

CHARAKTERIZACE UHLÍKATÝCH MATERIÁLŮ NA BÁZI ACETÁTU CELULÓZY

Štefelová Jana

Ostravská Univerzita v Ostravě, 30. dubna 22, 701 03, Ostrava, +420 721 355 222,

S.Jeanne@seznam.cz

Abstrakt

Uhlíkaté materiály byly připraveny z acetátu celulózy s následným přidavkem síťovadla a katalyzátoru. Výsledné hydrogely byly sušeny buď mrazovou sublimací, nebo volně na vzduchu a byl sledován vliv použité sušící techniky na finální vlastnosti materiálu. Měrný povrch uhlíkatých materiálů z acetátu celulózy se pohyboval od 700 do 860 m² g⁻¹, objem pórů byl 0,3 ml g⁻¹. Oba materiály byly charakterizovány pomocí adsorpčních experimentů pro určení maximální adsorpční kapacity a také byly analyzovány metodou TG-MS.

***Klíčová slova:** Acetát celulózy, kryogel, xerogel, mrazová sublimace, měrný povrch.*

Úvod

Uhlíkaté aerogely jsou fascinující materiály s rozsáhlou porézní sítí, vysokými hodnotami měrných povrchů a velmi nízkou hustotou díky tomu, že až 95% jejich objemu zaujímá vzduch.

Celulózové aerogely byly poprvé připraveny S. Kistlerem [1, 2]. Celulóza patří mezi obnovitelné zdroje, je hlavní složkou biomasy, jedná se o nejhojnější biopolymer a vyznačuje se velmi dobrými vlastnostmi, mezi které patří bioslučitelnost, biorozložitelnost, chemická a tepelná stabilita [3]. Tento polysacharid se skládá z β-D-glukopyranosových jednotek spojených 1,4-glykosidickou vazbou. Je prakticky nerozpustný ve vodě a představuje hlavní strukturní jednotku buněčných stěn rostlin [4]. Obecně jsou hydrogely z celulózy nebo jiných organických prekurzorů vyráběny procesem sol – gel syntézy za vzniku trojrozměrné, houbovité porézní sítě. Následuje sušení a to buď superkritické k získání aerogelů nebo metodou mrazové sublimace pro získání kryogelů. Pokud jsou hydrogely sušeny volně na vzduchu, výsledný materiál se označuje jako xerogel [1].

Cílem této práce je připravit uhlíkaté materiály z acetátu celulózy s přidavkem katalyzátoru a síťovadla za použití dvou způsobů sušení a takto připravené materiály charakterizovat různými technikami.

Materiál a metody

Hydrogel z acetátu celulózy byl připraven dle postupu uvedeném v literatuře [5] s mírnými úpravami. 20 g acetátu bylo rozpuštěno ve 140 g acetonu a směs byla míchána po dobu 24 hodin při pokojové teplotě až byl získán průhledný roztok. K němu byly postupně přidány roztok 0,05 g katalyzátoru a 4 g PMDI (každý ve 20 g acetonu). Výsledný roztok byl nalit do plastové lahve, vzduchotěsně uzavřen a ponechán při pokojové teplotě po dobu 1 týdne.

Získaný hydrogel byl sušen buď mrazovou sublimací 48 hod při ~ 52 Pa na kryogel CA-FD nebo volně na vzduchu po dobu několika dní na xerogel CA-N. Xerogely a kryogely byly pyrolyzovány hodinu při 500°C v proudu dusíku (150 ml min⁻¹, rychlost ohřevu 10 K min⁻¹) s izotermickým krokem při 100°C. Zpyrolyzované materiály byly označeny písmenem X. Hodnoty S_{BET} byly získány metodou desorpce N₂, objem mikropórů byl vypočítán Dubinin – Radushkevichovou rovnicí dle [6] z dat získaných adsorpcí CO₂. Povrch mikropórů byl určen Medkovou rovnicí. Dále byly vzorky sledovány metodou TG-MS, vzorky byly zahřívány

v proudu argonu na teplotu 1300°C rychlostí 10 K min⁻¹ a pro určení maximální adsorpční kapacity byly provedeny adsorpční experimenty dle postupu uvedeného v [7].

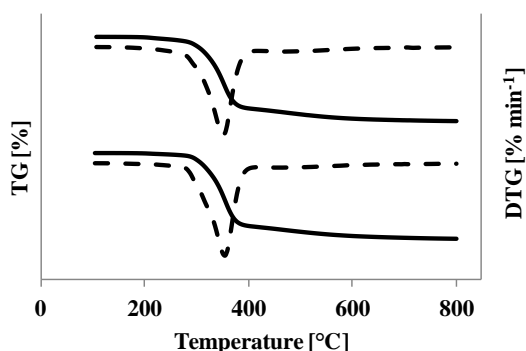
Výsledky a diskuse

Porézní charakteristiky analyzovaných uhlíkatých materiálů jsou uvedeny v tabulce 1. Hodnoty S_{BET} CA-FDX a CA-NX se pohybovaly v rozmezí od 700 do 770 m² g⁻¹. Objem mikropórů byl u obou vzorků 0,3 ml g⁻¹. Povrch mikropórů určený Medkovou rovnicí byl v rozmezí 820 – 860 m² g⁻¹. Z níže uvedených výsledků je patrné, že pyrolýza má zásadní vliv na povrchové vlastnosti. Xerogel i kryogel vykazují nízké hodnoty měrných povrchů, pyrolýzou získávají vnitřní povrchy ve stovkách m² g⁻¹.

Tabulka 1. Porézní charakteristiky uhlíkatých materiálů na bázi acetátu celulózy.

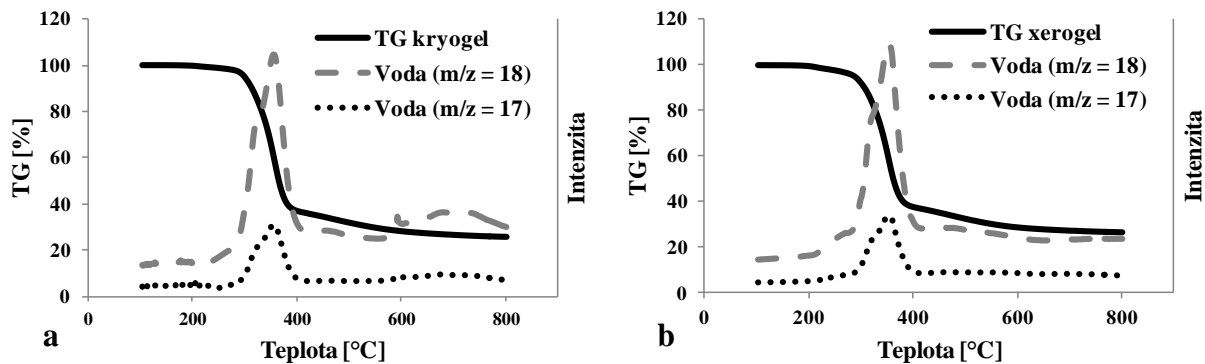
Vzorek	S_{BET} [m ² g ⁻¹]	V_{DUB} [ml g ⁻¹]	S_{MICRO} [m ² g ⁻¹]
CA-N	< 10	–	–
CA-FD	< 20	–	–
CA-NX	700	0.3	820
CA-FDX	770	0.3	860

Na obrázku 1 jsou znázorněny termogravimetrické křivky (TG) a jejich derivace (DTG) pro pyrolýzu CA-FD a CA-N. Z křivek je patrné, že pyrolýza obou vzorků má prakticky totožný průběh, hlavní hmotnostní úbytek nastává v teplotním rozmezí 200 – 400°C. Nad teplotou 400°C probíhá další, méně zřetelný pyrolytický krok. Jelikož ale pyrolýza má na finální vlastnosti uhlíkatých materiálů významný vliv, je vhodné materiály pyrolýzovat na teplotu minimálně 600°C.

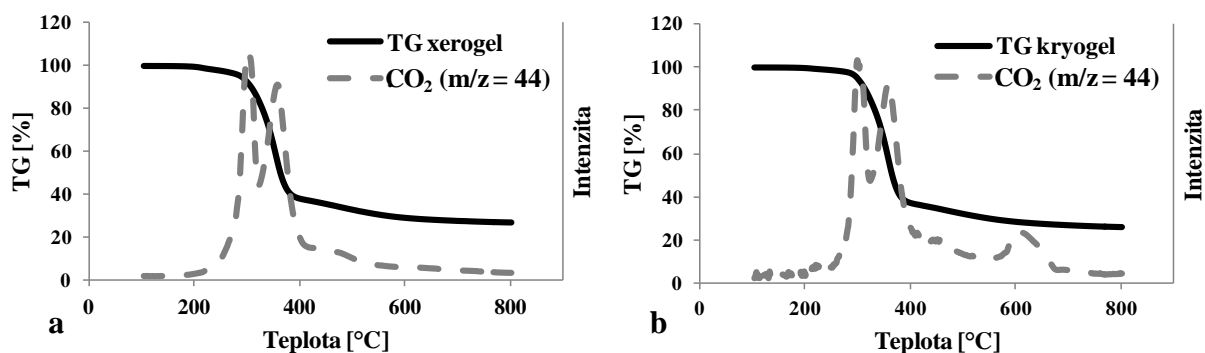


Obrázek 1. TG a DTG křivky pyrolýzy CA-N a CA-FD.

Aby bylo možné lépe objasnit mechanismus pyrolýzy acetátových materiálů, byly analyzovány plyny uvolněné během zahřívání při pyrolýze. Do teploty 100°C docházelo k vypařování zbytkové vlhkosti, další voda se uvolňovala během hlavního termického rozkladu (Obrázek 2). Také docházelo k uvolňování CO₂ (Obrázek 3). Vývin tohoto plynu zřejmě způsobil i změnu vzhledu xerogelu nebo kryogelu, jelikož se z kompaktní, neporézní hmoty stal pěnový, porézní, uhlíkatý materiál.



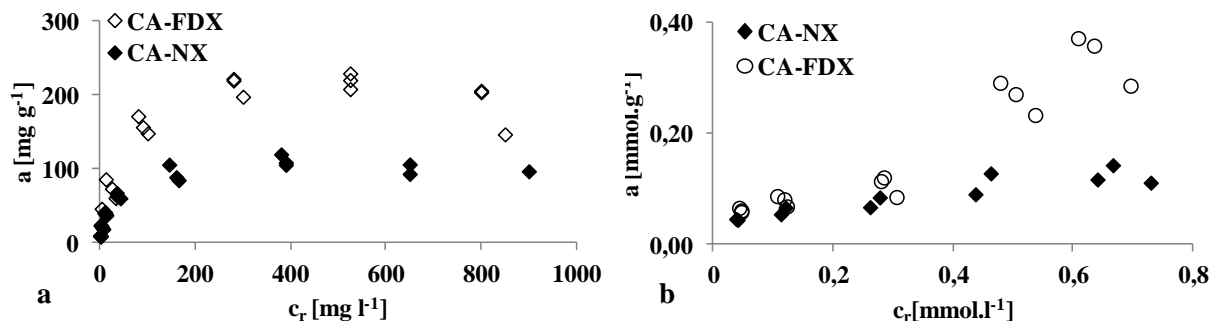
Obrázek 2. Uvolnění vody během hlavního termického rozkladu u kryogelu (a) a xerogelu (b).



Obrázek 3. Vývin CO₂ během hlavního termického rozkladu u kryogelu (a) a xerogelu (b).

Adsorpční experimenty byly provedeny vsádkově, kdy k 10 mg zpyrolyzovaného vzorku bylo přidáno 10 ml roztoku methylenové modři nebo Cu²⁺ iontů a roztoky byly ponechány 24 hodin při pokojové teplotě s občasným protřepáním. V případě methylenové modři byl připraven zásobní roztok o koncentraci 1000 mg l⁻¹ a postupně naředěn na koncentrace 750, 500, 250, 100, 50, 25 a 10 mg l⁻¹. Pro sorpci Cu²⁺ iontů byl připraven zásobní roztok o koncentraci 1 mmol l⁻¹ a opět postupně naředěn na dílčí koncentrace 0,8, 0,6, 0,4, 0,2 a 0,1 mmol l⁻¹. Po sorpci byly roztoky zfiltrány, koncentrace roztoků methylenové modři byly stanoveny UV/VIS spektrofotometrem, koncentrace Cu²⁺ metodou AAS.

Každý adsorpční experiment byl proveden celkem třikrát a získaná data byla vynesena do grafu (Obrázek 4). Při adsorpci methylenové modři byla maximální adsorpční kapacita 100 mg g⁻¹ pro xerogel a 200 mg g⁻¹ pro kryogel. Maximální adsorpční kapacita při adsorpci Cu²⁺ iontů byla 0,12 mmol g⁻¹ pro xerogel a 0,25 mmol g⁻¹ pro kryogel. Ze získaných dat je evidentní, že kryogely adsorbují skoro dvakrát lépe než xerogely, a to jak v případě adsorpce organického barviva tak i vybraného těžkého kovu.



Obrázek 4. Adsorpční izotermy methylenové modři (a) a Cu^{2+} iontů (b).

Závěr

Byl připraven uhlíkatý xerogel a kryogel z acetátu celulózy. Výsledné materiály byly charakterizovány různými technikami. Bylo zjištěno, že pyrolýza má zásadní dopad na finální vlastnosti produktu. Před pyrolýzou se jedná o prakticky neporézní, kompaktní xerogel nebo kryogel, zatímco po pyrolýze je získán lehký, porézní uhlíkatý materiál. Oba materiály si jsou velmi podobné, vykazují stejnou termickou stabilitu, jejich měrný povrch se pohybuje v rozmezí $700 - 770 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, povrch jejich mikropórů je asi $850 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a objem mikropórů $0,3 \text{ ml g}^{-1}$. Adsorpční experimenty ukázaly, že mrazově sušený kryogel má až dvakrát vyšší adsorpční kapacitu než xerogel. Tento fakt naznačuje, že mrazová sublimace je citlivá metoda sušení uchovávací otevřenou nanoporézní strukturu materiálu.

Literatura

- [1.] Hüsing, N. et al. *Aerogels—airy materials: chemistry, structure, and properties*. Angew. Chem. Int. Ed., 1998, č. 37, s. 22–45.
- [2.] Innerlohinger, J. et al. *Aerocellulose: Aerogels and aerogel-like materials made from cellulose*. Macromol. Symp., 2006, č. 244, s. 126–135.
- [3.] Deng, M. et al. *Preparation of nanoporous cellulose foams from cellulose-ionic liquid solutions*. Materials Letters, 2009, č. 63, s. 1851–1854.
- [4.] Paljevac, M. et al. *Hydrolysis of carboxymethyl cellulose catalyzed by cellulase immobilized on silica gels at low and high pressures*. J. of Supercritical Fluids, 2007, č. 43, s. 74–80.
- [5.] Grzyb, B. et al. *Functionalisation and chemical characterisation of cellulose-derived carbon aerogels*. Carbon, 2010, č. 47, s. 2297–2307.
- [6.] Medek, J. et al. *Vliv mikropórovitosti koksů na jejich vlastnosti, 1. část – Mikropórovitost jako charakteristická složka porézní struktury koksů*. Uhlí, 1987, č. 35, s. 170–174.
- [7.] Nunes, C. A. et al. *Estimation of surface area and pore volume of activated carbons by methylene blue and iodine numbers*. Quim. Nova, 2011, 34(3), s. 472–476.

Abstract

Carbonaceous materials were prepared from cellulose acetate with a catalyst and a crosslinking agent. The resulting hydrogels were either freeze-dried or normal dried and the influence of the different drying techniques was investigated. The internal surface area of carbon materials varied from 700 to $860 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, the volume of micropores was 0.3 ml g^{-1} . Both materials were analysed by adsorption experiments for determination of maximal adsorption capacity and TG-MS method for characterisation of thermal stability was used.