

DUSÍKEM DOPOVANÉ UHLÍKATÉ XEROGELY - MOŽNOSTI PŘÍPRAVY A SCHOPNOST ADSORBOVAT Pb^{2+} IONTY

Petra Veselá, Václav Slovák

Katedra chemie, PřF, OU, 30. dubna 22, Ostrava, 701 03, +420 777 295 727,

petrabulavova@seznam.cz

Abstrakt

Příspěvek popisuje možnosti přípravy dusíkem dopovaných uhlíkatých xerogelů a porovnává jejich adsorpční vlastnosti. Vzorky byly připraveny polykondenzací resorcinolu a formaldehydu, subkritickým sušením a pyrolýzou. Obohacení o heteroatom dusíku bylo prováděno třemi způsoby: přidáním sloučeniny obsahující dusík do počáteční polykondenzační směsi, pyrolýzou v prostředí NH_3 nebo modifikací zpyrolyzovaného vzorku pomocí oxidace a navázáním polyethylenaminu jako zdroje dusíku. Připravené materiály byly následně použity pro odstranění Pb^{2+} iontů z vodných roztoků. Bylo zjištěno, že adsorpční kapacity všech dusíkem obohacených vzorků byly vyšší než pro jejich nedopované protějšky. Oxidace uhlíkatých xerogelů sice zvýšila adsorpční kapacitu oproti nedopovaným vzorkům, ovšem následné navázání polyethylenaminu sorpční místa blokuje a způsobuje pokles adsorbovaného množství. Přidání sloučeniny obsahující dusík do polykondenzační směsi způsobuje navýšení adsorpční schopnosti ve srovnání s nedopovanými vzorky (a $\sim 0,08$ mmol g^{-1} pro obohacené vzorky), ovšem nejlepším způsobem zvýšení adsorpční schopnosti se ale ukázala pyrolýza za přítomnosti NH_3 (a $\sim 0,2$ mmol g^{-1}).

Klíčová slova: adsorpční vlastnosti; dusíkem dopované/obohacené uhlíkaté xerogely; polykondenzace; Pb^{2+} ionty; pyrolýza

Úvod

Uhlíkaté xerogely, aerogely, kryogely jsou nanostrukturní materiály, které jsou připravovány třikrokovým postupem - polykondenzací, sušením a pyrolýzou. Jako výchozí sloučeniny pro polykondenzaci jsou nejčastěji používány resorcinol a formaldehyd [1]. Vzniklý produkt je dále sušen, kdy podle typu použitého sušení je následný materiál nazýván organický xerogel (subkritické sušení), aerogel (superkritické sušení) či kryogel (mrazové sušení). Posledním krokem je pyrolýza v inertní atmosféře při finální teplotě mezi 500 - 1 000 °C za vzniku uhlíkatého xerogelu, aerogelu či kryogelu.

Výše popsaný základní postup přípravy bývá často modifikován, materiály mohou být dopované kovy [2], či heteroatomem dusíku (např. [3]), mohou být také aktivovány [4]. Dusíkem dopované aerogely/xerogely jsou nejčastěji připravovány přidáním sloučeniny obsahující dusík (např. melamin, 3-aminofenol, 3-hydroxypyridin [3]). Tyto sloučeniny (často aromatické) plní při polykondenzaci stejnou funkci jako resorcinol, který ve výchozí směsi zčásti nahrazují. Další možností je pyrolýza v proudu amoniaku (např. [5]), kdy se dusík při teplotách nad 590 °C zabudovává do struktury materiálu tím, že radikály vzniklé z NH_3 „leptají“ jeho povrch a zvyšují mikroporozitu [5].

Připravené uhlíkaté materiály (s dusíkem či bez) mohou sloužit jako adsorbenty pro odstraňování těžkých kovů z vodných roztoků (např. [6]). Přítomnost heteroatomu dusíku ve struktuře zvyšuje povrchovou bazicitu. Dusík tak vytváří další vhodná adsorpční centra a tím zlepšuje adsorpční schopnost materiálu ve srovnání s materiálem bez dusíku [6]. Hlavním cílem tohoto příspěvku je proto různými způsoby připravit dusíkem dopované uhlíkaté xerogely a porovnat jejich adsorpční kapacitu pro odstranění Pb^{2+} z vodných roztoků.

Materiál a metody

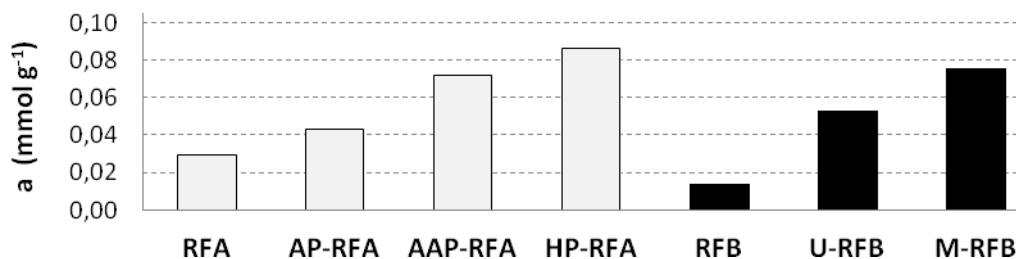
Byly připraveny tři typy dusíkem obohacených xerogelů. Přípravy všech tří typů xerogelů byly založeny na polykondenzaci resorcinolu a formaldehydu ve vodném roztoku za přítomnosti kyselého nebo zásaditého katalyzátoru, následným subkritickým sušením a pyrolýzou v inertním prostředí. Jednotlivé typy vzorků se lišily způsobem obohacení o heteroatom dusíku. Dále byly pro každý typ xerogelu připraveny vzorky bez dusíku pro srovnání.

Zdrojem dusíku pro xerogely *typu I* byly sloučeniny obsahující dusík, jež byly přidány do výchozí polykondenzační směsi. Jako zdroj dusíku byly testovány tyto sloučeniny: 4-aminoantipyrin (AAP), 3-aminofenol (AP), 3-hydroxypyridin (HP), melamin (M) a močovina (U). Podrobnosti příprav lze nalézt v [6]. Xerogely *typu II* byly obohaceny dusíkem během pyrolýzy v proudu amoniaku. Pro pyrolýzu byl použit teplotní program složený ze zahřívání do 100 °C rychlostí 10 °C min⁻¹, izotermního kroku při 100 °C (0,5 hod.), zahřívání do 800 °C rychlostí 10 °C min⁻¹, vše v atmosféře N₂. Následně byl zařazen izotermní krok při 800 °C (1 hod.), kdy byl do proudu N₂ navíc zaváděn plynný NH₃. Průtok plynů se po celou dobu pohyboval okolo 100 ml min⁻¹. NH₃ byl vyvíjen zahříváním roztoku amoniaku, kdy z něj byla ještě před kontaktem se vzorkem odstraněna vlhkost vymražením a sušením přes pevný NaOH. Xerogely *typu III* vznikly modifikací již zpyrolyzovaného klasicky připraveného resorcinol-formaldehydového xerogelu (dle [1,7]). Tento materiál byl po pyrolýze nejdříve oxidován směsí HNO₃+H₂O₂ (2:1), na zoxidovaný povrch byl následně navázán zdroj N - polyethylenimin (PEI).

Připravené dusíkem obohacené uhlíkaté xerogely byly následně rozdrceny na prášky a použity pro adsorpci Pb²⁺ iontů za těchto podmínek: výchozí koncentrace Pb²⁺ iontů 5 mM, poměr adsorbentu a adsorbátu 1/100, doba adsorpce 24 hod. při laboratorní teplotě. Koncentrace Pb²⁺ iontů před a po adsorpci byla stanovována pomocí AAS (Varian FS 240).

Výsledky a diskuse

První typem materiálu byly xerogely obohacené o dusík během polykondenzační fáze přípravy. Byly připraveny vzorky s 3-aminofenolem (AP-RFA), 4-aminoantipyrinem (AAP-RFA), 3-hydroxypyridinem (HP-RFA), melaminem (M-RFB) a močovinou (U-RFB). Dále byly připraveny také referenční vzorky bez dusíku - RFA a RFB. Vzorky obsahující ve svém názvu A byly připraveny kyselou katalýzou, vzorky s písmenem B značí zásaditou katalýzu (platí i dále).

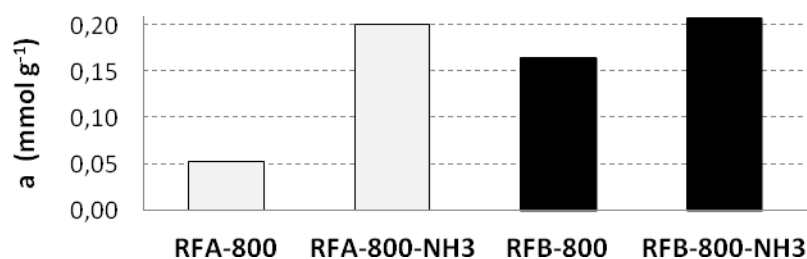


Obrázek 1. Adsorpční kapacity pro Pb²⁺ ionty xerogelů připravených přidáním dusíkaté sloučeniny do polykondenzační směsi; RFA a RFB jsou referenční vzorky bez N

Obrázek 1. shrnuje adsorpční kapacity pro všechny vzorky *typu I*. Je patrné, že dusíkem dopované vzorky vykazují vyšší adsorpční kapacitu pro Pb²⁺ ionty než srovnávací vzorky bez dusíku. Nejvýhodnějším zdrojem dusíku se pak jeví HP, M a AAP, když adsorpční kapacita pro vzorky s těmito dusíkatými zdroji dosahovala hodnot cca 0,7 - 0,9 mmol g⁻¹, což bylo asi 3–4×

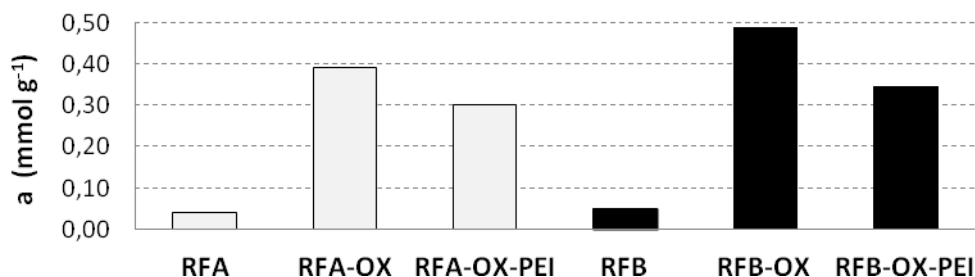
více vzhledem k referenčním vzorkům bez dusíku. Menší adsorpci pak vykazovaly vzorky s U a AP. Vyšší adsorpční schopnost u vzorků AAP-RFA, HP-RFA a M-RFB může být patrně vysvětlena přítomností dusíku v aromatickém systému sloučenin obsahující dusík. Při pyrolýze jsou tyto atomy dusíku v aromatickém jádru stabilnější než dusík v aminoskupinách 3-aminofenolu a močoviny, u kterých dochází při vysokých teplotách k degradaci těchto $-NH_2$ skupin, což má za důsledek snížení adsorpční schopností u AP-RFA a U-RFA.

Xerogely *typu II* byly vzorky připravené pyrolýzou v atmosféře $N_2 + NH_3$ při $800\text{ }^\circ\text{C}$. Pro srovnání byly připraveny vzorky při stejné finální pyrolýzní teplotě, ovšem pouze za přítomnosti N_2 . Na základě obrázku 2 je jasné, že vzorky připravené pyrolýzou v přítomnosti amoniaku poskytovaly vyšší adsorpční kapacity než vzorky srovnávací. To svědčí o tom, že NH_3 se při vysoké teplotě pyrolýzy rozpadá na reaktivní radikály, které reagují s povrchem materiálu. Tímto se do struktury zabudovává atom dusíku, který je pak vhodným adsorpčním centrem.



Obrázek 2. Adsorpční kapacity pro xerogely připravené pyrolýzou při $800\text{ }^\circ\text{C}$ v atmosféře N_2 (RFA-800, RFB-800) nebo v atmosféře $NH_3 + N_2$ (RFA-800-NH₃, RFB-800-NH₃)

Adsorpční schopnosti u poslední skupiny xerogelů - *typu III* (připravené oxidací a následným navázáním PEI) shrnuje obrázek 3. Z obrázku je patrné, že směs $HNO_3 + H_2O_2$ působí jako silné oxidační činidlo, když adsorpční kapacita vzhledem k nezoxidovaným vzorkům vzrostla až 10x. Během oxidace vznikají na povrchu materiálu kyslíkaté skupiny, na které se pak Pb^{2+} ionty snadno váží. Pokud je ale na zoxidovaný xerogel dále navázán polymer PEI, dochází ke snížení adsorpční kapacity asi o 25 %. PEI tak nejspíš určitým způsobem „zablokuje“ adsorpční místa vytvořená oxidací a sám pravděpodobně příliš nových neposkytuje. Toto je ovšem proti původní představě, kdy bylo předpokládáno, že se PEI naváže na kyslíkaté skupiny a sám svými četnými $-NH_2$ skupinami poskytne více vhodných adsorpčních míst pro adsorpci Pb^{2+} iontů.



Obrázek 3. Adsorpční kapacity pro xerogely připravené oxidací zpyrolýzovaných vzorků (RFA-OX, RFB-OX) a následným navázáním PEI (RFA-OX-PEI, RFB-OX-PEI), RFA, RFB jsou referenční vzorky

Je potřeba ještě zdůraznit, že srovnávací vzorky bez dusíku *typu III* (RFA-800, zejména RFB-800) vykazovaly zvýšenou adsorpční schopnost proti srovnávacím vzorkům *typu I a III* (RFA, RFB), které byly pyrolyzovány při 500 °C. Vyšší teplota pyrolýzy je pak nejspíš důvodem vyšší adsorpční schopnosti, kdy se pravděpodobně vytváří vhodnější porézní systém pro adsorpci.

Závěr

Byly připraveny tři skupiny dusíkem obohacených uhlíkatých xerogelů, u nichž byla testována adsorpční schopnost pro Pb^{2+} ionty. Nejméně vhodným se ukázalo navázání polymeru PEI, který adsorpční místa vzniklá oxidací spíše blokoval. Určité zvýšení adsorpční kapacity proti vzorkům bez N bylo zjištěno u materiálů připravených přidáním dusíkaté sloučeniny do polykondenzační směsi. Nejvhodnějším postupem se ovšem jevila pyrolýza v NH_3 , kdy došlo k naadsorbování $\sim 0,2 \text{ mmol g}^{-1} \text{ Pb}^{2+}$ iontů. Ve většině případů lze tak říci, že přítomnost N ve struktuře zvyšuje adsorpční schopnost vzhledem k vzorkům bez dusíku.

Literatura

- [1.] REUB, M., et al. *Subcritically dried RF-aerogels catalysed by hydrochloric acid*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2008, Vol 47, Iss 1, Pgs 74–80.
- [2.] TIAN, H. Y., et al. *A synthesis method for cobalt doped carbon aerogels with high surface area and their hydrogen storage properties*. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, Vol 35, Iss 24, Pgs 13242–6.
- [3.] PÉREZ-CADENAS, M. et al. *Surface chemistry, porous texture, and morphology of N-doped carbon xerogels*. Langmuir, 2009, Vol 25, Iss 1, Pgs. 466–70.
- [4.] ZAPATA-BENABITHE, Z., et al. *Preparation, surface characteristics, and electrochemical double-layer capacitance of KOH-activated carbon and their O- and N-doped derivatives*. Journal of Power Sources, 2012, Vol 219, Iss 1, Pgs 80–8.
- [5.] KANG, K. Y., et al. *Enhanced electrochemical capacitance of nitrogen-doped carbon gels synthesized by microwave-assisted polymerization of resorcinol and formaldehyde*. Electrochemistry Communications, 2008, Vol 10, Iss 7, Pgs 1105–8.
- [6.] VESELÁ, P., et al. *Monitoring of N-doped organic xerogels pyrolysis by TG–MS*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2013, DOI 10.1007/s10973-012-2923-0.
- [7.] WIENER, M., et al. *Accelerating the synthesis of carbon aerogel precursors*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004, Vol 350, Iss 15, Pgs 126–30.

Abstract

Contribution shows the possibilities of N-doped carbon xerogels preparation, moreover the comparison of their adsorption properties is described. The samples have been prepared by polycondensation of resorcinol and formaldehyde, subcritical drying and pyrolysis. Enrichment with nitrogen heteroatom has been performed by three different ways: by adding of N-containing compound into initial polycondensation mixture, by pyrolysis in NH_3 atmosphere, or by post-pyrolysis modification by oxidation and subsequent binding of polyethyleneimine as nitrogen source. Prepared materials have been afterwards used for removing of Pb(II) ions from aqueous solutions. It has been noticed, that adsorption capacities of all N-doped samples were higher than for non-doped variants. Oxidation of carbon xerogels enlarges the adsorption ability in comparison with non-doped samples, but further binding of polyethyleneimine probably inhibits the adsorption sites and causes decreasing of adsorption capacity. Adding of N-compound into polycondensation mixture has caused increasing of adsorption ability compared to non-doped samples (a $\sim 0.08 \text{ mmol g}^{-1}$ for N-doped samples). However, the most suitable way for enlarging of adsorption capacity seems to be NH_3 -pyrolysis (a $\sim 0.2 \text{ mmol g}^{-1}$).