

Warszawa, dnia 18 grudnia 2018

mgr Maciej Fronczak
Pracownia Fizykochemii Nanomateriałów
Zakład Chemii Fizycznej i Radiochemii
Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski

Autoreferat rozprawy doktorskiej

"Adsorpcja związków organicznych i jonów metali na grafitopodobnym azotku węgla i materiałach węglowych"

Promotor: dr hab. Michał Bystrzejewski, prof. UW

W rozprawie doktorskiej pt. "Adsorpcja związków organicznych i jonów metali na grafitopodobnym azotku węgla i materiałach węglowych" przedstawiono badania nad dwoma typami adsorbentów: (i) domieszkowanym grafitopodobnym azotku węgla oraz (ii) wybranymi materiałami węglowymi (utleniony węgiel aktywny, utlenione włókna węglowe, materiały grafenopodobne). Badane adsorbenty są dedykowane do usuwania związków organicznych i/lub jonów metali z roztworów wodnych. Prace eksperymentalne obejmowały syntezę, szczegółową analizę fizykochemiczną oraz badania adsorpcyjne.

Materiały oparte na grafitopodobnym azotku węgla modyfikowano poprzez domieszkowanie metalami alkalicznymi (lit, sód, potas) lub ziem alkalicznych (magnez, wapń, stront, bar). Synteza polegała na wygrzewaniu mieszaniny cyjanamidu z chlorkiem odpowiedniego metalu w 550°C w atmosferze nieutleniającej. Zawartość dodatku nieorganicznego mieściła się w zakresie 5-75% wag. Uzyskane materiały szczegółowo przeanalizowano w celu określenia morfologii, składu chemicznego i fazowego oraz fizykochemii powierzchni. Czysty grafitopodobny azotek węgla wykazuje charakter kwasowy, gdyż punkt zerowego ładunku (pH_{PZC}) wynosi 4,2. Większość materiałów domieszkowanych wykazuje charakter zasadowy (pH_{PZC} przekracza 8). Jedynymi wyjątkami są materiały syntezowane z cyjanamidu z 75% dodatkiem chlorku sodu oraz 30% dodatkiem dihydratu chlorku baru, dla których pH_{PZC} jest bliskie neutralnemu pH. Wykazano, że wartość punktu zerowego ładunku jest ściśle zależna od zawartości grup zasadowych, głównie aminowych pierwszorzędowych. Dodatek chlorków do cyjanamidu powodował powstanie grup azydkowych, które w przypadku syntezy z materiałów domieszkowanych litowcami występowały w formie krystalicznych inkluzji azydków litowców. Materiały domieszkowane berylowcami posiadały grupy azydkowe połączone z matrycą azotku węgla i nie tworzyły krystalicznych faz. Ponadto, w serii materiałów

domieszkowanych berylowcami wykryto obecność krystalicznych dodatków soli węglanowych, a także, w przypadku materiału domieszkowanego magnezem, wodorotlenku magnezu. Ich obecność pomimo posyntezy płukania rozcieńczonym kwasem solnym dowodzi, że fazy te okludowane są ochronną warstwą grafitopodobnego azotku węgla. Otrzymane materiały przebadano pod kątem adsorpcyjnego usuwania błękitu metylowego oraz jonów miedzi z roztworów wodnych. Wykazano, że dodatek soli nieorganicznej do cyjanamidu powoduje domieszkowanie materiału i ponadto znacząco poprawia właściwości adsorpcyjne w przypadku obu adsorptywów, gdyż wartość maksymalnej pojemności adsorpcyjnej (po domieszkowaniu) wzrastała około 33-krotnie w przypadku jonów miedzi ($10 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ vs. $324\text{-}339 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$), oraz nawet 680-krotnie w przypadku błękitu metylowego ($11 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ vs. $7500 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$). Wykazano także, że błękit metylowy adsorbuje się tworząc poliwarstwy, a kinetyka adsorpcji błękitu metylowego zależy od zawartości grup zasadowych, których zawartość zwiększa się w wyniku domieszkowania. Wzrost zawartości zasadowych grup funkcyjnych wiąże się ze spadkiem wartości stałej szybkości wg modelu kinetyki pseudo-drugiego rzędu. W przypadku adsorpcji jonów miedzi domieszkowanie nie ma znaczącego wpływu na kinetykę adsorpcji. Otrzymane adsorbenty mogą być regenerowane. W przypadku adsorpcji błękitu metylowego najlepszą metodą regeneracji było wygrzewanie zużytego adsorbentu w atmosferze azotu w temperaturze $300 \text{ }^\circ\text{C}$ z następczym płukaniem w aparacie Soxhleta z użyciem wody. Po trzech cyklach adsorpcji i regeneracji odzysk pierwotnej maksymalnej pojemności adsorpcyjnej osiągał 34-43 %. W przypadku adsorpcji jonów miedzi (II) najlepszą metodą regeneracji było płukanie zużytego adsorbentu w 3M roztworze kwasu solnego, gdyż po trzech cyklach odzyskano 37 % pierwotnej pojemności adsorpcyjnej.

Drugim rodzajem badanych adsorbentów były różne materiały węglowe: (i) utleniony węgiel aktywny, (ii) utlenione włókna węglowe oraz (iii) materiały grafenopodobne. Utlenianie materiałów węglowych odbywało się poprzez traktowanie ich wrzącym kwasem azotowym (V). Utleniono komercyjnie dostępny węgiel aktywny (Merck) oraz włókna węglowe uzyskane poprzez karbonizację pakul lnianych. Uzyskane materiały węglowe poddano analizie w celu określenia morfologii, właściwości fizykochemicznych oraz adsorpcyjnych względem jonów miedzi(II) i/lub kobaltu(II). Wykazano, że utlenianie kwasem azotowym (V) powoduje zmiany struktury porowatej węgla aktywnego, co wiązało się ze znacznym zmniejszeniem się wartości powierzchni właściwej, z $1268 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ dla wyjściowego węgla aktywnego do $14 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ dla utlenianego węgla. W przypadku włókien węglowych wartość powierzchni właściwej po utlenianiu wzrosła, z $8,5 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ do $41,2 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ dla włókien utlenianych 10M kwasem azotowym (V). Efekt ten spowodowany jest powstawaniem dziur, pęknięć i szczelin na powierzchni włókien. W obu przypadkach proces utleniania spowodował wprowadzenie powierzchniowych grup funkcyjnych o charakterze kwasowym. Ich obecność obniżyła wartości punktu zerowego ładunku z 6,4 do poniżej 4,5. W przypadku włókien węglowych wartość pH_{PZC} była liniowo zależna od stężenia utleniacza. W przypadkach obu materiałów wykazano, że

zarówno wydłużanie czasu utleniania jak i wzrost stężenia kwasu azotowego (V) powoduje wprowadzanie co raz większej ilości grup funkcyjnych co wiąże się ze wzrostem maksymalnej pojemności adsorpcyjnej względem kationów miedzi(II) i/lub kobaltu(II). Uzyskane maksymalne pojemności adsorpcyjne jonów miedzi(II) mieściły się w zakresie 8,5-145 mg·g⁻¹, a w przypadku jonów kobaltu(II) 2,4-72 mg·g⁻¹. Są to wartości zbliżone do pojemności adsorpcyjnych uzyskiwanych dla komercyjnie dostępnych żywic jonowymiennych, np. Amberlite IR 120 Na, w której grupami odpowiedzialnymi za adsorpcję są grupy sulfonowe.

Kolejne badania obejmowały serię syntez materiałów grafenopodobnych. Proces syntezy polegał na rozkładzie n-alkoholi alifatycznych (n-dekanol-etanol) w strumieniu plazmy termicznej. Wykonano także testy badające wpływ dodatku gazowego tlenu na przebieg procesu rozkładu n-dekanolu. Uzyskane materiały szczegółowo zanalizowano w celu określenia morfologii, właściwości fizykochemicznych oraz adsorpcyjnych względem 4-chlorofenolu. Wykazano że stosunek tlenu do węgla jest kluczowym parametrem wpływającym na stopień konwersji alkoholu do produktów węglowych, szybkość powstawania produktu, morfologię, stopień grafityzacji oraz skład chemiczny powierzchni. W każdym z przypadków wzrost stosunku O/C, niezależnie od źródła tlenu, skutkowało obniżeniem się stopnia konwersji oraz szybkości powstawania produktów, a także wzrost grafityzacji powstających materiałów. Rozkład etanolu w strumieniu plazmy prowadził do powstawania wyłącznie nanopłatków grafenowych, a produkt ten wykazywał także najwyższą grafityzację. Szczegółowa analiza mikroskopowa wykazała, że twory te są materiałami znanymi jako kilkuwarstwowy grafen, zbudowane z kilkunastu płaszczyzn grafenowych. Analiza termogravimetryczna ujawniła występowanie dwóch lub trzech faz węglowych, różniących się trwałością termiczną. Ze względu na niewielką porowatość otrzymane materiały węglowe wykazywały niskie pojemności adsorpcyjne względem 4-chlorofenolu (poniżej 10 mg·g⁻¹). Niemniej jednak wykazano, że możliwa jest synteza wysoko zgrafityzowanych arkuszy kilkuwarstwowego grafenu bez katalizatora, metodą ciągłą z etanolu z zastosowaniem strumienia plazmy termicznej, z szybkością tworzenia 1,5 g·h⁻¹.

Zakładane cele pracy doktorskiej zostały osiągnięte. Wyniki badań nad grafitopodobnym azotkiem węgla opublikowano w czasopismach Journal of Physical Chemistry C i Langmuir, a także stanowiły podstawę polskiego zgłoszenia patentowego P.417123 zgłoszonego w maju 2016 roku. Wyniki badań materiałami węglowymi opublikowano w czasopismach ChemistrySelect oraz Chemical Engineering Journal.