

Parametry strukturalne błękitu pruskiego na tle innych sorbentów pochodzenia naturalnego i antropogenicznego

ALEKSANDRA GAJDA 

Instytut Mechaniki Górotworu Polskiej Akademii Nauk, ul. Reymonta 27, 30-059 Kraków

ANNA SIERANT

AGH, Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, ul. Reymonta 19, 30-059 Kraków

PRZEMYSŁAW JODŁOWSKI 

Politechnika Krakowska, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, ul. Warszawska 24, 30-155 Kraków

Streszczenie

W artykule zaprezentowano wyniki badań niskociśnieniowej adsorpcji gazowej błękitu pruskiego z użyciem N_2 jako adsorbentu w celu określenia parametrów strukturalnych oraz CO_2 w celu określenia parametrów sorpcyjnych. Zgodnie z danymi literaturowymi błękit pruski pod względem adsorpcji kationów porównywany jest do zeolitów, a jego struktura krystaliczna do MOFów. Z uwagi na ten fakt przeprowadzono badania porównawcze, wyznaczając parametry strukturalne zeolitu SN oraz MOFa MIL-140. Powierzchnia właściwa modelu adsorpcji wielowarstwowej BET dla błękitu pruskiego dla zoptymalizowanej temperatury odgazowania osiągnęła wartość $85,02 \text{ m}^2/\text{g}$, przy całkowitej pojemności sorpcyjnej BET $19,53 \text{ cm}^3/\text{g}$, co pozwoliło na uszeregowanie go jako sorbentu pomiędzy zeolitem a MOFem. Otrzymane wyniki porównano także z pracami innych autorów.

Słowa kluczowe: błękit pruski, adsorpcja, struktura porowa, powierzchnia właściwa, zeolit, struktury metaloorganiczne

1. Wstęp

Historia błękitu pruskiego sięga XVIII wieku. Według źródeł został on odkryty w 1706 roku przez Szwajcara Johanna Jacoba Diesbacha lub alchemika Johanna Conrada Dippela, możliwe jest także, że odkrycia związku dokonali wspólnie. Pierwsza publikacja naukowa opisująca właściwości błękitu pruskiego pojawiła się w 1710 roku na łamach *Miscellanea Berolinensia ad incrementum scientiarum*, czasopisma Królewskiego Pruskiego Towarzystwa Nauk w Berlinie [Kraft, 2018].

Błękit pruski jest związkiem nieorganicznym. Stanowi rodzaj polimeru koordynacyjnego o trójwymiarowej strukturze szkieletowej [Estelrich, Busquets, 2021, Kameda i in., 2021]. Intensywny ciemnoniebieski kolor błękitu pruskiego wynika z przejścia z przeniesieniem ładunku elektronu z centrów żelaza (II) do centrów żelaza (III) [Estelrich, Busquets, 2021, Kraft, 2018]. Błękit pruski możliwy jest w dwóch postaciach, rozpuszczalnej i nierozpuszczalnej. Postać nierozpuszczalna opisywana jest wzorem $Fe_4III[FeII(CN)_6]_3$, postać rozpuszczalna $KFeIII[FeII(CN)_6]$, przy czym za rozpuszczalność odpowiada obecność kationów potasu K^+ w strukturze [Estelrich, Busquets, 2021, Nowak, 2008]. Drugim czynnikiem decydującym o rozpuszczalności błękitu pruskiego jest pH środowiska, ze wzrostem pH nawet nierozpuszczalny błękit pruski ulega rozkładowi [Nowak, 2008, Kraft, 2018]. Niebieską zawiesinę uzyskać można poprzez wymieszanie nierozpuszczalnego błękitu z wodą i poddaniu działaniu ultradźwięków [Estelrich, Busquets, 2021]. Błękit pruski w środowisku zasadowym lub pod wpływem silnego światła ulega redukcji do tak zwanej bieli pruskiej

[Estelrich, Busquets, 2021]. Biel pruska w kontakcie z tlenem zawartym w powietrzu utlenia się do błękitu pruskiego. Błękit pruski może ulec także utlenieniu tworząc związek zwany brązem pruskim [Kraft, 2018].

Początkowo błękit pruski znajdował zastosowanie jedynie jako pigment malarski. W latach 60-tych ubiegłego wieku odkryto lecznicze zastosowanie błękitu pruskiego, jako substancji stanowiącej antidotum dla zatrucia radioaktywnym cezem oraz talem. Odkrycia dokonane w 1978 roku przez Vernona D. Neffa stanowiły punkt odniesienia do badań nad elektrochemią błękitu pruskiego. W 1985 roku Neff przedstawił badania nad baterią z użyciem błękitu pruskiego. Obecnie badania nad błękitem pruskim dotyczą jego zastosowania w ogniwach paliwowych, generatorach termoelektrycznych, bateriach mikrobiologicznych, superkondensatorach oraz w nanomedycynie [Kraft, 2018].

Istnieją różne metody wytwarzania błękitu pruskiego. Wykorzystana może zostać metoda bezpośrednia lub pośrednia. W metodzie bezpośredniej łączy się w temperaturze pokojowej wodny roztwór soli żelaza z wodnym roztworem soli żelazocyjanku. Metoda pośrednia polega na wytworzeniu bieli pruskiej oraz utlenieniu jej do błękitu pruskiego. Synteza hydrotermalna polega na wytrącaniu w wysokiej temperaturze i wysokim ciśnieniu. Pozwala na kontrolę warunków syntezy poprzez kontrolowanie parametrów takich jak ciśnienie, temperatura, stężenie molowe oraz pH [Estelrich, Busquets, 2021, Maeng i in., 2018].

Błękit pruski znany jest ze swoich właściwości sorpcyjnych. Jest cenionym sorbentem w kontekście adsorpcji radioaktywnego cezu, radioaktywnego talu, kationów NH_4^+ , K^+ , Na^+ . Pod względem adsorpcji kationów jest podobny do zeolitów [Estelrich, Busquets, 2021]. Estelrich i Busquets [Estelrich, Busquets, 2021] przeprowadziły badania sorpcji azotu w temperaturze 77 K. Otrzymaną izotermę adsorpcji sklasyfikowały jako typ IV, a strukturę związku określiły jako mezoporowatą. Obliczona powierzchnia właściwa BET wyniosła $370 \text{ m}^2/\text{g}$, a objętość porów $0,537 \text{ cm}^3/\text{g}$. Maeng i inni [Maeng i in., 2018] wykonali charakterystykę strukturalną próbek błękitu pruskiego otrzymanych z użyciem różnomolowych kwasów solnego oraz siarkowego (VI). Wyznaczyli parametry takie jak powierzchnia właściwa BET, objętość porów i średni rozmiar porów. Cząstki zsyntetyzowane z użyciem roztworu 0,1 M kwasu siarkowego (VI) miały powierzchnię właściwą $7,50 \text{ m}^2/\text{g}$, objętość porów $0,0365 \text{ cm}^3/\text{g}$ oraz średnią wielkość porów 19,48 nm. Dla 0,1 M kwasu solnego powierzchnia właściwa wyniosła $64,23 \text{ m}^2/\text{g}$, objętość porów $0,01387 \text{ cm}^3/\text{g}$, a średni rozmiar porów 8,64 nm. Po użyciu 0,5 M roztworu kwasu solnego powierzchnia właściwa BET wyniosła $259,60 \text{ m}^2/\text{g}$, objętość porów $0,1678 \text{ cm}^3/\text{g}$, a średni rozmiar porów 2,58 nm. Gong i inni [Gong i in., 2021] scharakteryzowali strukturalnie z użyciem N_2 jako adsorbentu wytworzony przez nich błękit pruski oraz błękit pruski wytrawiony kwasem benzoesowym. Otrzymane przez nich wartości powierzchni właściwej BET zarówno dla pierwszego, jak i drugiego są niskie i wyniosły odpowiednio dla czystego oraz z użyciem kwasu 2,55 oraz $5,17 \text{ m}^2/\text{g}$.

Jeszcze większym zainteresowaniem cieszą się tak zwane analogi błękitu pruskiego. Jest to grupa materiałów stanowiących pochodne błękitu pruskiego, w których kationy żelaza zastępuje się innymi metalami. Analogi błękitu pruskiego są związkami nieorganicznymi [Karadas i in., 2012, Ojwang i in., 2018]. Ich struktura krystaliczna jest bardzo podobna do struktury MOFów, czyli związków metaloorganicznych, znanych ze swoich niebywałych zdolności adsorpcyjnych [Ojwang i in., 2018]. Karadas i inni [Karadas i in., 2012] przeprowadzili analizy sorpcji azotu w temperaturze 77 K dla kilku analogów błękitu pruskiego. Badane związki wykazały charakter mikroporowaty, a powierzchnie właściwe BET wyniosły odpowiednio dla $[\text{Co}_3\text{Fe}_2]$, $[\text{Ni}_3\text{Fe}_2]$, $[\text{Cu}_3\text{Fe}_2]$, $[\text{Mn}_3\text{Fe}_2]$, $[\text{Fe}_3\text{Fe}_2]$, $[\text{Co}_3\text{Co}_2]$, $[\text{Ni}_3\text{Co}_2]$, $[\text{Cu}_3\text{Co}_2]$, $[\text{Mn}_3\text{Co}_2]$ i $[\text{Fe}_3\text{Co}_2]$ odpowiednio 382, 456, 502, 690, 712, 755, 534, 760, 796 i $768 \text{ m}^2/\text{g}$. Analizy sorpcji CO_2 dla dwóch analogów błękitu pruskiego $\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{2/3}$ oraz $\text{K}_{2/3}\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{2/3}$ w temperaturach 273 oraz 298 K wykonali Ojwang i inni [Ojwang i in., 2018]. Izotermy otrzymane dla obu materiałów określono jako typu I, charakteryzującego materiały mikroporowate. Maksymalna adsorpcja w ciśnieniu 0,1 MPa dla $\text{K}_{2/3}\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{2/3}$ w temperaturze 273 K wyniosła $4,5 \text{ mmol}/\text{g}$, natomiast w temperaturze 298 K odpowiednio $3 \text{ mmol}/\text{g}$.

2. Cel badań

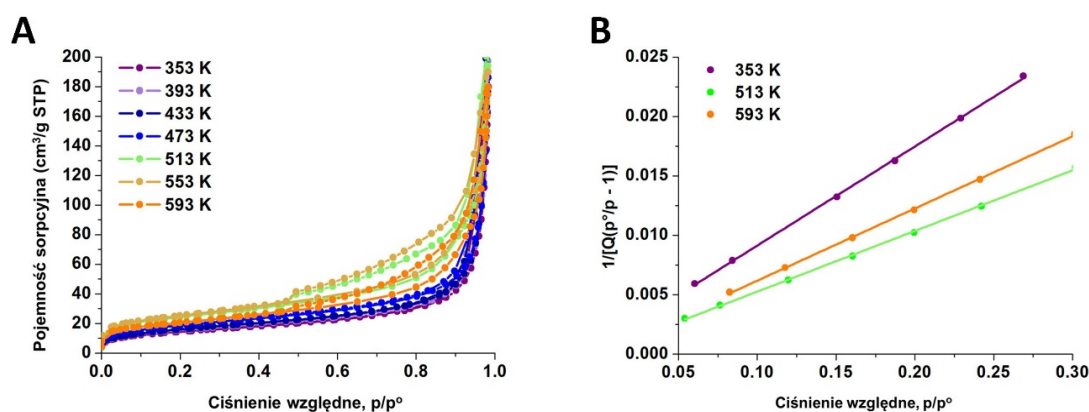
Celem badań przedstawionych w niniejszej pracy było scharakteryzowanie właściwości strukturalnych oraz sorpcyjnych błękitu pruskiego. Jak wspomniano we wprowadzeniu błękit pruski pod względem adsorpcji kationów jest podobny do zeolitów [Estelrich, Busquets, 2021] stanowiących sorbenty pochodzenia naturalnego, a jego struktura jak i struktura jego analogów jest podobna do struktury krystalicznej MOFów [Ojwang i in., 2018] będących adsorbentami pochodzenia antropogenicznego. Z uwagi na te podobieństwa przeprowadzono strukturalną analizę porównawczą względem MOFa MIL-140, zsyntetyzowanego na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej oraz dla zeolitu dla dwóch kategorii wielkości ziaren.

3. Metodyka badawcza

W celu określenia parametrów strukturalnych obszaru powierzchni i rozkładu porów oraz sorpcji błękitu pruskiego przeprowadzono analizy niskociśnieniowej adsorpcji gazowej na analizatorze ASAP 2020 (Micromeritics). Analizy strukturalne wykonano z użyciem N_2 w temperaturze 77 K oraz w ciśnieniu absolutnym 0-100 kPa oraz ciśnieniu względnym, odpowiadającym stosunkowi ciśnienia absolutnego p do ciśnienia krytycznego p^0 azotu w fazie gazowej, $0 < p/p^0 < 1$. Pomiary sorpcji wykonano tą samą metodą z użyciem CO_2 w temperaturach 258 oraz 273 K w ciśnieniu absolutnym 0-100 kPa oraz ciśnieniu względnym odpowiednio $0 < p/p^0 < 0,044$ oraz $0 < p/p^0 < 0,029$. Przed pomiarami próbki odgazowywano 12 h w próżni w temperaturze 513 K. Temperaturę odgazowania ustalono w oparciu o pomiary z zastosowaniem azotu jako adsorbentu.

4. Charakterystyka błękitu pruskiego

Błękit pruski wykorzystany do badań jest komercyjnie dostępnym odczynnikiem chemicznym firmy Acros Organics. W celu rozpoznania najbardziej odpowiedniej temperatury odgazowania, zapewniającej najlepsze parametrów sorpcyjnych, wykonano analizy niskociśnieniowej adsorpcji gazowej w temperaturze 77 K z użyciem N_2 jako adsorbentu. Materiał odgazowywano w następujących temperaturach: 353, 393, 433, 473, 513, 553, 593 K. Na podstawie otrzymanych równowagowych punktów adsorpcyjnych wykreślono izotermy, które przedstawiono na Rysunku 1a. Wyznaczono parametry strukturalne z zastosowaniem modelu BET (na Rysunku 1b przedstawiono zależności liniowe modelu BET), teorii jednowarstwowej adsorpcji Langmuira, modelu BJH oraz modelu DFT [Pajdak, 2015; Odrobina i Pajdak, 2020]. Wartości otrzymanych parametrów zamieszczono w Tabeli 1.



Rys. 1. a) Izotermy adsorpcji N_2 w temperaturze 77 K dla wybranych temperatur odgazowania; b) Zależności liniowe modelu BET dla adsorpcji N_2 w temperaturze 77 K dla wybranych temperatur odgazowania.

Podstawę modelu jednowarstwowej adsorpcji Langmuira stanowią założenia, zgodnie z którymi na powierzchni adsorbentu istnieją centra aktywne, a każde z tych centrów jest zdolne do zaadsorbowania jednej cząsteczki, a zaadsorbowane cząsteczki nie oddziałują ze sobą, ilość wydzielanego ciepła podczas adsorpcji dla każdej cząsteczki jest taka sama, a także w jednostce czasu tyle samo cząsteczek ulega adsorpcji co desorpcji [Langmuir, 1918]. Model Brunauera-Emmeta-Tellera (BET) stanowi uogólnienie teorii Langmuira na adsorpcję wielowarstwową. Zakłada on, że każda kolejna warstwa cząsteczek staje się podłożem dla następnej warstwy, przy czym ciepło adsorpcji pierwszej warstwy jest większe niż kolejnych warstw, a liczba zaadsorbowanych cząsteczek gazu zależy od jego ciśnienia nasycenia p^0 [Brunauer i in., 1938]. Model Barretta, Joynera, Halendy (BJH) stosowany jest do opisu mezoporów, w których zachodzi zjawisko kondensacji kapilarnej [Wang, Ju, 2015, Klinik, 1994]. Model BJH pozwala na wyznaczanie objętości, średnicy oraz rozkładu porów, a jego fundament stanowi równanie Kelvina [Barrett i in., 1951]. Cieszący się niezwykłą popularnością oraz stale rozwijany model DFT opiera się o teorię funkcjonału gęstości i pozwala na wyznaczanie rozkładu porów w zakresie mikro i mezoporów [Tarazona i in., 1987, Seaton i in., 1989, Olivier, 1995]. Pierwszym praktycznym zastosowaniem modelu DFT był opis przestrzeni porowej węgla dla adsorpcji N_2 przez Seaton i innych [Seaton i in., 1989].

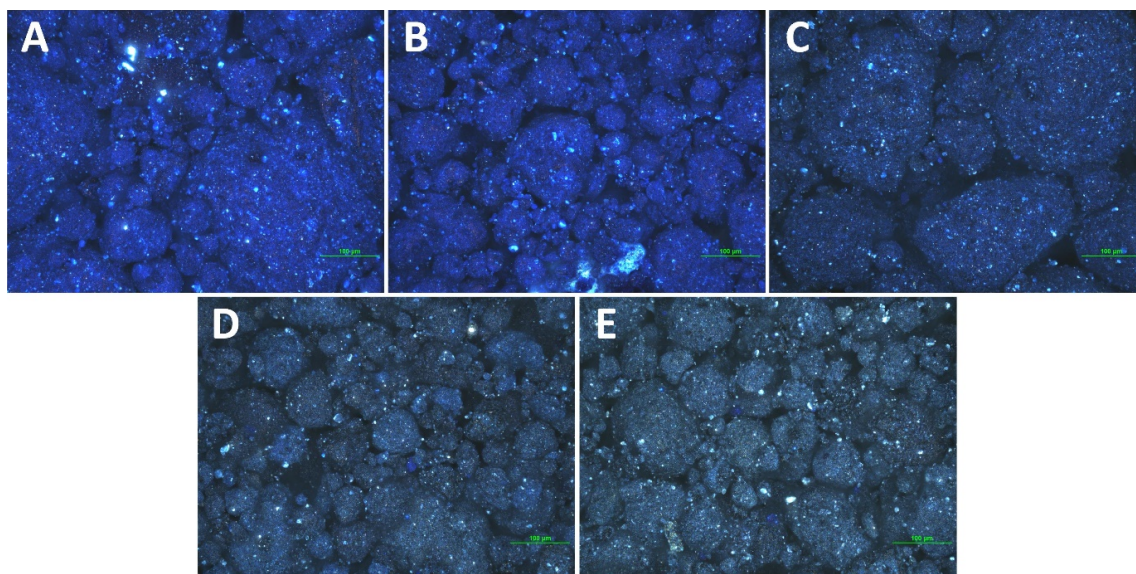
Tab. 1. Parametry strukturalne i sorpcyjne błękitu pruskiego

Niskociśnieniowa adsorpcja azotu, 77 K								
Temperatura odgazowania	Parametr	A_L , cm ³ /g STP	SSA_L , m ² /g	A_{BET} , cm ³ /g STP	SSA_{BET} , m ² /g	D_{BJH} , nm	V_{BJH} , cm ³ /g	V_{DFT} , cm ³ /g
353 K		19,15	83,34	11,88	51,70	22,93	0,28	0,05
393 K		20,88	90,88	12,93	56,27	24,88	0,33	0,06
433 K		21,89	95,29	13,43	58,45	22,93	0,32	0,07
473 K		25,38	110,46	15,26	66,42	17,46	0,29	0,07
513 K		33,96	147,80	19,53	85,02	15,50	0,32	0,11
553 K		29,32	127,60	20,16	87,73	13,91	0,30	0,10
593 K		25,49	110,93	16,43	71,49	15,68	0,28	0,10

A_L , cm³/g – całkowita pojemność sorpcyjna Langmuira; SSA_L , m²/g – powierzchnia właściwa Langmuira; A_{BET} , cm³/g – całkowita pojemność sorpcyjna BET; SSA_{BET} , m²/g – powierzchnia właściwa BET; D_{BJH} , nm – średnia średnica porów BJH; V_{BJH} , cm³/g – całkowita objętość porów BJH; V_{DFT} , cm³/g – całkowita objętość porów DFT.

Otrzymane izotermy sorpcji N₂ określono jako typu II, zgodnie z klasyfikacją IUPAC (Rys. 1a). Dla badanego błękitu pruskiego osiągnięto największą wartość powierzchni właściwej wielowarstwy (BET) dla próbki po odgazowaniu w 553 K, 87,73 m²/g. Całkowita pojemność sorpcyjna BET dla tego przypadku wyniosła 20,16 cm³/g. Największa wartość jednowarstwowej powierzchni Langmuira przypadła na próbkę po odgazowaniu w 513 K i wyniosła 147,80 m²/g. Całkowita objętość porów według modelu DFT osiągnęła największą wartość 0,11 cm³/g dla temperatury odgazowania 513 K. Według modelu BJH średnia średnica mezoporów dla temperatury 513 K wyniosła 15,50 nm, a ich całkowita objętość 0,32 cm³/g. Na podstawie przedstawionych parametrów za optymalizowaną temperaturę odgazowania przyjęto 513 K. Dodatkowo w celu obserwacji zmiany struktury po odgazowaniu w różnych temperaturach część próbek po przebadaniu metodą niskociśnieniowej adsorpcji gazowej przeanalizowano przy użyciu mikroskopu LV100N POL firmy Nikon NIS Elements (Rys. 2a-e). Zdjęcia zostały wykonane w 200-krotnym powiększeniu przy tym samym natężeniu światła.

Na zdjęciach mikroskopowych (Rys. 2) zaobserwowano sukcesywne ciemnienie materiału wraz ze wzrostem temperatury odgazowania.

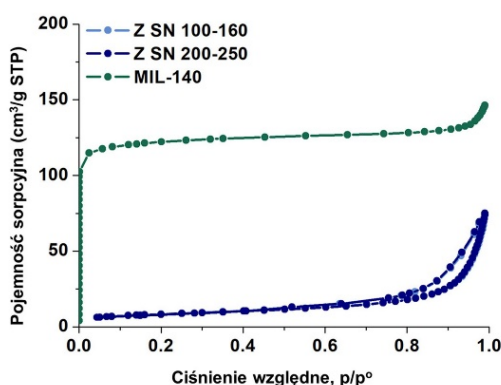


Rys. 2. Struktura błękitu pruskiego: a) przed odgazowaniem; po odgazowaniu w temperaturach b) 393 K, c) 513 K, d) 553 K, e) 593 K i sorpcji N₂

5. Charakterystyka materiałów porównawczych

Przeprowadzono badania niskociśnieniowej adsorpcji gazowej N₂ w temperaturze 77 K dla zeolitu SN (produkt handlowy) oraz MOFa MIL-140 zsyntetyzowanego na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej

Politechniki Krakowskiej. Przed pomiarem zeolit SN odgazowywano w próżni przez 4 h w temperaturze 378 K, natomiast MIL-140 przez 12 h w temperaturze 423 K. Otrzymane izotermie zaprezentowano na Rysunku 4. Izotermie dla zeolitu sklasyfikowano jako typ III, charakteryzujący materiały słaboporowate, a izotermę dla MIL-140 jako typ I, charakteryzujący materiały mikroporowate, zgodnie z klasyfikacją IUPAC.



Rys. 3. Izotermie sorpcji N₂ w temperaturze 77 K dla Z SN oraz MIL-140

Dla zeolitu SN oraz MOFa MIL-140 wykonano zdjęcia mikroskopowe w 200-krotnym powiększeniu. Zaprezentowano je na Rysunku 4.

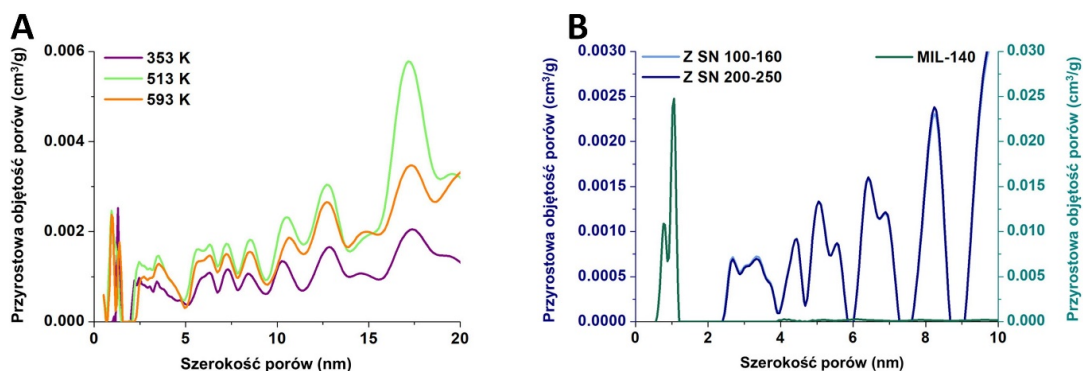


Rys. 4. Struktura zeolitu SN a) uziarnienie 100-160, b) uziarnienie 200-250, c) MOF MIL-140

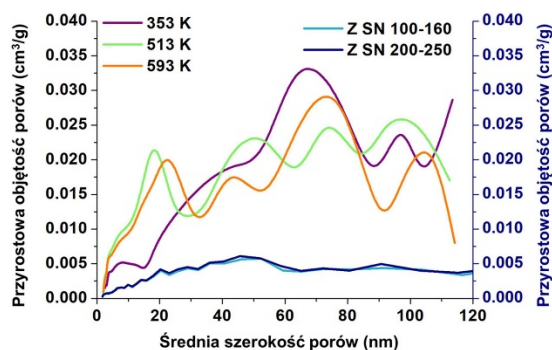
6. Wyniki porównawczych badań strukturalnych

Porównano strukturę porową błękitu pruskiego z zeolitem SN o dwóch klasach ziarnowych 100-160, 200-250 μm oraz z MOFem MIL-140. W tym celu wykreślono rozkłady wielkości porów metodą DFT (Rys. 5), a także rozkłady wielkości porów metodą BJH (Rys. 6). Parametry strukturalne niskociśnieniowej adsorpcji azotu dla zeolitu oraz MIL-140 przedstawiono w Tabeli 2.

Ja wynika z Rysunku 5a, dla błękitu pruskiego największy udział w objętości porów stanowiły mezopory. Dla zeolitu SN największa objętość porów przypadła na pory o średnicach 7,6-8,7 nm, MIL-140 charakteryzował się natomiast przewagą porów o średnicach 0,6-1,2 nm. Zgodnie z Tabelą 2 największą pojemnością sorpcyjną oraz powierzchnią właściwą dla adsorpcji wielowarstwowej (BET) charakteryzował się MIL-140, wartości te wyniosły odpowiednio 110,21 cm^3/g i 479,71 m^2/g . Dla zeolitu SN 100-160 te same parametry osiągnęły wartości 74,03 cm^3/g i 29,08 m^2/g . Porównując wartości dla obu materiałów z wartościami uzyskanymi dla błękitu pruskiego po odgazowaniu w temperaturze przyjętej za optymalną (19,53 cm^3/g , 85,02 m^2) błękit pruski w tym zestawieniu zakwalifikowano pomiędzy zeolitem a MOFem. Całkowita objętość porów DFT również dostarczyła cennych informacji, dla zeolitu SN wyniosła zaledwie 0,03 cm^3/g , dla błękitu pruskiego 0,11 cm^3/g , a dla MIL-140 0,19 cm^3/g . Warto również odnieść się do wartości parametrów modelu BJH. Na uwagę zasługuje różnica średniej średnicy mezoporów, której to wartość dla zeolitu oscylowała w okolicach 19 nm, gdzie w zestawieniu z błękitem pruskim (15,50 nm) zaobserwowano znaczącą różnicę ok. 3,5 nm. Dla MIL-140 ze względu na jego mikroporowaty charakter nie wyznaczono parametrów modelu BJH. Spośród badanych substancji najlepszym sorbentem względem azotu okazał się MOF MIL-140, a najgorsze właściwości sorpcyjne tego gazu wykazał zeolit SN.



Rys. 5. Rozkład wielkości porów zgodnie z teorią DFT a) błękitu pruskiego dla wybranych temperatur odgazowania; b) zeolitu SN oraz MOFa MIL-140



Rys. 6. Rozkład wielkości porów zgodnie z modelem BJH błękitu pruskiego oraz zeolitu SN

Tab. 2. Parametry strukturalne i sorpcyjne zeolitu SN oraz MOFa MIL-140

Niskociśnieniowa adsorpcja azotu, 77 K								
Próbka	Parametr	A_L , $\text{cm}^3/\text{g STP}$	SSA_L , m^2/g	A_{BET} , $\text{cm}^3/\text{g STP}$	SSA_{BET} , m^2/g	D_{BJH} , nm	V_{BJH} , cm^3/g	V_{DFT} , cm^3/g
Z SN 100-160		15,92	69,25	74,03	29,08	18,43	0,11	0,03
Z SN 200-250		15,66	68,12	74,97	28,75	19,08	0,11	0,03
MIL-140		125,68	547,05	110,21	479,71	—	—	0,19

A_L , cm^3/g – całkowita pojemność sorpcyjna Langmuira; SSA_L , m^2/g – powierzchnia właściwa Langmuira; A_{BET} , cm^3/g – całkowita pojemność sorpcyjna BET; SSA_{BET} , m^2/g – powierzchnia właściwa BET; D_{BJH} , nm – średnia średnica porów BJH; V_{BJH} , cm^3/g – całkowita objętość porów BJH; V_{DFT} , cm^3/g – całkowita objętość porów DFT.

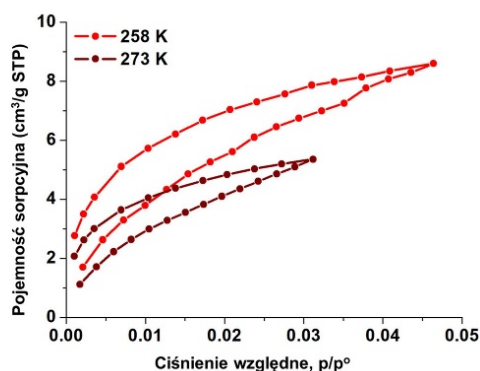
7. Wyniki badań sorpcyjnych

Na podstawie otrzymanych punktów sorpcji CO_2 wykreślono izotermy przedstawione na Rysunku 7. W Tabeli 3 zawarto wartości parametrów sorpcyjnych. Maksymalną objętość porów oraz średnią średnicę mikroporów określono zgodnie z modelem Horvath-Kawazoe (HK), którego fundament stanowi związek potencjału adsorpcyjnego w mikroporach z ich liniowym wymiarem [Horvath, Kawazoe, 1983].

Tab. 3. Parametry strukturalne i sorpcyjne błękitu pruskiego

Niskociśnieniowa adsorpcja CO_2							
Tempera- tura pomiaru, K	Parametr	A_L , $\text{cm}^3/\text{g STP}$	SSA_L , m^2/g	A_{BET} , $\text{cm}^3/\text{g STP}$	SSA_{BET} , m^2/g	D_{HK} , nm	V_{HK} , cm^3/g
258		7,78	29,65	13,72	52,33	1,33	0,014
273		4,22	19,26	11,35	51,83	1,19	0,010

A_L , cm^3/g – całkowita pojemność sorpcyjna Langmuira; SSA_L , m^2/g – powierzchnia właściwa Langmuira; A_{BET} , cm^3/g – całkowita pojemność sorpcyjna BET; SSA_{BET} , m^2/g – powierzchnia właściwa BET; D_{HK} , nm – średnia średnica mikroporów HK; V_{HK} , cm^3/g – maksymalna objętość porów HK.



Rys. 7. Izotermy adsorpcji CO₂ dla błękitu pruskiego

Izotermy sorpcji CO₂ sklasyfikowano jako izotermy typu I, zgodnie z zaleceniami IUPAC (Rys. 7). Powierzchnia właściwa BET dla adsorpcji CO₂ w temperaturach 258 i 273 K miała wartość w zakresie 51,83-52,33 m²/g. Znaczną różnicę pomiędzy temperaturą 258 K a 273 K zaobserwowano w wartości powierzchni właściwej teorii jednowarstwowej adsorpcji Langmuira, której wartości wyniosły odpowiednio 29,65 i 19,26 m²/g.

8. Podsumowanie

Celem badań opisanych w niniejszej pracy było scharakteryzowanie błękitu pruskiego pod kątem sorpcji N₂ oraz CO₂. Wyniki zestawiono z wynikami dla innych materiałów: zeolitu SN o dwóch klasach ziarnowych oraz MOFa MIL-140, a także danymi literaturowymi. Wszystkie analizy przeprowadzono przy użyciu analizatora ASAP 2020. Dla błękitu pruskiego wykonano 7 analiz niskociśnieniowej adsorpcji azotu, w celu rozpoznania najkorzystniejszej temperatury odgazowania oraz 2 analizy sorpcji CO₂ w temperaturach 258 oraz 273 K. Dla zeolitu oraz MIL-140 wykonano badania strukturalne w temperaturze ciekłego azotu 77 K z użyciem azotu jako adsorbentu.

Porównano otrzymane wyniki parametrów strukturalnych i sorpcyjnych badanego błękitu pruskiego z wynikami innych badaczy znajdującymi się w literaturze. We wprowadzeniu niniejszej pracy przytoczono kilka przykładów charakterystyki strukturalnej błękitu pruskiego z użyciem N₂ jako adsorbentu. Otrzymana przez autorów artykułu wartość powierzchni właściwej BET dla błękitu pruskiego 85,02 m²/g pozwoliła na uszeregowanie tego materiału pomiędzy strukturami badanymi przez Gongę i innych [Gong i in., 2021] (2,55 oraz 5,17 m²/g), Maengę i innych [Maeng i in., 2018] (7,50; 64,23; 259,60 m²/g oraz Estelrich i Busquets [Estelrich, Busquets, 2021] (370 m²/g). Należy nadmienić, że właściwości błękitu pruskiego zależą ściśle od metody jego syntezy oraz zastosowanych odczynników. Maksymalną pojemność sorpcyjną w bezwzględnym ciśnieniu 100 kPa otrzymaną dla sorpcji CO₂ w temperaturze 273 K przez Ojwangę i innych [Ojwangę i in., 2018] dla analogu błękitu pruskiego K_{2/3}Cu[Fe(CN)₆]_{2/3} porównano z pojemnością sorpcyjną w tym samym ciśnieniu otrzymaną dla czystego błękitu pruskiego przez autorów niniejszego artykułu. Ojwangę i inni [Ojwangę i in., 2018] uzyskali wartość 4,5 mmol/g, czyli ok. 100,80 cm³/g. Wyznaczona w tym artykule wartość wyniosła 5,36 cm³/g. Jest ona około 19-krotnie niższa od porównawczej i jest niezadowolająca. Należy jednak wziąć pod uwagę, że analogi błękitu pruskiego są to struktury modyfikowane w celu uzyskania pożądaných parametrów [Karadas i in., 2012, Ojwangę i in., 2018]. Badany błękit pruski nie wykazał pożądaných właściwości sorpcyjnych, jednak przeprowadzone badania dostarczyły cennych informacji i będą stanowiły bazę do badań porównawczych dla innych sorbentów.

Praca została wykonana w ramach prac statutowych realizowanych w IMG PAN w Krakowie, finansowanych przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

Literatura

Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. Journal of the American Chemical Society, **60** (2), 309-319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>

- Barrett, E.P., Joyner, L.G., & Halenda, P.P. (1951). *The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms*. Journal of the American Chemical Society, **73** (1), 373-380. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01145a126>
- Estelrich, J., & Busquets, M.A. (2021). *Prussian Blue: A Safe Pigment with Zeolitic-Like Activity*. International Journal of Molecular Sciences, **22** (2), 780. DOI: <https://doi.org/10.3390/ijms22020780>
- Gong, A., Zhao, Y., Liang, B., & Li, K. (2022). *Stepwise hollow Prussian blue/carbon nanotubes composite as a novel electrode material for high-performance desalination*. Journal of Colloid and Interface Science, **605**, 432-440. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.07.103>
- Horváth, G., & Kawazoe, K. (1983). *Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon*. Journal of Chemical Engineering of Japan, **16** (6), 470-475. DOI: <https://doi.org/10.1252/jcej.16.470>
- Kameda, T., Kikuchi, H., Kitagawa, F., Kumagai, S., Saito, Y., Kondo, M., Jimbo, Y., & Yoshioka, T. (2021). *Ammonia adsorption by L-type zeolite and Prussian blue from aqueous and culture solutions*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **622**, 126595. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126595>
- Karadas, F., El-Faki, H., Deniz, E., Yavuz, C. T., Aparicio, S., & Atilhan, M. (2012). *CO₂ adsorption studies on Prussian blue analogues*. Microporous and Mesoporous Materials, **162**, 91-97. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.06.019>
- Klinik, J. (1994). *The comparison of various methods used for the determination of mesopore structure of porous solids*. Studies in Surface Science and Catalysis, **87**, 119-128. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)63071-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)63071-2)
- Kraft, A. (2018). *What a chemistry student should know about the history of Prussian blue*. ChemTexts, **4** (4), 16. DOI: <https://doi.org/10.1007/s40828-018-0071-2>
- Langmuir, I. (1918). *The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum*. Journal of the American Chemical Society, **40** (9), 1361-1403. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>
- Maeng, H.J., Kim, D.-H., Kim, N.-W., Ruh, H., Lee, D.K., & Yu, H. (2018). *Synthesis of spherical Prussian blue with high surface area using acid etching*. Current Applied Physics, **18**, S21-S27. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cap.2017.11.014>
- Nowak, P. (2008). *Synteza i właściwości warstw poli(3,4-etylenodioksytiofenu) modyfikowanego heksacyjanożelazianami (II/III) wybranych metali przejściowych*. Praca doktorska, Politechnika Gdańska. https://pbc.gda.pl/Content/3837/nowak_phd.pdf?handler=pdf
- Odrobina, A., Pajdak, A. (2020). *Wybrane zastosowania skal, minerałów oraz nowoczesnych nanomateriałów w biotechnologii*. Prace Instytutu Mechaniki Górotworu PAN, **22** (1-4), 93-101.
- Ojwang, D.O., Grins, J., & Svensson, G. (2018). *The adsorption kinetics of CO₂ on copper hexacyanoferrate studied by thermogravimetric analysis*. Microporous and Mesoporous Materials, **272**, 70-78. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.06.019>
- Olivier, J.P. (1995). *Modeling physical adsorption on porous and nonporous solids using density functional theory*. Journal of Porous Materials, **2** (1), 9-17. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00486565>
- Pajdak, A. (2015). *Modele teoretyczne obszaru powierzchni i rozkładu porów jako narzędzie analizy danych równowagowych niskociśnieniowej adsorpcji CO₂ na adsorbentach węglowych*. Prace Instytutu Mechaniki Górotworu PAN, **16** (3-4), 99-105.
- Seaton, N.A., Walton, J.P.R.B., & Quirke, N. (1989). *A new analysis method for the determination of the pore size distribution of porous carbons from nitrogen adsorption measurements*. Carbon, **27** (6), 853-861. DOI: [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(89\)90035-3](https://doi.org/10.1016/0008-6223(89)90035-3)
- Tarazona, P., Marconi, U.M.B., & Evans, R. (1987). *Phase equilibria of fluid interfaces and confined fluids*. Molecular Physics, **60** (3), 573-595. DOI: <https://doi.org/10.1080/00268978700100381>
- Wang, G., & Ju, Y. (2015). *Organic shale micropore and mesopore structure characterization by ultra-low pressure N₂ physisorption: Experimental procedure and interpretation model*. Journal of Natural Gas Science and Engineering, **27**, 452-465. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2015.08.003>

Structural parameters of Prussian blue compared to other sorbents of natural and anthropogenic origin

Abstract

This paper presents the results of a low-pressure gas adsorption study of Prussian blue using N₂ as adsorbate to determine structural parameters and CO₂ to determine sorption parameters. According to the literature, Prussian blue is compared to zeolites in terms of cation adsorption, and its crystal structure to MOFs. In view of this fact, a comparative study was carried out, determining the structural parameters of zeolite SN and MOF MIL-140. The specific surface area of the BET multilayer adsorption model for Prussian blue for the optimized degassing temperature reached 85.02 m², with a total sorption capacity (BET) of 19.53 cm³/g, which allowed it to be ranked as a sorbent between zeolite and MOF. The obtained results were also compared with the works of other authors.

Keywords: Prussian blue, adsorption, pore structure, specific surface area, zeolite, metal organic frameworks