

ADSORPČNÍ VLASTNOSTI OXIDU GRAFITU

Gabriela Hotová, Václav Slovák

Katedra chemie, Přírodovědecká fakulta, Ostravská univerzita v Ostravě, 30. dubna 22, 701 03, Ostrava, +420739719110, G.Hotova@seznam.cz

Abstrakt

Byla sledována adsorpce CO_2 z plynné fáze a Pb^{2+} a methylenové modři z vodných roztoků na oxidu grafitu (GO). GO byl syntetizován prostřednictvím Hummerovy metody a charakterizován pomocí FT-IR, RTG, TG-DSC/MS a adsorpce dusíku (BET). Bylo zjištěno, že adsorpční kapacita CO_2 na GO je asi $1,13 \text{ mmol g}^{-1}$ (z Langmuirova modelu) a že pro popis adsorpce CO_2 na GO nevyhovuje zcela přesně žádný ze dvou použitých modelů (Langmuir a Dubinin-Radushkevich). Analýza adsorpčních dat z vodných roztoků (Pb^{2+} a methylenová modř) ukázala, že v tomto případě Langmuirův model zcela vyhovuje. Zjištěné adsorpční kapacity ($1,48 \text{ mmol g}^{-1}$ pro Pb^{2+} ionty a $1,47 \text{ mmol g}^{-1}$ pro methylenovou modř) ukazují, že GO je velmi efektivním adsorbentem z vodných roztoků.

Klíčová slova: oxid grafitu; adsorpce; CO_2 ; Pb^{2+} ionty; methylenová modř

Úvod

Oxid grafitu byl poprvé připraven Brodiem, který k oxidaci použil směs KClO_3 a dýmavou HNO_3 [1]. Brodie určil, že výsledný materiál má poměr C:O roven $\sim 2:1$ [2]. Asi 40 let poté L. Staudenmaier vylepšil Brodieho metodu a k oxidaci použil navíc H_2SO_4 . Tato mírná změna v procesu oxidace měla za následek podobný stupeň oxidace, čili poměr C:O byl také $\sim 2:1$ [1, 2]. Hummer v roce 1957 vyvinul poměrně bezpečnou metodu oxidace, která využívala směsi H_2SO_4 , KMnO_4 a NaNO_3 [1, 2]. Hummerovou metodou je pravděpodobně dosaženo stejného stupně oxidace jako v předchozích dvou případech [3]. Výsledný GO produkovaný těmito metodami vykazuje určité odlišnosti, závisující na použitém grafitu, oxidační směsi a reakčních podmínkách [2, 3]. Samotná struktura GO je sporná a nejasná, přičemž existuje několik modelů popisující danou strukturu. Je jisté, že oxid grafitu vykazuje vrstevnatou strukturu, ale co se týče uhlíkové kostry a povahy vazeb uhlíku a kyslíku není to úplně jasné [4]. Model navržený Lurfem a Klinowskim je jedním z nejznámějších a věří se, že nejvíce odpovídá struktuře oxidu grafitu. Model popisuje, že struktura je složena z tzv. aromatických „ostrůvků“, které jsou od sebe odděleny epoxidovými a hydroxylovými skupinami [5], přičemž hydroxylové a epoxidové skupiny jsou nejvíce zastoupeny na bazální rovině a karboxylové skupiny na okraji vrstev [3]. Cílem této práce bylo připravit oxid grafitu, provést jeho charakterizaci dostupnými technikami a otestovat jeho adsorpční vlastnosti pro adsorpci z plynné fáze (CO_2) i z vodných roztoků (Pb^{2+} , methylenová modř).

Materiál a metody

Oxid grafitu (GO) byl připraven dle modifikované Hummerovy metody podle postupu uvedeného v literatuře [1], jejíž podstatou je oxidace grafitu v bezvodé směsi koncentrované H_2SO_4 , NaNO_3 a KMnO_4 .

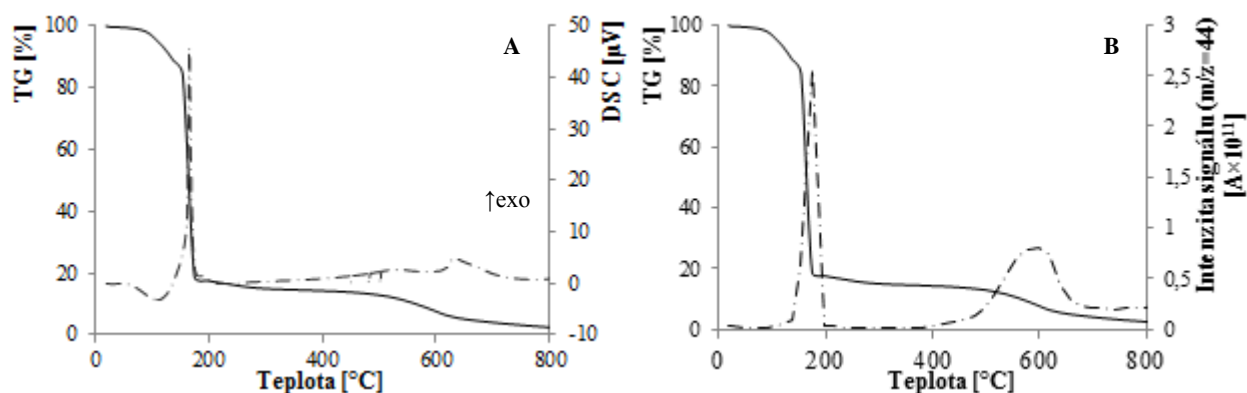
FT-IR spektra byla snímána v módu absorpance pomocí FT-IR spektrometru Nicolet 6700 (ThermoScientific) v MIR oblasti ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) ATR technikou. Rentgenová difrakční analýza byla provedena prostřednictvím RTG práškového difraktometru (Bruker D8 Advance) vybaveným pozičně citlivým detektorem VANTEC a Co lampou. Prostřednictvím TA byl

sledován průběh pyrolýzy. Simultánní TG-DSC experimenty oxidu grafitu byly provedeny za pomoci přístroje SetsysEvolution (Setaram), který byl pro analýzu uvolňovaných plynů napojen na hmotnostní spektrometr QMG 700 (Pfeiffer) pomocí systému Supersonic (Setaram). TA experimenty byly provedeny v inertní atmosféře Ar (20 ml min^{-1}) na konečnou teplotu 800°C s rychlostí ohřevu $10^\circ\text{C min}^{-1}$. Hodnoty S_{BET} byly získány metodou dynamické desorpce N_2 prostřednictvím chromatografu CHROM5 (Laboratorní přístroje, Praha). Objem a povrch mikropórů byl získán z dat adsorpce CO_2 při 30°C v rozmezí tlaku 0-1 bar za pomoci sorpčního analyzátoru PCTPro (Setaram). V_{micro} byl vypočten Dubinin-Radushkevichovou rovnicí a S_{micro} Medkovou rovnicí. Pro určení maximální adsorpční kapacity GO byla provedena adsorpční stanovení Pb^{2+} iontů a methylenové modři za podmínek: výchozí koncentrace Pb^{2+} iontů byly v rozmezí $0,25 \text{ mmol l}^{-1} - 10 \text{ mmol l}^{-1}$ a $0,1 \text{ mmol l}^{-1} - 2,5 \text{ mmol l}^{-1}$ pro methylenovou modř, k sorpčním experimentům bylo použito 10-12 mg adsorbentu a 10 ml adsorbátu, doba adsorpce byla 24 hodin pro Pb^{2+} ionty a 30 minut pro methylenovou modř, při laboratorní teplotě.

Výsledky a diskuse

Průběh oxidace grafitu byl sledován pomocí IR spekter a RTG difraktogramů. Na rozdíl od grafitu, v jehož spektru není přítomen žádný významný absorpční pík, v případě oxidu grafitu byla potvrzena přítomnost skupin $-\text{OH}$, $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{COOH}$, $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ a $-\text{C}-\text{OH}$. Dále byl zjištěn absorpční pík u vlnočtu 1622 cm^{-1} , který může být přisuzován vibraci $-\text{C}=\text{C}-$ skupiny odpovídající sp^2 charakteru grafitu [6]. V důsledku oxidace grafitu došlo také k posunutí polohy difrakčního píku k nižší hodnotě úhlu 2θ a jeho intenzita se zmenšila asi 20 krát. Posunutí příslušného píku k menším hodnotám 2θ (z $30,8^\circ$ na $11,8^\circ$) bylo způsobeno začleněním kyslíkatých skupin mezi jednotlivé uhlíkaté vrstvy grafitu a z Braagovy podmínky je tedy patrné, že mezirovinná vzdálenost mezi jednotlivými uhlíkatými vrstvami vzrostla z $3,37 \text{ \AA}$ (grafit) k $8,68 \text{ \AA}$ (oxid grafitu) [6].

Termogravimetricky byla analyzována termická stabilita oxidu grafitu (Obrázek 1) v inertní atmosféře Ar. TG-MS experimenty poskytují dodatečnou informaci o přítomnosti velkého množství kyslíkatých skupin vázaných na povrchu grafitu díky oxidaci Hummerovou metodou.



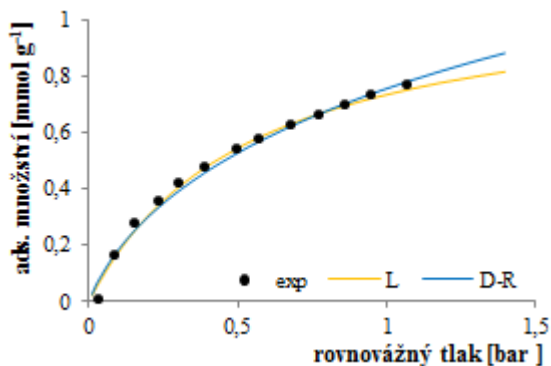
Obrázek 1. A - TG křivka oxidu grafitu (plná) s DSC signálem (čerchovaně). B – TG křivka GO (plná) a intenzita MS signálu iontu $m/z = 44$ (čerchovaně).

Zatímco grafit je ve studovaném teplotním rozmezí stabilní, v případě oxidu grafitu dochází ke třem procesům. První, kterému odpovídá hmotnostní úbytek 14 %, je pozorovatelný

do teploty $\sim 150^\circ\text{C}$ a je lze jej přisoudit ztrátě vlhkosti (potvrzeno analýzou MS). K druhému kroku dochází nad teplotou 150°C , kdy se oxid grafitu rychle exotermicky rozkládá (potvrzeno DSC, viz Obrázek 1A) za uvolnění CO_2 (viz Obrázek 1B) a dochází tak ke ztrátě kyslíkatých skupin nalezených v oxidu grafitu. Tento krok je doprovázen ztrátou více než 70% hmotnosti. Poslední stupeň rozkladu GO je zřetelný při teplotě $500 - 600^\circ\text{C}$ a doprovází jej úbytek asi 5 %.

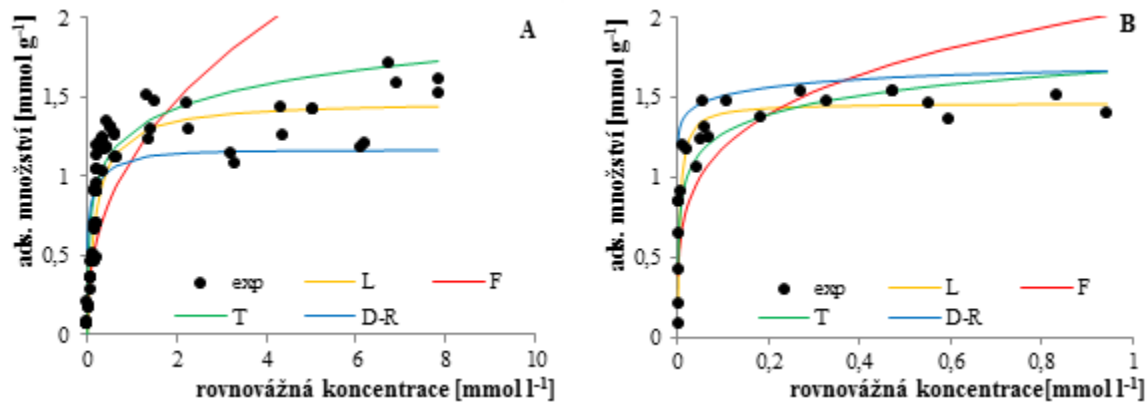
Metodou adsorpce/desorpce N_2 bylo zjištěno, že měrný povrch grafitu (Sigma-Aldrich) je roven $13 \pm 2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, zatímco po oxidaci grafitu dosahuje měrný povrch nižších hodnot, a to konkrétně $2 \pm 0,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Objem mikropórů oxidu grafitu byl $0,156 \pm 0,006 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ a povrch mikropórů činil $435 \pm 17 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Adsorpce CO_2 byla v rámci této práce popsána prostřednictvím Langmuirova a Dubinin-Radushkevichova adsorpčního modelu kvůli zjištění povrchových vlastností daného materiálu (Obrázek 2). Statistickým zhodnocením obou modelů bylo zjištěno, že v reziduích je trend. Ani jeden z modelů tedy nepopisuje adsorpci CO_2 příliš dobře, mikroporézní charakteristiky z nich určené (viz výše) je tedy nutné považovat pouze za přibližné odhady. Adsorpční kapacita oxidu grafitu vypočtená ze souřadného systému linearizované Langmuirovy izotermy nabývala hodnot $\sim 1,13 \text{ mmol g}^{-1}$.



Obrázek 2. Průběh adsorpční izotermy CO_2 na oxidu grafitu s teoretickými průběhy Langmuirovy (žlutá) a D-R (modrá) izotermy.

Rovnovážná adsorpční stanovení Pb^{2+} iontů a methylenové modři byla provedena za účelem zjištění adsorpční kapacity GO. Vztah mezi adsorbátem a adsorbentem byl popsán za pomoci Langmuirova, Freundlichova, Temkinova a Dubinin-Radushkevichova modelu. Naměřené adsorpční izotermy s teoretickými průběhy zmíněných čtyř adsorpčních modelů zobrazuje níže uvedený Obrázek 3. Vhodnost adsorpčních modelů, které byly aplikovány na experimentální data, byla posouzena prostřednictvím determinačních koeficientů, statistické významnosti zjišťovaných parametrů, analýzy reziduí, testováním koeficientu autokorelace a proložením experimentálních dat teoretickými křivkami. Na základě zmíněných kritérií se Langmuirův model jevil jako nejvhodnější pro popis adsorpce Pb^{2+} iontů i methylenové modři. Vypočtené hodnoty maximálních adsorpčních kapacit byly $\sim 1,48 \text{ mmol g}^{-1}$ (Pb^{2+} ionty) a $\sim 1,47 \text{ mmol g}^{-1}$ (methylenová modř).



Obrázek 3. Adsorpční izotermy Pb^{2+} iontů (A) a methylenové modři (B) s teoretickými průběhy Langmuirovy (žlutá), Freundlichovy (červená), Temkinovy (zelená) a D-R (modrá) izotermy.

Oxid grafitu připraven Hummerovou metodou obsahuje četné množství kyslíkatých skupin a vlivem jejich přítomnosti po obou stranách grafenových vrstev dochází ke zvětšení mezivrstevné vzdálenosti. GO je velmi reaktivní a nad 150°C se exotermicky rozkládá za uvolnění CO_2 . Zjištěné adsorpční kapacity dosahovaly $1,13 \text{ mmol g}^{-1}$ (CO_2), $1,48 \text{ mmol g}^{-1}$ (Pb^{2+} ionty) a $1,47 \text{ mmol g}^{-1}$ (methylenová modř), přičemž texturní parametry činily $2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (S_{BET}), $435 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (S_{micro}) a $0,156 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (V_{micro}). Oxidací grafitu jsme získali materiál, který dosahuje větších adsorpčních kapacit než grafit i aktivní uhlí a jeví se jako významný adsorbent při čištění vod.

Literatura

- [1.] HUMMERS, W. S. a R. E. OFFEMAN. *Preparation of Graphitic Oxide*. Journal of the American Chemical Society. 1958, vol. 80, issue 6, s. 1339-1339.
- [2.] DREYER, D. R. et al. *The chemistry of graphene oxide*. Chemical Society Reviews. 2009, vol. 39, issue 1, s. 228-240.
- [3.] POTTS, J. R. et al. *Graphene-based polymer nanocomposites*. Polymer. 2011, vol. 52, issue 1, s. 5-25.
- [4.] MERMOUX, M. et al. *FTIR and ^{13}C NMR study of graphite oxide*. Carbon. 1991, vol. 29, issue 3, s. 469-474.
- [5.] GUPTA, R. K. et al. *Graphite, graphene, and their polymer nanocomposites*. Boca Raton, FL: CRC Press, 2013. ISBN 14-398-2779-6.
- [6.] ZHU, Zhao-Qi et al. *Preparation of polyacrylamide/graphite oxide superabsorbent nanocomposites with salt tolerance and slow release properties*. Journal of Applied Polymer Science. 2013-08-15, vol. 129, issue 4, s. 2328-2334.

Abstract

The adsorption of CO_2 (gas phase), $\text{Pb}(\text{II})$ and methylene blue (aqueous solution) on graphite oxide (GO) was studied. GO was synthesized by Hummers method and characterized by FT-IR, RTG, TG-DSC/MS and adsorption of N_2 (BET). It was found that adsorption capacity of GO for CO_2 adsorption is 1.13 mmol g^{-1} (from Langmuir model), but the adsorption data do not correspond exactly neither Langmuir nor Dubinin-Radushkevich model. Opposite this finding, adsorption from aqueous solutions ($\text{Pb}(\text{II})$ and methylene blue) can be satisfactorily described by Langmuir isotherm. Adsorption capacities (1.48 mmol g^{-1} for $\text{Pb}(\text{II})$ and 1.47 mmol g^{-1} for methylene blue) indicate that GO is effective adsorbent of cations from aqueous solutions.