумпорне киселине. Бројеви поред волтамограма показују број циклуса.

Депозиција платине из чврстог прекурсора помоћу снопа јона водоника

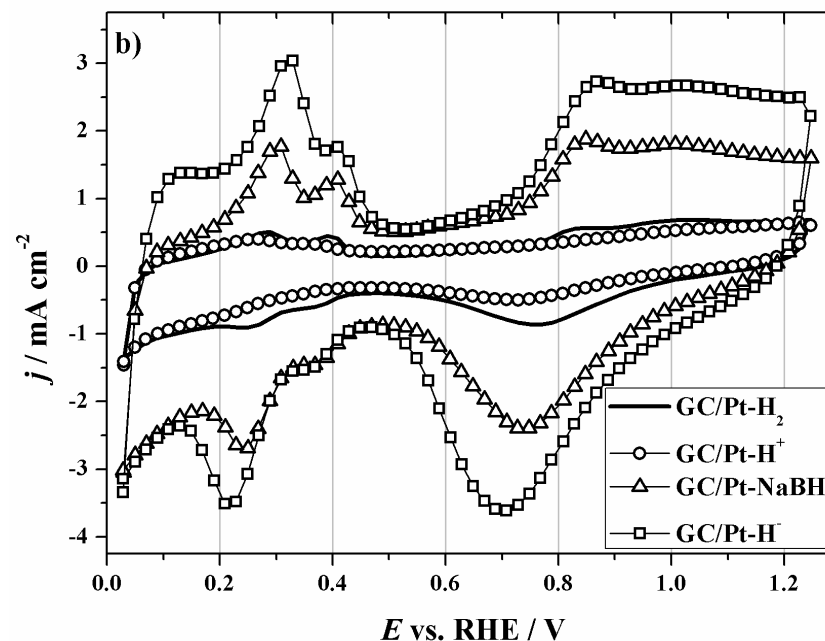
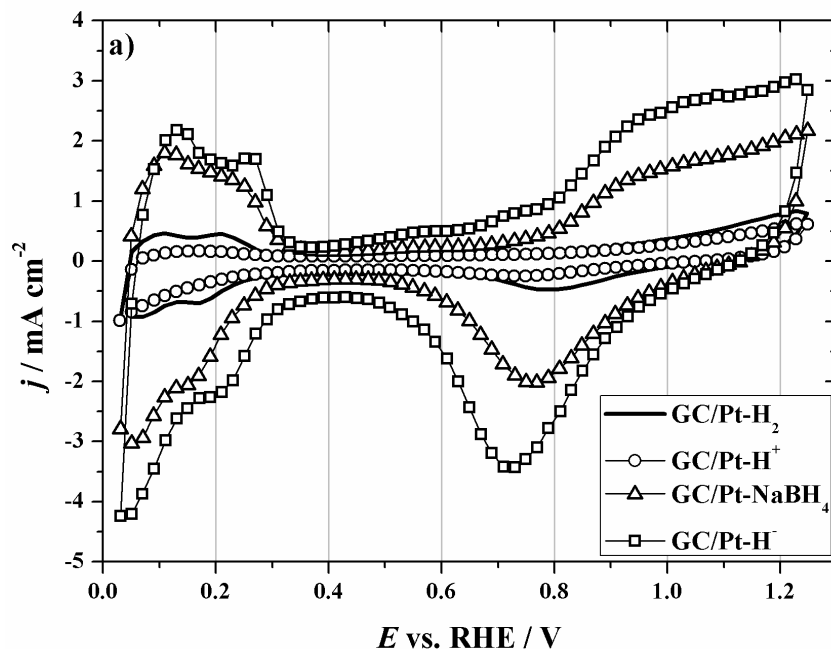
- Платина је најзаступљенији катализатор у ниско-температурским горивним ћелијама
- Висока цена → смањење количине платине и повећање искоришћења
- $0.250 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2} \rightarrow 0.05 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$
- Електродиспозиција, спатеровање, јонским снопом помогнута депозиција (eng. *IBAD*)
- У нашем случају, испитивано је како озрачивање снопом реактивних врста, H^+ и H^- , утиче на морфологију и електрокаталитичка својства



SEM микрографије платинских депозита добијених након редукције у b) H_2 и c) NaBH_4 и после озрачивања са d) H^+ и e) H^- јонима. Морфологија Pt прекурсора пре третмана дата је у делу a).



Микрографије површине стакластог угљеника пре (a) и после озрачивања са H⁺ (b) и H⁻ јонима (c, d). Стакласти угљеник озрачен је флуенсом $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$.

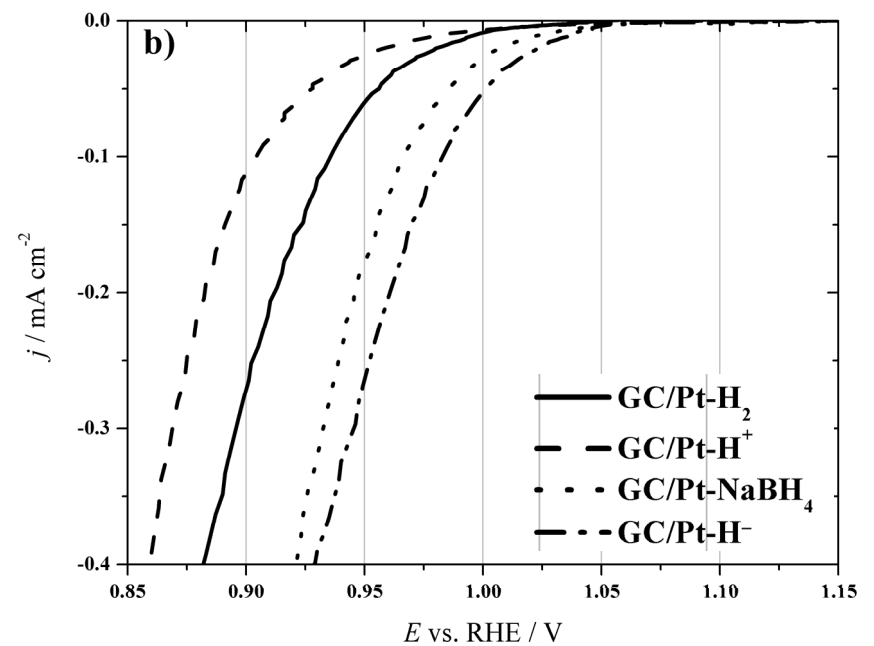
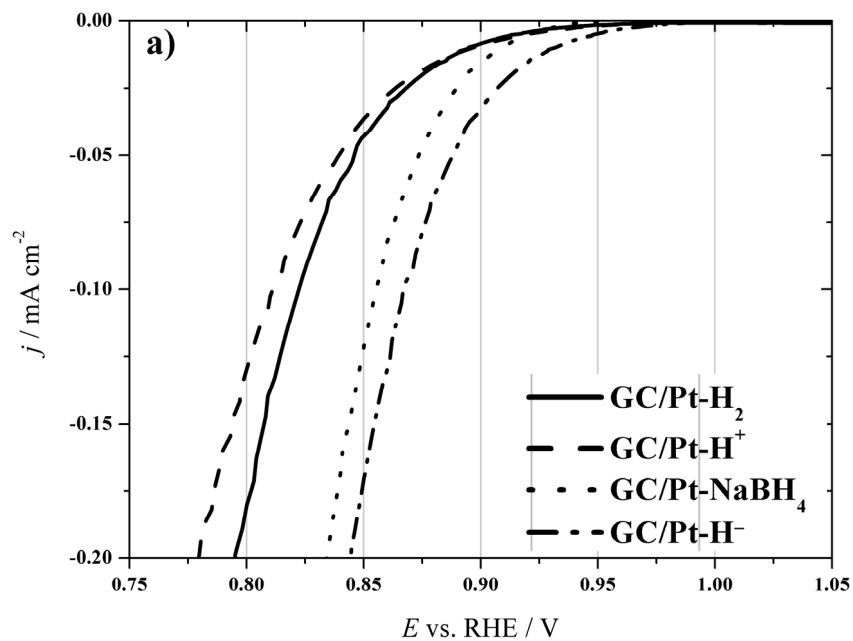


Стабилни цикловолтамограми GC/Pt електрода у деаерисаним (N_2) растворима а) 0.05 M H_2SO_4 и б) 0.1 M KOH; брзина скенирања 50 mV s^{-1}

Tabela 4. Geometrijska površina platinskog depozita na staklastom ugljeniku (GP), odgovarajuća količina platine, realna površina određena ciklovoltometrijski (RP) i realna površina Pt katalizatora po jedinici mase (RPM).

<i>elektroda</i>	<i>GP / cm²</i>	<i>Količina Pt / mg cm⁻²</i>	<i>RP* / cm²</i>	<i>RPM/m²g⁻¹</i>
GC/Pt- H_2	0.129	0.271	4.91	1.81
GC/Pt- H^+	0.137	0.255	2.09	0.82
GC/Pt- $NaBH_4$	0.132	0.265	20.83	7.86
GC/Pt- H^-	0.149	0.235	26.51	11.28

*normalizovano prema geometrijskoj površini od 1 cm^2



Анодни скенови GC-Pt електрода у кисеоником засићеном раствору а) 0.05 M H_2SO_4 и б) 0.1 M KOH у области потенцијала кинетички контролисане редукције кисеоника; брзина скенирања 5 mV s^{-1}

Закључак

- Теорија која објашњава формирање H_2 на самој површини монокристала графита услед хемисорпције ниско-енергетских атома водоника (0.2 eV), применљива је и на случај неуређене структуре стакластог угљеника и имплантације високо-енергетских H^+ јона (15 keV) дубоко испод површине материјала.
- AM1 метод, у оквиру HyperChem-a, омогућава динамичко моделовање процеса озрачивања. Резултати рачуна AM1 показују да хемисорпција атомског водоника зависи од кинетичке енергије H атома, упадног угла и прилазног правца
- Постоји критични флуенс ($2\text{-}5 \times 10^{17} \text{ H}^+/\text{cm}^2$) при ком долази до најизраженијих промена физичкохемијских особина стакластог угљеника
- Озрачивање H^+ јонима представља нов начин редукције платинског прекурсора. Предности: врло развијена површина, одлична адхезија. Примена: горивне ћелије, припрема електрокатализатора са ултра-ниским количинама платине и других метала/легура

Mi Casa Es Su Casa

- Др Зоран Лаушевић
- Др Ана Калијадис
- Др Зоран Јовановић

Питања?