

Jerzy Choma, Mieczysław Jaroniec, Wanda Burakiewicz-Mortka

Badania spektroskopowe (IR) i termogravimetryczne utlenionych adsorbentów węglowych

Adsorbenty węglowe, takie jak np. węgle aktywne, węglowe sita molekularne, aktywne włókna węglowe i sadze, są materiałami o silnie rozwiniętej powierzchni właściwej i niezwykłych właściwościach adsorpcyjnych. Ich zastosowanie i znaczenie jest dlatego tak duże, gdyż można kontrolować ich porowatość i chemię powierzchni [1]. Rolę węgla aktywnego w oczyszczaniu wody i gazów, a także w odnowie wody, trudno dzisiaj przecenić. Wydaje się nawet, że rola tego typu adsorbentu w przyszłości będzie znacznie rosła, szczególnie w procesach odnowy wody [2].

Węgiel aktywny ze swej natury jest adsorbentem o właściwościach hydrofobowych. Stąd też aby poprawić właściwości hydrofilowe węgla aktywnego modyfikuje się w różnoraki sposób jego powierzchnię. Jednym z możliwych, bardzo efektywnych procesów, jest utlenianie powierzchni adsorbentów węglowych. Proces ten, którego celem jest zwiększenie hydrofilowości adsorbentów węglowych, był badany przez wielu autorów, przy czym stosowano rozmaite procedury zapewniające istotny wzrost ilości tlenowych grup funkcyjnych na powierzchni węgla. Czynniki utleniające można podzielić na dwie duże grupy. Do pierwszej zalicza się utleniacze gazowe, takie jak tlen, ozon, powietrze, para wodna, dwutlenek węgla i tlenki azotu. Druga grupa to roztwory zawierające substancje utleniające, takie jak kwas azotowy, kwas nadchlorowy, kwas fosforowy, nadtlenek wodoru, kwasowe roztwory nadmanganianu potasu, woda chlorowa, podchloryn sodu i inne. Stopień utlenienia powierzchni węgla oraz natura powstających powierzchniowych tlenowych grup funkcyjnych zależą od wielu czynników, między innymi takich jak rodzaj substancji utleniającej, temperatura i czas utleniania, rodzaj utlenianego adsorbentu węglowego. Powstające w procesie utleniania powierzchniowe grupy tlenowe, ze względu na ich charakter chemiczny, dzieli się na dwa rodzaje. Pierwszy rodzaj to grupy funkcyjne o charakterze kwasowym (karboksylowe, fenolowe, karbonylowe typu chinonowego, laktonowe, bezwodnikowe) [3], natomiast drugi rodzaj to grupy funkcyjne o charakterze zasadowym (chromenowe, pironopodobne) [3]. Tlenowe grupy funkcyjne, znajdujące się na powierzchni adsorbentu węglowego, są analogiczne do typowych grup funkcyjnych występujących w związkach organicznych.

Adsorbenty węglowe, charakteryzujące się stosunkowo dużą hydrofobowością, poddane procesowi utleniania, znacznie poprawiają swoje właściwości adsorpcyjne względem takich adsorbatów polarnych, jak alkohole, kwasy organiczne, estry, aminy, a przede wszystkim woda [4,5]. W literaturze spotyka

się wiele prac poświęconych utlenianiu adsorbentów węglowych, ale tylko nieliczne z nich dotyczą śledzenia zmian zachodzących w powierzchniowej budowie tych materiałów za pomocą badań spektroskopowych w podczerwieni (IR) oraz za pomocą wysokorozdzielczej termogravimetrii. Nie wielka dokładność spektroskopowych badań porowatych adsorbentów węglowych w podczerwieni w zasadzie nie pozwala na wykorzystanie tych wyników do oznaczeń ilościowych, natomiast wyniki pomiarów spektroskopowych (IR) dostarczają wielu cennych informacji jakościowych, dotyczących rodzaju tlenowych grup funkcyjnych powstających na powierzchni adsorbentów węglowych [6,7].

Termogravimetria (TGA), która jest prostą techniką pomiaru ubytku masy próbki, jako funkcji temperatury lub czasu, bywa bardzo często wykorzystywana do badania termicznej trwałości związków nieorganicznych i organicznych. Ostatnio technika ta staje się coraz bardziej popularna do badania powierzchniowych i adsorpcyjnych właściwości materiałów porowatych [8]. Istotny postęp w tej dziedzinie jest związany z wykorzystaniem wysokorozdzielczej analizy termogravimetrycznej (HR TGA), który pozwala na precyzyjne śledzenie stopniowej termodesorpcji zaadsorbowanych cząsteczek z powierzchni adsorbentów [9]. Dane termodesorpcji wykorzystano z powodzeniem do wyznaczania powierzchni właściwej adsorbentów oraz oceny ich porowatości [8–11].

Zasadniczym celem niniejszej pracy było systematyczne przebadanie serii adsorbentów węglowych, wyjściowych i utlenionych w różnych warunkach za pomocą utleniających reagentów w fazie ciekłej. Badania zmian zachodzących na powierzchni tych adsorbentów podczas ich utleniania przeprowadzono za pomocą spektroskopii w podczerwieni i wysokorozdzielczej analizy termogravimetrycznej.

Część doświadczalna

Adsorbenty węglowe (przemysłowe węgle aktywne AG5, CWZ22, DT0, HZCH i WD oraz sadze SAKAP i SAPEX), których krótką charakterystykę przedstawiono w tabeli 1, utleniano za pomocą 30% roztworu H_2O_2 , 30% roztworu $HClO_4$ lub 65% roztworu HNO_3 [12]. Utlenianie przeprowadzono w temperaturze pokojowej dla tych trzech utleniaczy oraz w wypadku HNO_3 – dodatkowo w temperaturze wrzenia mieszaniny utleniającej.

Utlenianie adsorbentów węglowych w temperaturze pokojowej prowadzono następująco: Próbkę adsorbentu węglowego o masie około 10 g umieszczono w kolbie okrągłodennej zamkniętej chłodnicą zwrotną i dodawano stopniowo około 100 cm^3 roztworu utleniającego, tj. 30% H_2O_2 , 30% $HClO_4$ lub 65% HNO_3 . Zawieszinę węgla mieszano przez 3 godziny.

Tabela 1. Charakterystyka badanych adsorbentów węglowych

Symbol	Producent	Charakterystyka sorbentu
AG5	GryfSkand, Hajnówka	Granulowany węgiel aktywny o wymiarach granu 1,0 mm, otrzymany z wybranych gatunków węgla kamiennych w procesie aktywacji parowo-gazowej, stosowany do adsorpcji z fazy gazowej
CWZ22	Carbon, Racibórz	Węgiel pylisty, otrzymany z wybranych gatunków drzew liściastych, stosowany do adsorpcji z fazy ciekłej w celach odbarwiających
DT0	GryfSkand, Hajnówka	Węgiel ziarnowy (0,30 mm), otrzymany z wybranych gatunków węgla kamiennych w procesie aktywacji parowo-gazowej, stosowany do uzdatniania wody
HZCH	GryfSkand, Hajnówka	Węgiel ziarnowy (0,50+0,75 mm), otrzymany z wybranych gatunków węgla kamiennych w procesie aktywacji parowo-gazowej, stosowany do oczyszczania gazów
WD	GryfSkand, Hajnówka	Granulowany węgiel aktywny o wymiarach granu 0,75 mm, otrzymany z wybranych gatunków węgla kamiennych w procesie aktywacji parowo-gazowej, stosowany do adsorpcji z fazy gazowej
SAKAP	Carbochem, Gliwice	Techniczna sadza piecowa
SAPEX	Carbochem, Gliwice	Sadza piecowa przewodząca

Po procesie utleniania adsorbent węglowy zdekantowano i przemyto wielokrotnie wodą destylowaną do uzyskania pH przesącza równego pH wody destylowanej. Próbkę adsorbentu węglowego po utlenieniu wysuszono w suszarce elektrycznej w temperaturze 110 °C w ciągu 4 godzin.

Utlenianie adsorbentów węglowych 65% roztworem HNO_3 w temperaturze wrzenia przeprowadzono w następujący sposób: Próbkę adsorbentu węglowego o masie około 10 g umieszczono w kolbie okrągłodennej zamkniętej chłodnicą zwrotną i dodawano stopniowo około 100 cm^3 65% roztworu HNO_3 . Mieszaninę ogrzewano. Po osiągnięciu temperatury wrzenia zawieszinę adsorbentu węglowego mieszano przez 2 godziny. Po ostudzeniu adsorbent węglowy zdekantowano i przemyto wielokrotnie wodą destylowaną do uzyskania pH przesącza równego pH wody destylowanej. Próbkę adsorbentu węglowego po utlenieniu wysuszono w suszarce elektrycznej w temperaturze 110 °C w ciągu 4 godzin.

Pomiary spektroskopowe (IR)

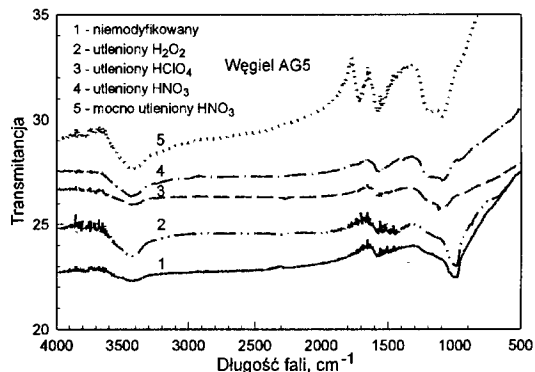
Wyznaczanie widm adsorbentów węglowych wyjściowych oraz utlenionych przy użyciu różnych utleniaczy w roztworach wodnych przeprowadzono za pomocą spektrometru w podczerwieni z transformacją Fouriera firmy *The Digilab Division of Bio-Rad* (Cambridge, MA, USA), model FTS-175C. Badania wyjściowych i utlenionych adsorbentów węglowych prowadzone były metodą transmisyjną, przy zastosowaniu techniki prasowania próbek z bromkiem potasu. Próbkę sprasowanych adsorbentów węglowych mieszane były z KBr przy stałym stosunku masy węgla aktywnego do masy KBr równym 0,25% oraz stałym stosunku masy sadzy do masy KBr równym 0,1% i pastylkowane pod ciśnieniem. Zaletą stosowania pastylek z KBr jest to, że w widmie, w zakresie pomiarowym 4000–500 cm^{-1} , nie występują pasma KBr [13].

Pomiary termogravimetryczne

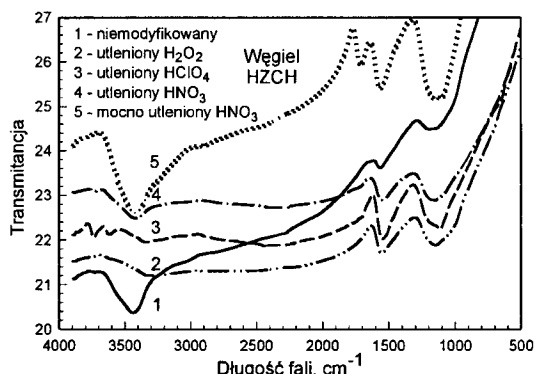
Wyznaczanie krzywych termogravimetrycznych adsorbentów wyjściowych i utlenionych za pomocą różnych utleniaczy w roztworach wodnych przeprowadzono w atmosferze azotu za pomocą wysokorozdzielczego termogravimetru firmy *TA Instruments, Inc.* (New Castle, DE, USA), model TGA 2950. Przyrząd ten jest wyposażony w platynowy tygiel i ma możliwość programowego kontrolowania temperatury. Badania termogravimetryczne polegały na rejestracji ubytku masy podczas ogrzewania próbki adsorbentu węglowego do temperatury około 700 °C, przy maksymalnym wzroście temperatury 5 °C na minutę.

Dyskusja wyników

Z powodu znacznej liczby utlenionych próbek adsorbentów węglowych wyniki badań zilustrowano tylko dla niektórych wybranych adsorbentów. Na rysunkach 1 i 2 przedstawiono przykładowe widma FT IR, odpowiednio dla węgla AG5 i HZCH przed i po utlenieniu różnymi utleniaczami.



Rys. 1. Widma FT IR węgla aktywnego AG5, niemodyfikowanego i utlenionego za pomocą H_2O_2 , HClO_4 lub HNO_3



Rys. 2. Widma FT IR węgla aktywnego HZCH, niemodyfikowanego i utlenionego za pomocą H_2O_2 , HClO_4 lub HNO_3

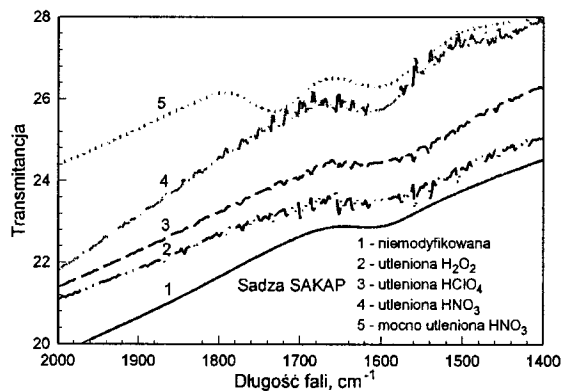
W widmach niemodyfikowanych węgla AG5 i HZCH (krzywe ciągłe) obserwowano szerokie pasmo absorpcyjne w obszarze 3400 cm^{-1} , pasmo w obszarze 1580 cm^{-1} oraz szerokie pasmo absorpcyjne przy około 1000 cm^{-1} . To ostatnie pasmo miało niezbyt wyraźnie wykształcone dwa przegięcia przy 1200 cm^{-1} i 1100 cm^{-1} . Pasmo przy 3400 cm^{-1} przypisuje się drganiom rozciągającym $\text{v}_{\text{O-H}}$. Widma rejestrowane były w atmosferze powietrza i dlatego jednoznaczna interpretacja tego pasma była utrudniona, gdyż mogło ono pochodzić zarówno od grup $-\text{OH}$, chemicznie związanych z powierzchnią

węgla, jak również od drgań rozciągających wiązań H–O–H cząsteczek wody zaadsorbowanych na powierzchni węgla aktywnych. Interpretacja kolejnego pasma (1580 cm^{-1}), ze względu na złożoność struktury, nie jest jednoznaczna. Idąc za tokiem rozumowania zaproponowanym w pracy [6] można stwierdzić, że pasmo to było ściśle związane z obecnością tlenowych związków węgla. Związki te wpływają na symetrię układu skondensowanych pierścieni aromatycznych, dlatego też wiązanie C=C staje się wiązaniem aktywnym w podczerwieni, wykazując absorpcję w obszarze około 1600 cm^{-1} . Tak więc pasmo w obszarze 1580 cm^{-1} można przypisać strukturalom karboksylowo-węglanowym. Najbardziej intensywne pasmo w widmie niemodyfikowanego węgla aktywnego AG5 i trochę mniej intensywne pasmo w widmie niemodyfikowanego węgla aktywnego HZCH położone w obszarze około 1000 cm^{-1} (wraz z przecięciami przy 1200 cm^{-1} i 1100 cm^{-1}) można przypisać drganiom rozciągającym wiązania C–O ($\nu_{\text{C-O}}$) w grupach karboksylowych, fenolowych i eterowych.

Widma węgla aktywnych AG5 i HZCH po utlenianiu roztworami H_2O_2 , HClO_4 lub HNO_3 w temperaturze pokojowej (rys. 1 i 2) zasadniczo nie różniły się od widm węgla AG5 i HZCH przed utlenieniem. Obserwowano jedynie pewien wzrost intensywności pasm absorpcji (szczególnie pasma w obszarze 3400 cm^{-1} dla węgla AG5 i pasma w obszarze 1600 cm^{-1} dla węgla HZCH). To pierwsze pasmo jest przypisywane drganiom walencyjnym grupy –OH, co świadczy o wzroście hydrofilowości utlenionych węgla aktywnych. Wzrost natężenia pasma w obszarze 1600 cm^{-1} oraz pasm w obszarze $1200\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ świadczył odpowiednio o tworzeniu się struktur karboksylowo-węglanowych oraz o powstawaniu jonowo-rodnikowych form chemisorbowanego tlenu.

Utlennianie węgla aktywnych AG5 i HZCH stężonym HNO_3 w temperaturze wrzenia spowodowało wyraźne zmiany w widmach IR (krzywe kropkowane na rys. 1 i 2), w porównaniu z widmami węgla niemodyfikowanych (krzywe ciągłe na rys. 1 i 2). Po utlenieniu w tak drastycznych warunkach obserwowano znaczny wzrost przepuszczalności w całym rejestrowanym zakresie widma, wzrost natężenia pasm absorpcji, charakterystycznych dla węgla niemodyfikowanych (nieutlenionych), oraz pojawienie się nowego pasma 1720 cm^{-1} , charakterystycznego dla grupy karbonylowej ($\nu_{\text{C=O}}$). Stwierdzono także zwiększenie intensywności pasm w obszarze $1300\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$, które to pasma są pasmami złożonymi. Pasma te przypisuje się drganiom rozciągającym C–O grup karboksylowych, fenolowych lub eterowych. Na podkreślenie zasługuje fakt, że w widmie próbek węgla aktywnych utlenionych HNO_3 w temperaturze wrzenia nie zaobserwowano wyraźnych pasm świadczących o obecności na powierzchni węgla struktur zawierających wiązanie azot–tlen, tj. na przykład grup nitrowych –NO₂, czy też azotanowych –O–NO₂.

Na rysunku 3 przedstawiono widma FT IR dla sadzy SAKAP, tj. widma próbek sadzy wyjściowej (niemodyfikowanej) i utlenionej tak samo, jak w wypadku węgla aktywnych. Należy podkreślić, że widma te były znacznie bardziej ubogie niż widma badanych węgla aktywnych. Widmo niemodyfikowanej sadzy (krzywa 1 na rys. 3) miało jedynie słabe, rozciągnięte pasmo w obszarze $1640\text{--}1560\text{ cm}^{-1}$, a utlenienie sadzy SAKAP za pomocą H_2O_2 , HClO_4 lub HNO_3 w temperaturze pokojowej nie prowadziło do żadnych wyraźnych zmian w widmie FT IR (krzywe 2, 3 i 4 na rys. 3). Utlennienie sadzy stężonym HNO_3 w temperaturze wrzenia (krzywa 5 na rys. 3) spowodowało pojawienie się w widmie nowego pasma

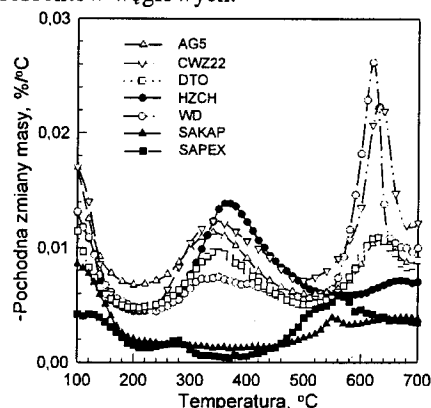


Rys. 3. Widma FT IR sadzy SAKAP, niemodyfikowanej i utlenionej za pomocą H_2O_2 , HClO_4 lub HNO_3

1730 cm^{-1} , nieobecnego na poprzednich krzywych spektralnych. Pasma to odzwierciedla drgania rozciągające grupy karbonylowej ($\nu_{\text{C=O}}$) i położone jest dla nieco większej wartości liczby falowej, niż w wypadku węgla aktywnych AG5 i HZCH. Przyczyną przesunięcia tego pasma w stronę większych wartości liczb falowych był prawdopodobnie brak oddziaływań międzycząsteczkowych grupy C=O z zaadsorbowaną na powierzchni wodą, co miało – jak się wydaje – miejsce w wypadku węgla aktywnych AG5 i HZCH.

Podsumowując wyniki badań spektroskopowych (IR) niemodyfikowanych i utlenionych adsorbentów węglowych można stwierdzić, że proces utleniania powoduje powstawanie na powierzchni węgla tlenowych grup funkcyjnych, takich jak karboksylowe, fenolowe, węglanowe, karbonylowe i eterowe. Oczywiście ilość utworzonych grup funkcyjnych zależy od rodzaju utleniacza i temperatury procesu utleniania.

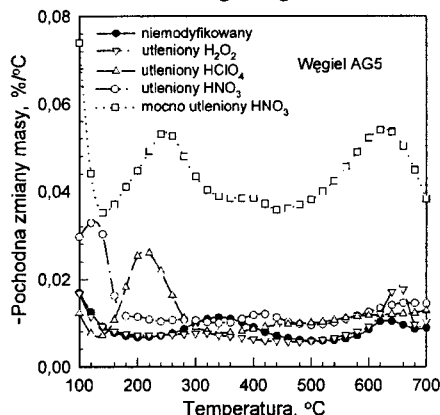
Termograwimetryczne wyniki badań adsorbentów węglowych wykonano rejestrując krzywe różniczkowe ubytku masy adsorbentów w funkcji temperatury. Zmiany masy śledzono w atmosferze azotu w zakresie temperatur od około 100°C do około 700°C . Na rysunku 4 przedstawiono krzywe różniczkowe ubytku masy (DTG) niemodyfikowanych (nieutlenionych) adsorbentów węglowych.



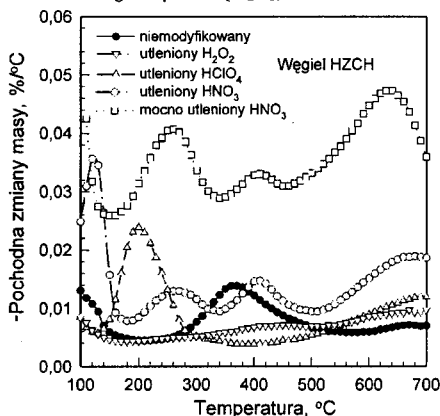
Rys. 4. Krzywe DTG niemodyfikowanych węgla aktywnych AG5, CWZ22, DT0, HZCH i WD oraz niemodyfikowanych sadz SAKAP i SAPEX

Ogrzewając próbkę adsorbentu do temperatury około 150°C stwierdzono ubytek masy związany z termodesorpcją wody. Większa masa usuwanej wody świadczyła o większej hydrofilowości badanego węgla aktywnego, natomiast zmiany masy rejestrowane w przedziale temperatur od około 200°C do około 700°C wskazywały głównie na rozkład tlenowych grup funkcyjnych występujących na powierzchni węgla. Jak wynika z rysunku 4, krzywe DTG dla wszystkich niemodyfikowanych węgla aktywnych były do siebie bardzo

podobne, co wskazuje na zbliżone właściwości powierzchniowe badanych węgli. Z kolei krzywe DTG dla niemodyfikowanych sadz SAKAP i SAPEX znacznie różniły się od krzywych DTG dla niemodyfikowanych węgli aktywnych, gdyż zawierały zdecydowanie mniej tlenowych grup funkcyjnych na swej powierzchni. Proces utleniania węgli aktywnych za pomocą różnych utleniaczy wpływał na przebieg krzywych DTG (rys. 5 i 6). Obserwowane piki na tych krzywych, przede wszystkim ich położenie i intensywność, zależały od rodzaju utleniacza i temperatury utleniania adsorbentu węglowego w roztworze wodnym.



Rys. 5. Krzywe DTG węgla AG5, niemodyfikowanego i utlenionego za pomocą H_2O_2 , $HClO_4$ lub HNO_3



Rys. 6. Krzywe DTG węgla aktywnego HZCH, niemodyfikowanego i utlenionego za pomocą H_2O_2 , $HClO_4$ lub HNO_3

Jak wynika z rysunków 5 i 6, najwięcej tlenowych grup funkcyjnych tworzyło się na powierzchni węgla aktywnych utlenionych stężonym kwasem azotowym w temperaturze wrzenia mieszaniny. Tak więc ten sposób utleniania dawał próbki węgla o najsilniejszych właściwościach hydrofilowych.

Podsumowanie

Podsumowując wyniki badań procesu utleniania węgla aktywnych i sadz można stwierdzić, że zastosowanie metody spektroskopii w podczerwieni oraz wysokorozdzielczej

termogravimetrii jest przydatne do rejestrowania zmian zachodzących na powierzchni węgla. Wyniki te wskazują na tworzenie się na powierzchni węgla tlenowych grup funkcyjnych (karboksylowych, fenolowych, węglanowych, karbonylowych i eterowych), o zróżnicowanej trwałości termicznej. Najbardziej było to widoczne dla węgla aktywnych i sadz utlenionych za pomocą stężonego kwasu azotowego w temperaturze wrzenia. Węgłe aktywne i sadze utlenione w tych warunkach wykazywały znacznie lepsze właściwości hydrofilowe niż wyjściowe, nieutlenione węgle aktywne i sadze.

Niniejszą pracę wykonano w ramach grantu nr 3 T09B 036 16, sfinansowanego przez Komitet Badań Naukowych.

LITERATURA

1. H. JANKOWSKA, A. ŚWIĄTKOWSKI, J. CHOMA: Active Carbon. E. Horwood Ltd., Chichester 1991.
2. Praca zbiorowa [red. A. L. Kowal]: Odnowa wody. Podstawy teoretyczne procesów. Politechnika Wrocławska, Wrocław 1996.
3. B. R. PURI: Surface complex on carbons. Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 6, Marcel Dekker, New York 1966.
4. M. ROZWADOWSKI, J. SIEDLEWSKI, R. WOJSZ: Sorption of polar substances on active carbons. Carbon, 1979, Vol. 17, pp. 411–417.
5. J. CHOMA, M. JARONIEC, W. BURAKIEWICZ-MORTKA, J. KLINIK, A. TYBEL: Zmiany powierzchniowych i strukturalnych właściwości węgla aktywnych wywołane ich utlenianiem. Ochrona Środowiska, 1998, nr 3(70), ss. 13–20.
6. J. ZAWADZKI: Infrared spectroscopy in surface chemistry of carbons. Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 21, Marcel Dekker, New York 1988.
7. J. ZAWADZKI: Spektroskopia w podczerwieni zjawisk powierzchniowych. UMK, Toruń 1980.
8. J. CHOMA, M. JARONIEC: Characterization of structural heterogeneities of synthetic microporous carbons by high-resolution thermogravimetry. Chem. Anal. (Warsaw), 1995, Vol. 40, pp. 175–182.
9. P. STASZCZUK, R. DOBROWOLSKI, M. JARONIEC: Investigations of water film on the surface of activated carbons by thermal analysis. Langmuir, 1992, Vol. 8, pp. 229–232.
10. J. GOWOREK, W. STEFANIAK: Badania struktury porów żelu krzemionkowego metodą termicznej desorpcji cieczy. Przem. Chem., 1993, t. 72, ss. 30–32.
11. J. GOWOREK, W. STEFANIAK: Metody badania struktury porowatej ciał stałych – mezo- i makropory. Wiad. Chem., 1992, t. 46, ss. 237–253.
12. J. CHOMA, W. BURAKIEWICZ-MORTKA, M. JARONIEC, Z. LI, J. KLINIK: Monitoring changes in surface and structural properties of porous carbons modified by different oxidizing agents. J. Colloid Interface Sci., 1999, Vol. 214, pp. 438–446.
13. W. SZCZEPANIAK: Metody instrumentalne w analizie chemicznej. WNT, Warszawa 1996.

Studies of Oxidized Carbonaceous Adsorbents by IR Spectroscopy and Thermogravimetry

Carbonaceous adsorbents (active carbons and carbon blacks) were oxidized in aqueous solutions of hydrogen peroxide, perchloric acid and nitric acid at room temperature and additionally at boiling temperature in the case of nitric acid. Changes occurring on the carbon surface during oxidation were monitored by IR spectroscopy and high-resolution thermogravimetry.

Various oxygen groups (carboxylic, phenolic, carbonyl, ether) of differentiated thermal stability were found to form on the carbon surface. This effect was most distinct on active carbons and carbon blacks oxidized with HNO_3 at boiling temperature. Carbons oxidized under these conditions were more hydrophilic than those of the corresponding unoxidized samples.