

ADSORPČNÍ VLASTNOSTI UHLÍKATÝCH XEROGELŮ PŘIPRAVENÝCH ZRYCHLENOU KONDENZACÍ

Eva Kinnertová

Ostravská Univerzita v Ostravě, 30. dubna 22, 701 03, Ostrava, 723 962 070,
EvaKinnertova@seznam.cz

Abstrakt

Byl sledován vliv zkrácení doby kondenzace na adsorpční vlastnosti připravených uhlíkatých xerogelů. Jako výchozí vzorek byl zvolen zásaditě katalyzovaný resorcinol-formaldehydový xerogel (RFB) se známými parametry přípravy. U ostatních vzorků byly měněny parametry umožňující zkrátit reakční dobu, jako jsou množství katalyzátoru, množství výchozích látek a druh katalyzátoru. Adsorpční kapacita xerogelů byla studována z vodného prostředí pomocí methylenové modři a iontů Cu^{2+} . Hodnoty adsorpčních kapacit nebyly úměrné měrným povrchům. Největší měrný povrch $1016 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ vykazoval vzorek RFB70 připraven během 24 hodin při 70°C . Minimální doby kondenzace a maximální adsorpční kapacity bylo dosaženo u vzorku $\text{C} = \text{NaHCO}_3$. Tento vzorek dosahoval adsorpční kapacity $0,91 \text{ mmol g}^{-1}$ pro methylenovou modř a $0,41 \text{ mmol g}^{-1}$ pro Cu^{2+} . V měřeném rozsahu nebyl zjištěn významný vliv sledovaných parametrů na adsorpční kapacitu uhlíkatých xerogelů.

Klíčová slova: uhlíkaté xerogely; polykondenzace; adsorpční kapacita; měrný povrch.

Úvod

Uhlíkaté aerogely jsou unikátní nanostrukturní materiály, které se v posledních letech dostávají do popředí díky svým výjimečným vlastnostem, jako je vysoký měrný povrch, nízká hustota, vysoká pórovitost a chemická odolnost. Lze je získat například ve formě monolitů, prášků nebo tenkých filmů. Tyto materiály nacházejí uplatnění jako membrány, adsorbenty, nosiče pro kovové katalyzátory, ve vysokoenergetické fyzice nebo jako tepelné izolátory. Jsou také slibnými materiály vzhledem ke své elektrické vodivosti. Během posledních dvaceti let bylo provedeno několik modifikací parametrů syntézy, které usnadnily produkci nanostrukturních uhlíkatých aerogelů [1]. Uhlíkaté aerogely a všeobecně uhlíkaté materiály jsou velmi vhodnými adsorbenty pro ionty těžkých kovů, jak z hlediska účinnosti, tak i finanční náročnosti.

Jejich přípravu lze rozdělit do třech fází. První fází je polykondenzace, kdy gel vzniká a zraje, vytváří se trojrozměrná struktura, jejímž výsledkem je organický gel. Nejdůležitějšími faktory, kterými lze kontrolovat vlastnosti organických gelů v tomto stádiu jsou koncentrace reaktantů (resorcinolu a formaldehydu), koncentrace katalyzátoru a počáteční pH vodného roztoku. Za polykondenzací následuje fáze sušení. Jedním z několika druhů je sušení subkritické vedoucí ke vzniku xerogelů. Je realizováno vypařováním rozpouštědla především na vzduchu nebo v sušárně. Tento typ sušení je preferován z hlediska nižší energetické a finanční náročnosti. Třetí fází přípravy je pyrolýza vysušených organických vzorků v inertní atmosféře (N_2 , Ar) při teplotě $500 - 2500^\circ\text{C}$ [2].

Cílem této práce bylo připravit vzorky uhlíkatých xerogelů s různými parametry, které by umožnily zkrátit reakční dobu. Byla testována adsorpční kapacita jednotlivých vzorků. Nakonec bylo posouzeno, které parametry mají zásadní vliv na adsorpční vlastnosti a zda byly zachovány dobré povrchové a adsorpční vlastnosti při zkracování doby přípravy.

Materiál a metody

Pro přípravu uhlíkatých xerogelů byl použit resorcinol (p. a., Penta), formaldehyd (p. a., 38%, Mach Chemikálie s.r.o.), Na_2CO_3 (bezvodý, Lachema), NaHCO_3 (p. a., Lachema),

NaOH (p. a., Onex), $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (p. a., Mach Chemikálie, s.r.o.). Pro přípravu roztoku methylenové modři a roztoku kovu byla použita methylenová modř (indikátor, Mach Chemikálie, s.r.o.) a $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (p. a., Lach-Ner). Pro přípravu kalibračních roztoků Cu^{2+} byl použit standard Cu pro AAS, $1001 \text{ mg l}^{-1} \pm 4 \text{ mg l}^{-1}$ (Fluka Analytical).

Uhlíkatý xerogel RFB byl připraven sol-gel polykondenzací resorcinolu (R) a formaldehydu (F) za přítomnosti katalyzátoru (C) Na_2CO_3 . Vzorke kondenzovaly po dobu sedmi dní při pokojové teplotě. Vlhké organické gely byly sušeny při pokojové teplotě 48 hodin. Organické xerogely byly podrobeny pyrolýze v inertní atmosféře dusíku (30 min. při 100°C , 1 h při 500°C), čímž vznikly uhlíkaté xerogely. Ostatní vzorky byly připraveny téměř stejným způsobem, lišily se pouze množstvím katalyzátoru, množstvím výchozích látek nebo druhem katalyzátoru. Odlišná byla také doba kondenzace. Parametry přípravy jednotlivých vzorků shrnuje Tabulka 1. Podrobnější popis přípravy je uveden v [3].

Adsorpce methylenové modři (MB) byla provedena v plastových zkumavkách, do nichž se navázilo 10 – 12 mg namletého uhlíkatého vzorku a přidalo se 10 ml roztoku methylenové modři o koncentracích $0,25 - 2,5 \text{ mmol l}^{-1}$. Zkumavky byly řádně protřepány a ponechány ve vodorovné poloze při pokojové teplotě po dobu 0,5 hodiny. Po filtraci a vhodném naředění se změřila absorbance roztoků, následně byla určena jejich koncentrace a nakonec se vypočítalo naadsorbované množství methylenové modři.

Adsorpce Cu^{2+} probíhala téměř stejným způsobem jako adsorpce methylenové modři. Pro adsorpci Cu^{2+} byla použita koncentrační řada $0,2 - 1,4 \text{ mmol l}^{-1}$. Doba adsorpce se také shodovala. Po filtraci a ředění roztoků byla jejich koncentrace stanovená pomocí AAS. Nakonec bylo zjištěno naadsorbované množství kovu Cu^{2+} .

Měrný povrch vzorků byl měřen dynamickou desorpcí dusíku při -196°C pomocí chromatografu CHROM5.

Tabulka 1. Parametry přípravy uhlíkatých xerogelů

<i>Vzorek</i>	<i>Katalyzátor</i>	<i>w (%)</i>	<i>R/C</i>	<i>m_(R) (g)</i>	<i>m_(F) (g)</i>	<i>m_(C) (g)</i>	<i>m_(W) (g)</i>	<i>Doba kondenzace (dny)</i>
RFB	Na_2CO_3	40	2000	16,50	24,32	8,00	14,93	7
R/C = 1000	Na_2CO_3	40	1000	16,50	24,32	16,00	6,93	4
R/C = 3000	Na_2CO_3	40	3000	16,50	24,32	5,33	17,60	7
w = 35 %	Na_2CO_3	35	2000	16,50	24,32	8,00	24,04	7
w = 45 %	Na_2CO_3	45	2000	16,50	24,32	8,00	7,85	7
C = NaHCO_3	NaHCO_3	40	2000	16,50	24,32	8,00	14,93	4
C = NaOH	NaOH	40	2000	16,50	24,32	8,00	14,93	4
C = $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	40	2000	16,50	24,32	8,00	14,93	5 – 9
RFB70	Na_2CO_3	40	2000	16,50	24,32	8,00	14,93	1
RC3000-45	Na_2CO_3	45	3000	16,50	24,32	5,33	10,52	7
RC3000-35	Na_2CO_3	35	3000	16,50	24,32	5,33	26,71	8

Výsledky a diskuze

Hodnoty měrných povrchů jsou uvedeny v Tabulce 2. Největší měrný povrch $1016 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ vykazoval vzorek RFB70, jenž jako jediný kondenzoval při 70°C po dobu 24 hodin. Výrazně nižších hodnot dosahovaly vzorky R/C = 1000 a C = NaHCO_3 . Oba xerogely kondenzovaly poměrně krátkou dobu, konkrétně čtyři dny.

Adsorpce methylenové modři

Pro popis adsorpcí byl využit model Langmuirovy izotermy předpokládající monovrstvou adsorpci. Adsorpční kapacita aktivního uhlí zjištěná z adsorpce methylenové modři, s koncentrační řadou v rozmezí 0,1 – 2,5 mmol l⁻¹, dosahovala hodnot 1,01 mmol g⁻¹ [6]. Snižování koncentrace katalyzátoru (zvyšování poměru R/C) by mělo vést k růstu adsorpční kapacity [2]. Na připravených vzorcích byl tento trend potvrzen při změně R/C z 1000 na 2000, další zvyšování R/C už nevedlo ke zlepšení adsorpčních vlastností (Tabulka 2). Delší doba kondenzace vzorků (při konstantním poměru R/C) by měla mít za následek zmenšení velikosti povrchů [4]. Tato závislost byla potvrzena na vzorcích RFB a RFB70. Porovnáním adsorpčních vlastností bylo zjištěno, že vzorek RFB70 vykazoval horší adsorpční vlastnosti než vzorek RFB. Zvyšování koncentrace výchozích látek (snížování hmotnostního poměru w) při konstantním poměru R/C by mělo vést ke zmenšení velikosti povrchů [5]. Na připravených vzorcích byla tato tendence pozorována mezi vzorky w = 45 % a w = 40 %. Další snížení hmotnostního poměru už nevedlo ke zmenšení velikosti povrchu. Snižování hmotnostního poměru způsobilo nárůst adsorpční kapacity vzorků při změně w ze 45 % na 40 % a další snížení na w = 35 % vedlo k mírnému zhoršení adsorpčních vlastností (Tabulka 2). Za předpokladu dobrých adsorpčních schopností byly připraveny vzorky RC3000-35 a RC3000-45 (s hmotnostními poměry w = 35 a 45 % a poměrem R/C = 3000). Jak je patrné z výsledných hodnot (Tabulka 2), tento předpoklad nebyl potvrzen. Změna druhu katalyzátoru umožnila u některých vzorků zkrátit dobu přípravy. Velmi vhodná byla volba NaOH a NaHCO₃. Vzorek C = NaHCO₃ vykazoval velmi dobré adsorpční vlastnosti. Jak bylo předpokládáno, nižších hodnot adsorpční kapacity bylo dosaženo použitím (NH₄)₂CO₃ jako katalyzátoru.

Tabulka 2. Měrné povrchy a adsorpční kapacity uhlíkatých xerogelů

Vzorek	S (m ² g ⁻¹)	$a_m - MB$ (mmol g ⁻¹)	$a_m - Cu^{2+}$ (mmol g ⁻¹)
RFB	745	0,90	0,25
R/C = 1000	108	0,67	0,21
R/C = 2000	745	0,90	0,25
R/C = 3000	684	0,91	0,20
w = 35 %	772	0,85	0,34
w = 40 %	745	0,90	0,25
w = 45 %	870	0,71	0,43
C = NaHCO ₃	331	0,91	0,41
C = NaOH	779	0,84	0,39
C = Na ₂ CO ₃	745	0,90	0,25
C = (NH ₄) ₂ CO ₃ -6d.	572	0,68	0,34
C = (NH ₄) ₂ CO ₃ -9d.	631	0,70	0,29
RFB70	1016	0,69	0,30
RC3000-45	887	0,61	0,21
RC3000-35	904	0,55	0,26

Adsorpce Cu²⁺

Adsorpční kapacita aktivního uhlí zjištěná z adsorpce Cu²⁺, s koncentrační řadou 0,1 – 1,0 mmol l⁻¹, dosahovala hodnot 0,27 mmol g⁻¹ [7]. Snižování koncentrace katalyzátoru (zvyšování poměru R/C) vedlo k mírnému nárůstu adsorpční kapacity při změně R/C z poměru 1000 na 2000. Další zvyšování R/C vedlo k mírnému zhoršení adsorpčních vlastností. Delší doba kondenzace vzorků (při konstantním R/C) by měla přispívat ke

zmenšení velikosti povrchů [4]. Na připravených vzorcích byla tato závislost pozorována mezi RFB a RFB70. Vzorek RFB70 vykazoval lepší adsorpční vlastnosti než RFB (Tabulka 2). Snižování hmotnostního poměru (při konstantním poměru R/C) mělo za následek pokles adsorpční kapacity, pozorován mezi vzorky $w = 45 \%$ a $w = 40 \%$. Dalším snižováním hmotnostního poměru došlo ke zlepšení adsorpčních vlastností. Vzorky RC3000-35 a RC3000-45, jejichž hmotnostní poměry odpovídaly $w = 35$ a 45% a $R/C = 3000$, nevykazovaly příliš příznivé adsorpční schopnosti. Změna druhu katalyzátoru byla úspěšná, protože vedla ke zkrácení doby kondenzace vzorků $C = \text{NaOH}$ a $C = \text{NaHCO}_3$ a zlepšení adsorpčních vlastností.

Závěr

Jak bylo zjištěno, dobu přípravy uhlikatých xerogelů lze zkrátit například volbou vyššího množství katalyzátoru (nižší poměr R/C), druhem katalyzátoru nebo vyšší teplotou kondenzace. Hodnoty adsorpčních kapacit nebyly úměrné měrným povrchům xerogelů. Vzorky RFB, $R/C = 3000$ a $C = \text{NaHCO}_3$ se při adsorpci methylenové modři ukázaly jako velmi dobré adsorbenty, blížíci se adsorpčním vlastnostem aktivního uhlí. Adsorpce Cu^{2+} ukázala, že ještě lepšími adsorbenty než aktivní uhlí byly vzorky $w = 45 \%$, $C = \text{NaOH}$ a $C = \text{NaHCO}_3$. V obou případech bylo dosaženo minimální doby kondenzace a maximální adsorpční kapacity u vzorku $C = \text{NaHCO}_3$. Bylo zjištěno, že ani jeden ze sledovaných parametrů neměl v měřeném rozsahu významný vliv na adsorpční kapacitu uhlikatých xerogelů.

Literatura

- [1.] SHARIFF, A. M., et al. *Some studies on the synthesis and characterization of carbon aerogel*. Transactions of the Indian Ceramic Society, 2010, roč. 69, č. 2, s. 1-4.
- [2.] GIRGIS, B. S., ATTIA, A. A., FATHY, N. A. *Potential of nano-carbon xerogels in the remediation of dye-contaminated water discharges*. Desalination, 2011, roč. 265, s. 169-176.
- [3.] KINNERTOVÁ, E. *Sorpční vlastnosti uhlikatých aerogelů připravených zrychlenou kondenzací*. Diplomová práce. Ostravská Univerzita v Ostravě, 2014.
- [4.] WIENER, M., et al. *Accelerating the synthesis of carbon aerogel precursors*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004, roč. 350, s. 126-130. ISSN 00223093.
- [5.] PETRIČEVIĆ, R., et al. *Structure of carbon aerogels near the gelation limit of the resorcinol-formaldehyde precursor*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998, roč. 225, s. 41-45.
- [6.] HOTOVÁ, G. *Sorbenty na bázi grafenu a jeho derivátů*. Diplomová práce. Ostravská Univerzita v Ostravě, 2014
- [7.] ŠTEFELOVÁ, J. *Adsorpce Cu^{2+} na aktivním uhlí*. Nepublikované výsledky. 2013.

Abstract

Influence of shortening of condensation time on adsorption properties of carbon xerogels was studied. The alkaline catalyzed resorcinol-formaldehyde xerogel (RFB) with known synthesis parameters was chosen as a basic sample. Parameters such as the amount of catalyst, the amount of reactants and the type of catalyst enabling to shorten the reaction time were changed for other samples. Adsorption capacity of xerogels was studied by using of methylene blue and Cu^{2+} ions from the aqueous solution. Values of adsorption capacity were not proportional to specific surface area. Sample RFB70 prepared during 24 hours at 70°C showed the largest specific surface area of $1016 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. The minimum of condensation time and maximum adsorption capacity was achieved for sample $C = \text{NaHCO}_3$. This sample reached adsorption capacity $0,91 \text{ mmol g}^{-1}$ for the methylene blue and $0,41 \text{ mmol g}^{-1}$ for Cu^{2+} . A significant influence of studied parameters on the adsorption capacity of carbon xerogels were not found in the measured range.