

SORPČNÍ VLASTNOSTI UHLÍKATÝCH AEROGELŮ PŘIPRAVENÝCH POLYKONDENZACÍ V PŘÍTOMNOSTI IONTŮ KOVŮ

Vít Šebesta¹, Václav Slovák

¹Ostravská Univerzita v Ostravě, 30. dubna 22, 701 03, Ostrava, +420 732 632 785,

Vitek.Sebesta@email.cz

Abstrakt

Uhlíkaté aerogely dopované kovy byly připraveny polykondenzací resorcinolu a formaldehydu s přídavkem dusičnanu kovu do polykondenzační směsi. Vzniklé organické gely se nechaly sušit po 24 hodin za vzniku organického aerogelu a ten se v poslední fázi podrobil pyrolýze v atmosféře N₂ za vzniku uhlíkatého aerogelu. Byla studována schopnost těchto materiálů sorbovat kovy (Cu²⁺, Zn²⁺ a Ni²⁺) ve vodných roztocích a posoudit vliv dopujícího kovu na sorpci těchto kovů. Sorpce byla prováděna v atypickém uspořádání 0,5 g sorbentu a 10 ml roztoku kovu v uzavřených zkumavkách po 24 hodin. Úbytek kovu z roztoku po sorpci byl zjištěn pomocí AAS. Navíc byl u vzorků uhlíkatých aerogelů zjištěn jejich měrný povrch BET adsorpcí dusíku při - 196°C.

Klíčová slova: uhlíkaté aerogely, sorpce kovů, měrný povrch

Úvod

Na počátku 90. let R. Pekala syntetizoval uhlíkaté aerogely sol – gel polykondenzací z resorcinolu a formaldehydu, následným superkritickým sušením organického gelu s CO₂ a nakonec pyrolýzou organického aerogelu v atmosféře dusíku, vznikl konečný produkt tedy první uhlíkatý aerogel. Nebylo překvapením, že uhlíkaté materiály mají vysoké hodnoty měrného povrchu, čehož se dá využít v mnoha odvětvích. Nejen díky tomu jsou aerogely posledních 20 let intenzivně zkoumaný materiál. Lze využít jejich velkého měrného povrchu jako úložiště vodíku či jako nosiče katalyzátoru chemických reakcí. V této práci se uhlíkaté aerogely zkoumaly jako adsorbenty kovů [1].

Výhodou uhlíkatých aerogelů oproti ostatním „přírodním“ adsorbentům je fakt, že se jedná o syntetický materiál, a tedy můžeme vhodně zvolenými podmínkami syntézy definovat fyzikálně – chemické vlastnosti uhlíkatých aerogelů, jejich výsledný tvar a v neposlední řadě distribuci pórů dle velikosti.

Cílem této práce bylo posoudit pozitivní vliv dopovaného kovu zabudovaného ve struktuře uhlíkatého aerogelu na sorpci kovů.

Přídavek kovového iontu lze provést teoreticky v jakékoliv fázi přípravy. Nejčastěji se však dopuje na samotném počátku, tedy ve fázi polykondenzace, kdy se přidá rozpuštěná sůl dopovaného kovu do polykondenzační směsi ještě před vlastním ztuhnutím do formy organického gelu [1]. Další možností je tzv. iontová výměna, kdy se dopované ionty vymění za ionty již obsažené v matici organického gelu (kationty z katalyzátoru), je ovšem třeba nahradit resorcinol za jiný organický aromatický monomer s vhodnou funkční skupinou kde bude probíhat vlastní iontová výměna [2].

Materiál a metody

Pro přípravu uhlíkatých aerogelů bylo použito resorcinolu s minimálním obsahem 98% (Machchemikálie s.r.o.) a formaldehydu (38%, Machchemikálie s.r.o.). Pro dopování kovu a pro přípravu roztoků kovů byly použity následující soli: Cu(NO₃)₂ · 3H₂O p.a. (LACH – NER, s.r.o.), Zn(NO₃)₂ · 6H₂O p.a. (LACHEMA) a Ni(NO₃)₂ · 6H₂O p.a. (LACH – NER, s.r.o.).

Pro sestavení kalibračních křivek pro analýzu na AAS bylo použito následujících standardů: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $1001 \text{ mg.l}^{-1} \pm 4 \text{ mg.l}^{-1}$ (FLUKA ANALYTICAL.), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $1000 \text{ mg.l}^{-1} \pm 4 \text{ mg.l}^{-1}$ (FLUKA ANALYTICAL.) a $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $999 \text{ mg.l}^{-1} \pm 4 \text{ mg.l}^{-1}$ (FLUKA ANALYTICAL.).

Příprava aerogelu se inspirovala z článku [1]. Dopující sůl kovu ($0,012 \text{ mol}$) byla rozpuštěna ve 25 ml vody a přidána do směsi resorcinolu (20 g) a formaldehydu ($98,37 \text{ g}$). Tato směs se nalila do skleněných trubiček, které se uzavřely a nechaly 5 dní polykondenzovat. Po ztuhnutí se gel vytlačil z trubiček a nakrájel na $0,5 \text{ cm}$ dlouhé válečky. Tyto válečky se nechaly sušit v sušárně při 70°C po 24 hodin (pro odstranění veškerého rozpouštědla) za vzniku organického aerogelu. Poslední fází přípravy byla pyrolýza organického aerogelu po 3 hodiny (v atmosféře N_2 , 500°C). Takto vznikl uhlíkatý aerogel dopovaný při polykondenzaci značený číslem 2.Me (Cu, Ni, Zn). Stejně se připravila druhá série značená 3.Me jen se navíc do polykondenzační směsi přidala HNO_3 jako katalyzátor. Slepé vzorky se připravily bez přidavku dopující soli do polykondenzační směsi (2.sl a 3.sl).

Sorpce kovů byla realizována v uzavřených plastových zkumavkách (původně určených k centrifugaci), do kterých se navázilo $0,5 \text{ g}$ nadrceného uhlíkatého aerogelu a přidalo se k němu 10 ml roztoku kovu o koncentracích $0,5 - 2,5 \text{ mmol.l}^{-1}$ (každá z 5 koncentrací do jedné zkumavky, čímž vzniklo 5 bodů izotermy popisující sorpci kovu). Zkumavka se promíchala a po 24 hodinách se její obsah zfiltróval, naředil a podrobil analýze na AAS. Naadsorbované množství bylo spočítáno dle vztahu:

$$a = \frac{V(c_0 - c_r)}{m_a},$$

kde a je naadsorbované množství kovu, V – objem roztoku kovu, c_0 – počáteční koncentrace, c – koncentrace v rovnováze, m_a – hmotnost uhlíkatého aerogelu

Pro zjištění měrného povrchu uhlíkatých aerogelů byla použita metoda dynamické desorpce, jejímž principem je adsorpce dusíku z toku plynu (při -196°C) a jeho následná desorpce.

Výsledky a diskuse

Dva druhy vzorků připravené v této práci se lišily pouze v přidavku HNO_3 , který zapříčinil rychlejší ztuhnutí gelu (minuty) oproti aerogelům bez jeho přidavku (gelace v řádu dnů).

Výsledný měrný povrch těchto materiálů je v řádech několika stovek $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Nelze říci, že by přidavek kovu ve fázi polykondenzace pozitivně ovlivnil velikost měrného povrchu, spíše naopak, jelikož nejvyšších hodnot měrného povrchu dosahují právě slepé vzorky 2.sl a 3.sl. Z aerogelů dopovaných kovy největší měrný povrch vykazoval vzorek 2.Ni (řádově stejný jako u slepých vzorků). Výrazně menší měrný povrch měl naopak vzorek 2.Cu (viz tabulka 1).

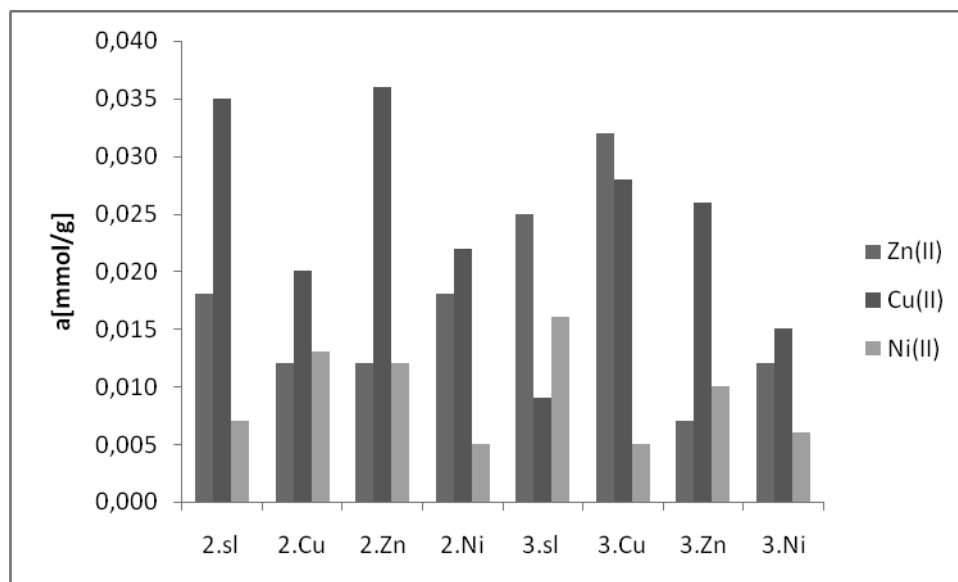
Tabulka 1. Měrný povrch uhlíkatých aerogelů

vzorek	měrný povrch vzorku m^2/g
2.sl	638,28
2.Ni	607,36
2.Cu	2125,1
2.Zn	563,68
3.sl	625,83
3.Ni	400,01
3.Cu	400,91
3.Zn	489,78

Sorpce byly realizovány v uspořádání 0,5 g sorbentu a 10 ml roztoku kovu (relativně mnoho sorbentu a málo roztoku), přesto byl úbytek kovů během sorpce na hranici reprodukovatelnosti stanovení na AAS (při 5% chybě stanovení), proto byl také zvolen koncentrační rozsah „pouze“ v mezích $0,5 - 2,5 \text{ mmol.l}^{-1}$, oproti původně zamýšlenému rozsahu $1 - 10 \text{ mmol.l}^{-1}$.

Ze získaných sorpčních izoterem jsme zjistili maximálně naadsorbované množství (pomocí linearizovaných Langmuirových izoterem) a ty vzájemně porovnali (viz. obr. 1). Nejlépe se na vzorcích sorbovaly kationty Cu^{2+} na rozdíl od Ni^{2+} , který vykazoval nejmenší „ochotu“, se sorbovat na uhlíkaté aerogely. Z naměřených dat nelze říci, že by přídavek kovu ve fázi polykondenzace pozitivně ovlivnil sorpci těchto kovů.

Pro srovnání v článku [3] mají uhlíkaté aerogely řádově 10krát větší sorpční kapacity (sorpce Hg^{2+} , Cd^{2+} a Pb^{2+}) než aerogely připravené v této práci.

**Obrázek 1** Sorpční kapacity všech vzorků uhlíkatých aerogelů

Závěr

Byly připraveny dvě série uhlíkatých aerogelů dopovaných kovy na kterých byly zkoušeny sorpce kovů. Obecně se dá říci, že tyto materiály nevykazují velkou schopnost sorbovat kovy,

přestože mají měrný povrch v rozmezí 200 - 600 m².g⁻¹. Malé sorpční kapacity uhlíkatých aerogelů sice zapříčinily, že výsledky jsou na hraně reprodukovatelnosti, nicméně z naměřených výsledků nevyplývá, že by přidavek Cu²⁺, Ni²⁺ nebo Zn²⁺ znatelně vylepšil jejich sorpční vlastnosti oproti uhlíkatým aerogelům bez kovu.

Poděkování

Děkuji Doc.Ing. Zuzaně Navrátilové, CSc. za trpělivost a ochotu při mé práci na AAS.

Literatura

[1.] Moreno-Castilla, C., Maldonado-Hódar, F.J. *Carbon aerogels for catalysis applications: An Overview*. Carbon, 2005, roč. 43, s. 455-465.

[2.] Cotet, L.C., Gich, M., Roig, A., Popescu, I.C., Cosoveanu, V., Molins, E., Danciu, V. *Synthesis and structural characteristics of carbon aerogels with a high content of Fe, Co, Ni, Cu, and Pd*. Journal of Non-crystalline solids, 2006, roč. 352, s.2772-2777.

[3.] Kardivelu, K., Goel, J., Rajagopal, C., *Sorption of lead, mercury, kadmium ions in multi-component systém using carbon aerogel as absorbent*. Journal of hazardous materials, 2008, roč.153, s. 502-507.

Abstract

Metal doped carbon aerogels were prepared by polycondensation of resorcinol and formaldehyde with the addition of metal nitrate in the polycondensation mixture. The resulting organic gels were left to dry for 24 hours to produce organic aerogels and finally the aerogel was carbonized in an atmosphere of nitrogen to form carbon aerogels. This paper studied the sorption ability of these materials (for sorption Cu²⁺, Zn²⁺ and Ni²⁺) in aqueous solutions. Sorption was performed for 24 hours in the unusual arrangement of 0.5 g of sorbent and 10 ml of solution of metal ions. Loss of metal from the solution was detected by AAS. BET surface area was observed by nitrogen adsorption at - 196°C.