

Jerzy Choma, Mietek Jaroniec, Aleksandra Zawiślak, Katarzyna Jedynak

Adsorpcyjne właściwości nanoporowatych materiałów węglowych otrzymanych z wykorzystaniem matryc krzemionkowych i polimerowych

Nanomateriałom węglowym o uporządkowanej strukturze porów poświęca się bardzo dużą uwagę z powodu ich potencjalnych zastosowań w procesach katalizy, adsorpcji, separacji i detekcji w takich dziedzinach, jak nanotechnologia, inżynieria środowiska, czy medycyna [1–6]. Zgodnie z klasyfikacją Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC), materiały te zawierają pory o wymiarach od ułamka do kilkudziesięciu nanometrów. W pełni udokumentowana synteza uporządkowanych, mezoporowatych materiałów została po raz pierwszy opublikowana w 1992r. przez badaczy z firmy Mobil, którzy opisali [7,8] nową rodzinę materiałów krzemionkowych M41S, charakteryzujących się uporządkowaną strukturą mezoporowatą, dużą powierzchnią właściwą i dużą objętością porów. Do rodziny tej zalicza się materiały o strukturze heksagonalnej – MCM-41, regularnej – MCM-48 i lamelarniej – MCM-50. Te pionierskie prace zapoczątkowały wiele badań, które zaowocowały odkryciem bardzo dużej liczby nowych rodzajów mezoporowatych materiałów, w tym także uporządkowanych mezoporowatych materiałów węglowych.

Chociaż węgle aktywne zawierające głównie mikropory o wymiarach mniejszych od 2 nm są produkowane w ogromnej ilości od bardzo dawna, głównie do adsorpcji zanieczyszczeń z fazy gazowej i ciekłej [9], to jednak syntezę mezoporowatych struktur węglowych za pomocą metody odwzorowania przeprowadzono dopiero na początku lat 80. ubiegłego stulecia, kiedy to Knox wraz ze wsp. [10,11] zaproponowali syntezę węgla mezoporowatych wykorzystując sferyczne cząstki żelu jako matryce.

Zaproponowana wówczas metoda zawiera cztery etapy, które do dzisiaj są często stosowane w syntezie mezoporowatych węgla metodą odwzorowania stałych matryc:

- otrzymanie żelu krzemionkowego o kontrolowanej strukturze porowatej,
- impregnacja matrycy krzemionkowej prekursorem monomerowym lub polimerowym,
- usieciowanie i karbonizacja prekursorów organicznych,
- rozpuszczenie krzemionkowej matrycy.

Przeprowadzenie takiego procesu umożliwia otrzymanie materiału węglowego będącego odwrotną repliką

materiału krzemionkowego o strukturze trójwymiarowej. Ścianki matrycy krzemionkowej, po ich rozpuszczeniu, zamieniają się w pory, natomiast pory krzemionki po wypełnieniu prekursorem węgla i karbonizacji tworzą strukturę materiału węglowego. Knox i wsp. zsyntezowali mezoporowaty węgiel wykorzystując jako prekursory węglowe fenol i urotropinę (heksaminę). Polimeryzacja oraz karbonizacja żywicy fenolowej otrzymanej wewnątrz porów sferycznego żelu krzemionkowego, a następnie rozpuszczenie krzemionki, doprowadziły do otrzymania mezoporowatych materiałów węglowych o powierzchni właściwej BET (Brunaera-Emmetta-Tellera) zawartej w przedziale 460÷600 m²/g. Materiały te dalej poddano procesowi grafityzacji w temperaturze 2500 °C w atmosferze obojętnej w celu zamknięcia mikroporów i uzyskania jednorodnej powierzchni ścianek węglowych. Ostatecznie grafityzowane mezoporowate materiały węglowe miały powierzchnię właściwą bliską 150 m²/g. Badania Knoxa i wsp. zapoczątkowały otrzymywanie materiałów węglowych przy użyciu porowatych matryc stałych.

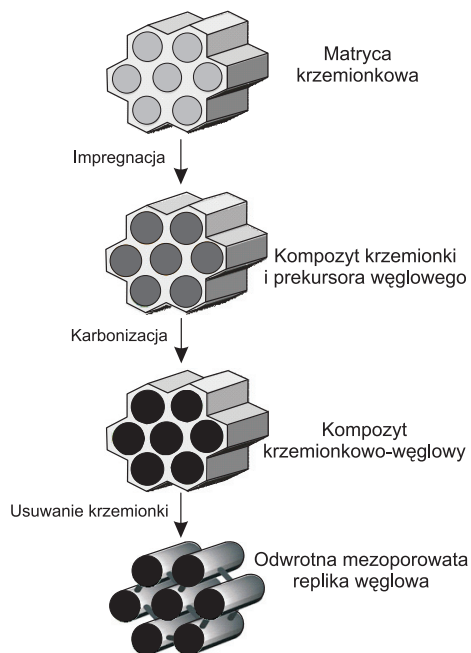
Celem niniejszej pracy było zaprezentowanie najważniejszych metod syntezy uporządkowanych bądź jednorodnych materiałów węglowych, z wykorzystaniem matryc krzemionkowych lub polimerowych. Metody te mogą być wykorzystane do otrzymywania nanoporowatych węgla o ściśle kontrolowanej strukturze i parametrach adsorpcyjnych wymaganych do określonych zastosowań, np. do oczyszczania wody i powietrza. Przedstawiono również charakterystykę właściwości adsorpcyjnych tych materiałów oraz przytoczono najważniejsze parametry ich struktury porowatej, przy czym szczególną uwagę zwrócono na funkcje rozkładu objętości porów.

Nanoporowate materiały węglowe otrzymane z wykorzystaniem matryc krzemionkowych

Zainteresowanie syntezą uporządkowanych nanoporowatych materiałów węglowych istotnie wzrosło pod koniec lat 90. XX w., kiedy Ryoo i wsp. [12] opisali syntezę węgla o uporządkowanej strukturze mezoporów przy wykorzystaniu uporządkowanego glinokrzemianu MCM-48 (*Ia3d*) jako stałej matrycy. W syntezie tej próbka MCM-48 została zaimpregnowana roztworem sacharozy z dodatkiem kwasu siarkowego jako katalizatora karbonizacji sacharozy. Karbonizację przeprowadzono w przedziale temperatur 800÷1100 °C. Krzemionkę usunięto z kompozytu węglowo-krzemionkowego za pomocą etanolowego roztworu NaOH. Tak przeprowadzony proces syntezy doprowadził

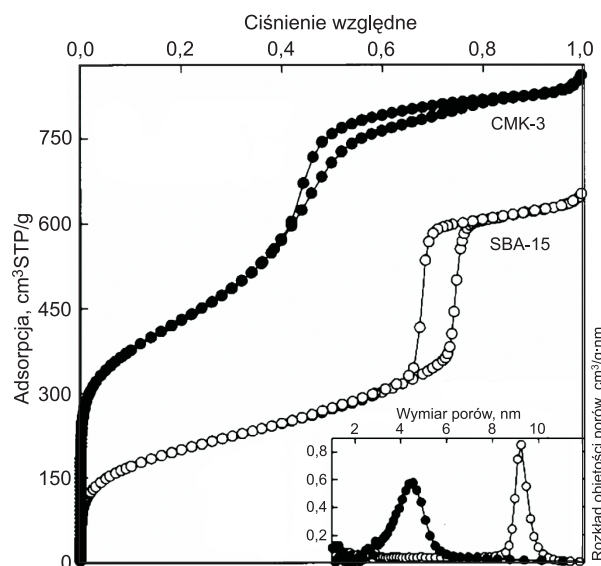
Prof. dr hab. inż. J.Choma, mgr K.Jedynak: Uniwersytet Humanistyczno-Przyrodniczy Jana Kochanowskiego, Wydział Matematyczno-Przyrodniczy, Instytut Chemii, ul. Świętokrzyska 15G, 25–416 Kielce, jchoma@wat.edu.pl
Prof. dr hab. M.Jaroniec: Kent State University, Department of Chemistry, Kent, Ohio 44 242, USA, jaroniec@kent.edu
Mgr inż. A.Zawiślak: Wojskowa Akademia Techniczna, Instytut Chemii, ul. S. Kaliskiego 2, 00–908 Warszawa

do otrzymania mezoporowatego węgla CMK-1 o średnim wymiarze porów ok. 3 nm. Według podobnej procedury możliwa jest także synteza wysoce uporządkowanego, heksagonalnego, mezoporowatego materiału węglowego CMK-3. Jako stałą matrycę w syntezie tego materiału wykorzystano heksagonalnie uporządkowany mezoporowaty materiał krzemionkowy SBA-15. Materiał ten zsyntezowano z wykorzystaniem trójblokowego kopolimeru politlenku etylenu–politlenku propyleny–politlenku etylenu (PEO₂₀–PPO₇₀–PEO₂₀ Pluronic P123), jako surfaktantu, i tetraetoksylanu (TEOS), jako źródła krzemionki w obecności kwasu solnego. Mieszaninę o składzie 10 g Pluronic P123, 0,10 mol TEOS, 0,60 mol HCl i 20 mol H₂O dokładnie wymieszano, umieszczono w suszarce laboratoryjnej, ogrzewano w ciągu 24 h w temperaturze 35 °C, a następnie w ciągu 6 h w temperaturze 100 °C. Otrzymany produkt przesączono, wysuszone i poddano kalcynacji w temperaturze 550 °C [13]. Kalcynowany materiał krzemionkowy SBA-15 zaimpregnowano wodnym roztworem sacharozy z udziałem kwasu siarkowego, podobnie jak podczas syntezy materiału CMK-1. Na 1 g materiału SBA-15 użyto 1,25 g sacharozy, 0,14 g H₂SO₄ i 5 g wody. Zaimpregnowany materiał SBA-15 przeniesiono do pieca i wygrzewano w ciągu 6 h w temperaturze 100 °C, dalej temperaturę zwiększono do 160 °C i wygrzewano przez kolejne 6 h. W czasie wygrzewania próbka zmieniła zabarwienie z ciemnobrązowego na czarne. Następnie powtórzono proces impregnacji i wygrzewania przy zmienionych ilościach odczynników: 0,8 g sacharozy, 0,09 g H₂SO₄ i 5 g wody na 1 g materiału wyjściowego i zachowaniu tych samych warunków temperaturowych i czasu wygrzewania. Karbonizację próbki zakończono wygrzewając ją w temperaturze 900 °C pod zmniejszonym ciśnieniem. Krzemionkę z kompozytu krzemionkowo-węglowego usunięto za pomocą wodno-etanolowego (1:1) roztworu NaOH (1 kmol/m³). Wolny od matrycy krzemionkowej węgiel przefiltrowano, przemyto etanolem i wysuszone w temperaturze 120 °C [13]. Schemat syntezy mezoporowatego węgla metodą odwzorowania na stałej matrycy krzemionkowej przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Synteza mezoporowatych węgli metodą tzw. twardego odwzorowania
Fig. 1. Synthesis of mesoporous carbons by the hard template method

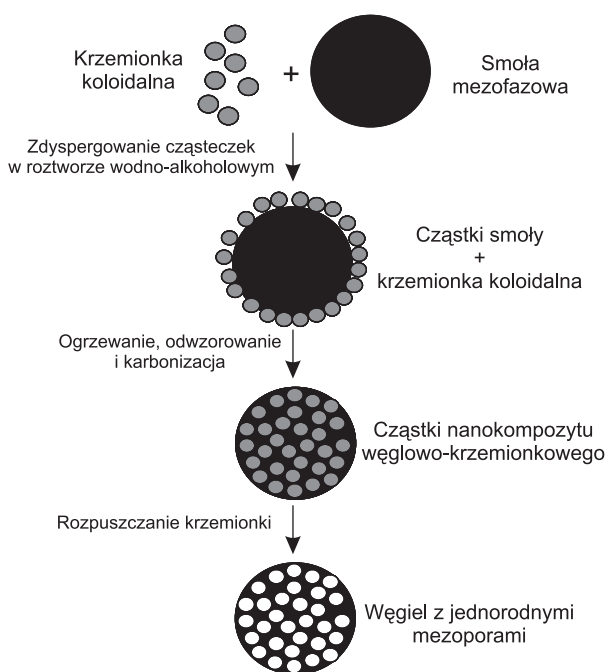
Izotermie adsorpcji azotu w temperaturze –196 °C oraz funkcje rozkładu objętości porów w uporządkowanej mezoporowatej matrycy krzemionkowej SBA-15 i otrzymanej repliki węglowej CMK-3 pokazano na rysunku 2. Na podstawie izotermie adsorpcji azotu na węglu CMK-3 wyznaczono całkowitą powierzchnię właściwą (S_{BET}), która wynosiła 1520 m²/g oraz całkowitą objętość porów (V_t), która wynosiła 1,30 cm³/g. Materiał węglowy CMK-3 jest odwrotną repliką heksagonalnej krzemionki SBA-15. Porowatość w tej replice stanowi przestrzeń pomiędzy mezoporowatymi prętami węglowymi i łączącymi je mniejszymi pręcikami o wymiarach mikro.



Rys. 2. Izotermie adsorpcji azotu i funkcje rozkładu objętości porów w matrycy krzemionkowej SBA-15 i materiale węglowym CMK-3 (po modyfikacji wg [13])
Fig. 2. Nitrogen adsorption isotherms and pore volume distribution functions for the SBA-15 siliceous template and CMK-3 carbon material (after modification according to [13])

Mezoporowate materiały węglowe można syntezować nie tylko poprzez odwzorowanie uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych, lecz również wykorzystując krzemionkę koloidalną. Po raz pierwszy Li i Jaroniec [14] zaproponowali metodę otrzymywania mezoporowatych jednorodnych węgli, zwaną metodą koloidalnego odwzorowania. Koloidalnie odwzorowane węgle (CICs – Colloidal Imprinted Carbons) były syntezowane (wg schematu przedstawionego na rysunku 3) w wyniku odwzorowania koloidalnych nanocząstek krzemionki w znacznie większych mikrocząstkach dość miękkiej smoły ciekłokrystalicznej.

Synteze węgli CIC prowadzono wykorzystując syntetyczną smołę węglową firmy Mitsubishi (o stosunku H/C ok. 0,6 i punkcie mięknięcia wynoszącym 237 °C). Typowy sposób otrzymywania węgli CIC był następujący: sproszkowaną smołę węglową (o wymiarach cząstek mniejszych od 45 μm) mieszając rozproszono w etanolu, a następnie dodano roztwór koloidalnej krzemionki (Ludox AS-40 z firmy Sigma-Aldrich, zawierający 40% wag. krzemionki o średnim wymiarze cząstek ok. 24 nm) i zamknięto pojemnik dalej mieszając w temperaturze 50 °C w ciągu 5 h. Następnie pojemnik otworzono i powoli odparowano rozpuszczalnik przy ciągłym mieszaniu, co trwało zwykle 3÷5 h. Dalej mieszaninę ogrzano do temperatury 260 °C, niewiele wyższej od temperatury mięknięcia tej smoły, i w ciągu 30 min cząstki koloidalnej krzemionki penetrowały (rys. 3)

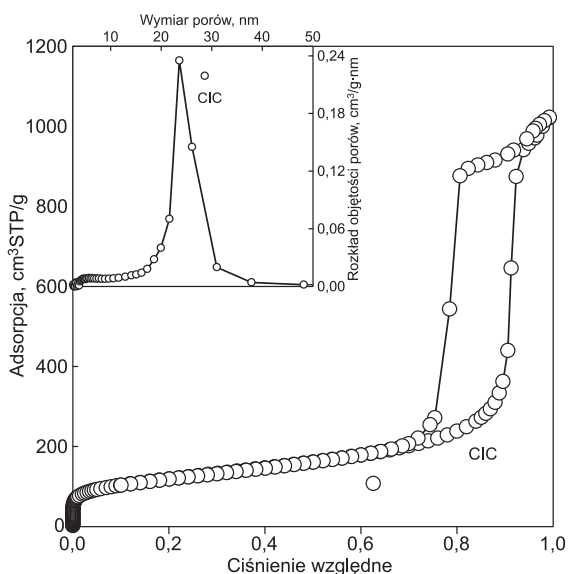


Rys. 3. Synteza mezoporowatych węgli metodą koloidalnego odwzorowania cząstek krzemionkowych w cząstkach smoły węglowej

Fig. 3. Synthesis of mesoporous carbons by colloidal imprinting of silica particles into mesophase pitch coal tar particles

mikrocząstki smoły, tworząc koloidalny kompozyt krzemionka-smoła. Później ten kompozyt ogrzewano z szybkością $2\div 5^\circ\text{C}/\text{min}$ do temperatury karbonizacji 900°C , w której materiał utrzymywano w ciągu 2h w atmosferze azotu i wreszcie po wystudzeniu zanurzono w roztworze NaOH ($3\text{kmol}/\text{m}^3$) w celu rozpuszczenia krzemionki. Izotermę adsorpcji azotu oraz funkcję rozkładu objętości porów, w zależności od średnicy tych porów w materiale węglowym CIC, przedstawiono na rysunku 4.

Materiał ten miał powierzchnię właściwą $S_{\text{BET}}=420\text{m}^2/\text{g}$ i całkowitą objętość porów $V_t=1,61\text{cm}^3/\text{g}$ [14]. Maksimum funkcji rozkładu objętości porów odpowiadało średnicy porów równej 23,7nm, co dobrze korespondowało z wymiarem koloidalnych cząstek krzemionkowych równym

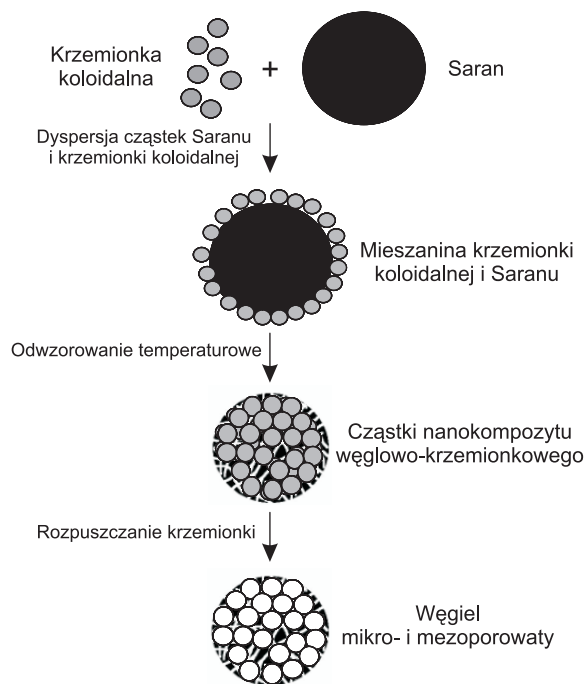


Rys. 4. Izoterma adsorpcji azotu i funkcja rozkładu objętości porów w materiale CIC

Fig. 4. Nitrogen adsorption isotherm and pore volume distribution function for the CIC material

24nm. Ciekłokrystaliczna smoła węglowa jest dobrym prekursorem węglowym, ponieważ jest złożoną mieszaniną wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, z których tworzą się duże kryształy grafitowe w czasie procesu karbonizacji. Mezoporowate węgle otrzymane metodą koloidalnego odwzorowania mają sferyczne mezopory o jednakowych wymiarach. Świadczy o tym stromy, nieomal pionowy, skok na izotermie adsorpcji oraz wąska funkcja rozkładu objętości mezoporów. Udział mikroporów, w porównaniu z udziałem mezoporów, w całkowitej porowatości jest nieznaczny i dlatego opisywane węgle zalicza się do węgla typowo mezoporowatych. Niestety w ten sposób otrzymane węgle nie należą do uporządkowanych struktur mezoporowatych, bowiem rozkład mezoporów, choć o jednakowych wymiarach, jest przypadkowy.

Ciekawy sposób syntezy mezoporowatych węgla z wykorzystaniem koloidalnej krzemionki zaproponowali Choma i wsp. [15]. Zamiast ciekłokrystalicznej smoły węglowej jako prekursora węglowego (jak w metodzie CIC), wykorzystano kopolimer chlorku winylidenu i chlorku winylu nazywany Saranem. Schemat syntezy mikro-mezoporowatych węgli metodą koloidalnego odwzorowania nanocząstek koloidalnej krzemionki w mikrocząstkach polimeru (Saranu) przedstawiono na rysunku 5.



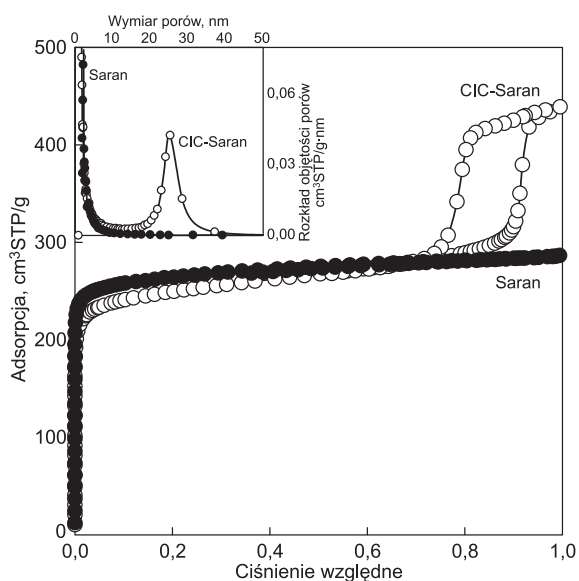
Rys. 5. Synteza mikro-mezoporowatych węgli metodą koloidalnego odwzorowania cząstek krzemionkowych w cząstkach polimeru (Saranu)

Fig. 5. Synthesis of micro-mesoporous carbons by colloidal imprinting of silica particles into the polymer (Saran) particles

W typowej procedurze 2g kopolimeru chlorku winylidenu i chlorku winylu (z firmy Sigma-Aldrich, o wymiarach cząstek $240\div 320\mu\text{m}$) rozproszono w 40cm^3 etanolu, mieszając 30 min. Następnie powoli dodano 40cm^3 roztworu koloidalnej krzemionki Ludox AS-40 (40% wag. roztwór zawierający nanocząstki koloidalnej krzemionki o średnicy ok. 24nm), uzyskując mieszaninę o stosunku wagowym $\text{SiO}_2:\text{Saran}=10:1$. Następnie wszystkie reagenty mieszano w temperaturze 55°C , powoli odparowując etanol. Otrzymany żel przeniesiono do łódyczek kwarcowych i umieszczono w rurze pieca, a następnie wygrzewano 3h w temperaturze 250°C w atmosferze przepływającego azotu.

Wówczas nanocząstki koloidalnej krzemionki wnikały do mikrocząstek miękkiego Saranu, w wyniku czego powstał nanokompozyt krzemionkowo-saranowy. Kompozyt ten poddano procesowi karbonizacji w atmosferze przepływającego azotu w temperaturze 850 °C w ciągu 2 h. Szybkość wzrostu temperatury ogrzewania od 250 °C do 850 °C wynosiła 5 °C/min. Koloidalną krzemionkę usunięto z kompozytu węglowo-krzemionkowego za pomocą 15% roztworu HF w ciągu 72 h w temperaturze pokojowej. Ostatecznie porowaty materiał węglowy przemyto butanolem i heksanem oraz wysuszono w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 80 °C w ciągu 12 h. Warto podkreślić, że w metodzie koloidalnego odwzorowania, w której zamiast ciekłokrystalicznej smoły węglowej zastosowano kopolimer chlorku winylidenu i chlorku winylu, otrzymuje się mikro-mezoporowate materiały węglowe. Rozwój mikroporowatości w tym materiale następuje w wyniku temperaturowego rozkładu polimerowego prekursora w temperaturze 850 °C, podczas gdy mezopory tworzą się w wyniku rozpuszczania koloidalnych nanocząstek krzemionkowych. Tak więc zastosowanie mikrocząstek saranu jako prekursora węglowego prowadzi do syntezy węgla mających sferyczne mezopory o takich wymiarach, jakie miała koloidalna krzemionka oraz o znacznie rozwiniętej mikroporowatości wynikającej z termicznego rozkładu polimeru.

Na rysunku 6, oprócz niskotemperaturowej izotermi adsorpcji azotu i funkcji rozkładu objętości porów materiału węglowego oznaczonego symbolem CIC-Saran, otrzymanego według powyżej zaproponowanego przepisu, przedstawiono także izotermę adsorpcji azotu i funkcję rozkładu objętości porów materiału oznaczonego symbolem Saran.



Rys. 6. Izotermi adsorpcji azotu i funkcje rozkładu objętości porów w materiałach CIC-Saran i Saran

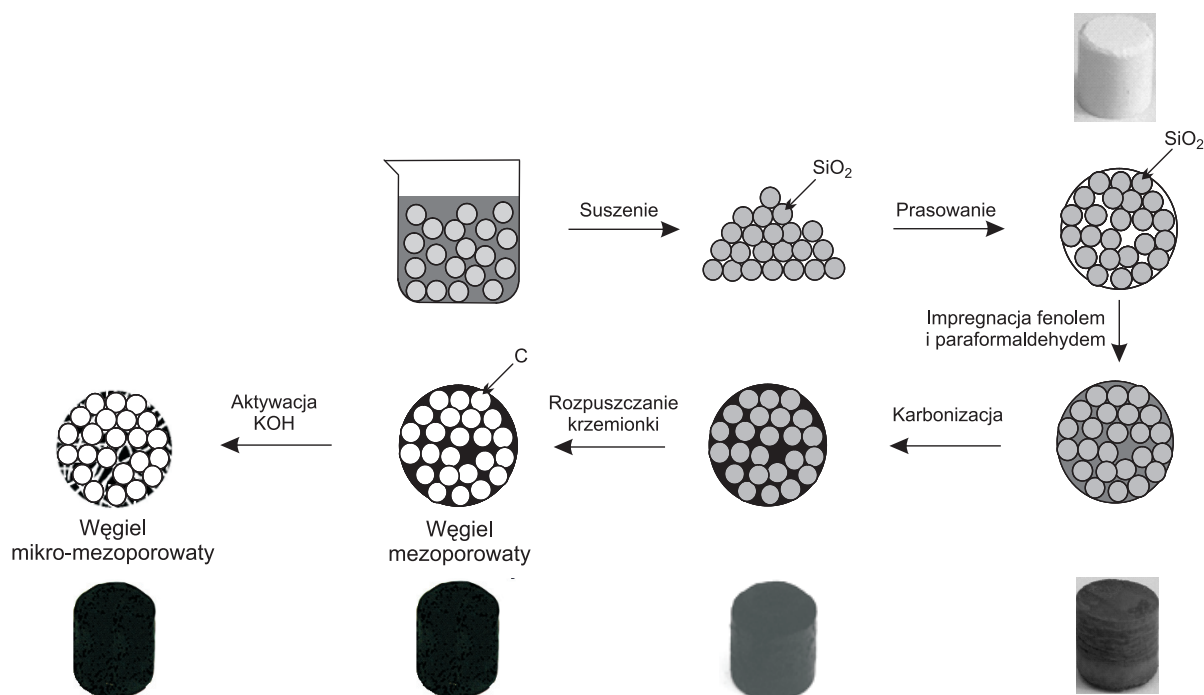
Fig. 6. Nitrogen adsorption isotherms and pore volume distribution functions for CIC-Saran and Saran

Materiał ten otrzymano w następujący sposób [16]: w typowej procedurze 2 g kopolimeru chlorku winylidenu i chlorku winylu (Saranu) (Sigma-Aldrich, wymiar cząstek 240–320 μm) wsypano do łódki kwarcowej i poddano procesowi karbonizacji w atmosferze przepływającego azotu w temperaturze 850 °C w ciągu 2 h. Szybkość ogrzewania materiału do tej temperatury wynosiła 5 °C/min. Przebieg doświadczalnej izotermi adsorpcji azotu i funkcja rozkładu objętości porów materiału węglowego Saran wskazują, że jest to materiał wyjątkowo mikroporowaty,

bez udziału mezoporów. Badane materiały węglowe otrzymane z wykorzystaniem Saranu miały dużą powierzchnię właściwą S_{BET} (CIC-Saran – 848 m²/g, Saran – 1007 m²/g). Całkowita objętość porów (V_t), wyznaczona na podstawie pojedynczego punktu izotermi adsorpcji przy ciśnieniu względnym $p/p_0=0,99$, wynosiła 0,67 cm³/g w przypadku CIC-Saranu i 0,44 cm³/g w przypadku Saranu. Warto podkreślić, że w wypadku materiału CIC-Saran udział obu rodzajów porowatości (mikro- i mezo-) stanowił po 50% całkowitej porowatości [16]. Podsumowując należy stwierdzić, że zastosowanie jako prekursora węglowego mikrocząstek Saranu, w połączeniu z koloidalną krzemionką, jako stałą matrycą, prowadziło do otrzymania węgla o pożądanym wymiarach mezoporów, a ponadto o dobrze rozwiniętej mikroporowatości. Dodatkowo należy podkreślić, że metoda ta jest odpowiednia do otrzymywania węgla o dużej powierzchni właściwej oraz o dużej objętości mikro- i mezoporów.

Jaroniec i wsp. [17] zaproponowali jeszcze inną ciekawą metodę otrzymywania mezoporowatych materiałów węglowych, w której wykorzystuje się sprasowane monolity koloidalnej krzemionki. Produktem końcowym jest mezoporowaty monolit węglowy, a przy zastosowaniu procesu aktywacji – mikro-mezoporowaty monolit węglowy. Ogólny schemat syntezy tego typu materiałów przedstawiono na rysunku 7.

Pierwszym etapem syntezy jest otrzymanie monolitu zbudowanego z nanocząstek koloidalnej krzemionki. W celu otrzymania tego monolitu, handlowy wodny roztwór koloidalnej krzemionki Ludox AS-40 odparowano, a uzyskanym pyłem krzemionkowym napełniono stalową cylindryczną matrycę o średnicy 13 mm i wysokości 15 mm, a następnie krzemionkę sprasowano pod ciśnieniem 3 MPa. Tak otrzymany monolit krzemionkowy (rys. 7) ogrzewano, w celu lepszego połączenia się nanocząstek krzemionkowych, z szybkością 1 °C/min do temperatury 700 °C i dalej jeszcze przez 0,5 h w tej temperaturze. Dalszy proces otrzymywania monolitu materiału węglowego polegał na impregnacji monolitu krzemionkowego albo rezorcynolem i aldehydem krotonowym oraz kwasem szczawiowym jako katalizatorem reakcji polimeryzacji albo fenolem i paraformaldehydem albo rezorcynolem i furfurałem w obecności kwasu szczawiowego. Następnie próbki monolitu krzemionkowego z zaimpregnowanymi prekursorami węglowymi poddano serii obróbek cieplnych [18]. Ostatecznie cieplną obróbkę (karbonizację) prowadzono w rurze pieca kwarcowego w temperaturze 900 °C w ciągu 2 h z szybkością dojścia do tej temperatury 2 °C/min. Matrycę krzemionkową z monolitu krzemionkowo-węglowego (rys. 7) usuwano za pomocą 15% kwasu fluorowodorowego. Ostateczny mezoporowaty monolit węglowy przemyto butanolem, heksanem i wodą destylowaną, a także suszono w suszarce w temperaturze 80 °C w ciągu 12 h. W celu rozwinięcia struktury mikroporowatej monolit mezoporowatego węgla impregnowano roztworem KOH i dalej suszono w temperaturze 105 °C w ciągu 10 h. Stosunek masy KOH do masy węgla w suchym produkcie wynosił ok. 0,6. Proces aktywacji monolitu węglowego za pomocą KOH prowadzono ogrzewając próbkę do temperatury 700 °C z szybkością 10 °C/min i przetrzymując w tej temperaturze w ciągu 45 min. Resztki KOH z końcowego monolitu, uprzednio ochłodzonego w atmosferze przepływającego azotu, usunięto przemywając próbkę roztworem HCl (0,1 kmol/m³) i wielokrotnie wodą destylowaną. W końcowym etapie aktywowany monolit węglowy suszono w temperaturze

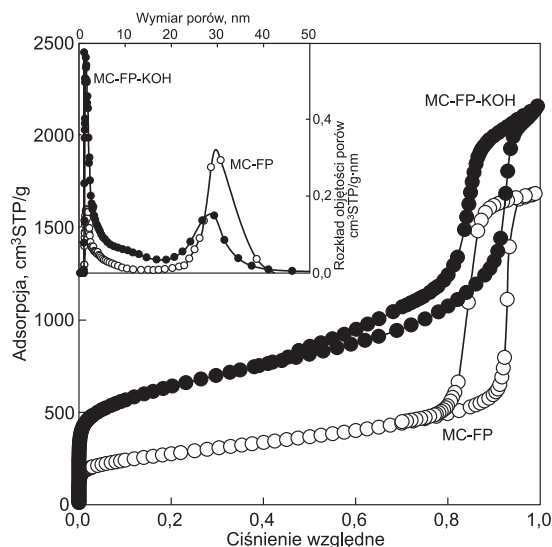


Rys. 7. Ilustracja otrzymywania mezoporowatego i mikro-mezoporowatego węgla metodą odwzorowania monolitu koloidalnej krzemionki oraz zdjęcia próbek z poszczególnych etapów syntezy

Fig. 7. Synthesis of mesoporous and micro-mesoporous carbons by imprinting the colloidal siliceous monolith, and images of the samples collected at particular stages of the process

105 °C w ciągu 12h uzyskując mikro-mezoporowaty węgiel. Na rysunku 8 przedstawiono niskotemperaturowe izotermę adsorpcji azotu wraz z funkcjami rozkładu objętości porów mezoporowatego węgla MC-FP otrzymanego z fenolu i paraformaldehydu, jako prekursorów węglowych, oraz mikro-mezoporowatego węgla MC-FP-KOH, otrzymanego przez aktywację mezoporowatego węgla MC-FP za pomocą KOH.

Porowate materiały węglowe otrzymane metodą odwzorowania sprasowanych monolitów krzemionkowych miały bardzo dobre właściwości adsorpcyjne i charakteryzowały się następującymi parametrami strukturalnymi: mezoporowaty materiał MC-FP miał powierzchnię właściwą $S_{BET}=975\text{ m}^2/\text{g}$, całkowitą objętość porów (wyznaczoną na podstawie pojedynczego punktu adsorpcji przy



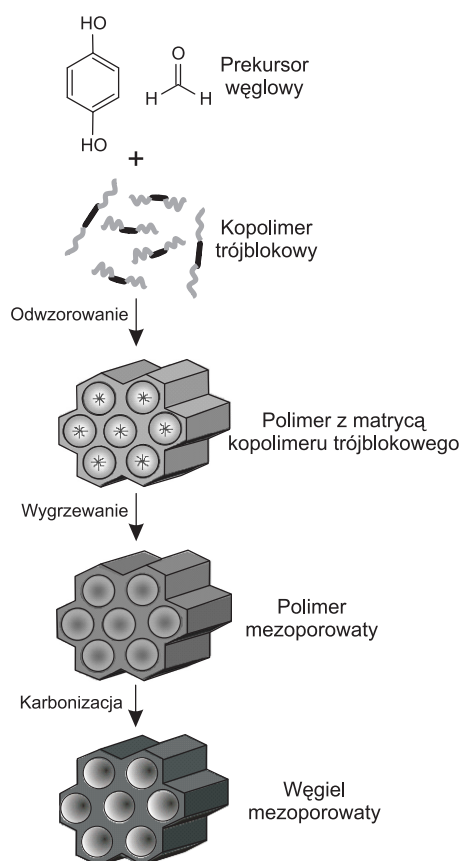
Rys. 8. Izotermę adsorpcji azotu i funkcje rozkładu objętości porów w materiale węglowym MC-FP oraz węgla MC-FP-KOH
Fig. 8. Nitrogen adsorption isotherms and pore volume distribution functions for the MC-FP carbon material and MC-FP-KOH carbon

ciśnieniu względnym $p/p_0=0,99$) $V_t=2,61\text{ cm}^3/\text{g}$, natomiast udział objętości mezoporów (V_{me}) w całkowitej porowatości (V_t) wyniósł 97%. Odpowiednie parametry struktury porowatej materiału węglowego MC-FP-KOH po procesie aktywacji wynosiły $S_{BET}=2265\text{ m}^2/\text{g}$, $V_t=3,31\text{ cm}^3/\text{g}$, $V_{me}=2,53\text{ cm}^3/\text{g}$ oraz $V_{mi}=0,75\text{ cm}^3/\text{g}$. Warto podkreślić, że proces aktywacji mezoporowatego monolitu węglowego MC-FP spowodował bardzo istotne rozwinięcie struktury mikroporowatej otrzymanego materiału przy zachowaniu niezmięnionej objętości mezoporów tego materiału. Metoda koloidalnego odwzorowania monolitu złożonego z nanocząstek koloidalnej krzemionki okazała się bardzo skuteczna do otrzymywania monolitów węglowych z jednorodnymi sferycznymi porami o wymiarach bliższych wymiarom krzemionki koloidalnej. Dodatkowa posynteza aktywacja monolitów węglowych za pomocą KOH pozwoliła na znaczące rozwinięcie struktury mikroporowatej, co dało mikro-mezoporowate monolity węglowe o bardzo dużej objętości i powierzchni właściwej porów. W ten sposób otrzymane materiały węglowe mogą być bardzo atrakcyjne w różnych zastosowaniach, w tym przede wszystkim w adsorpcji i katalizie.

Nanoporowate materiały węglowe otrzymane z wykorzystaniem matryc polimerowych

Opisane w niniejszej pracy sposoby syntezy uporządkowanych mezoporowatych węgla wymagały wykorzystania uporządkowanych mezoporowatych krzemionek lub koloidalnych krzemionkowych aglomeratów jako stałych matryc, które po impregnacji najróżniejszymi prekursorami węglowymi i dalszej karbonizacji oraz rozpuszczeniu matrycy krzemionkowej dawały ostatecznie uporządkowane lub jednorodne porowate materiały węglowe (rys. 1, 3, 5 i 7). W przeciwieństwie do wcześniej opisanych syntez, w strategii zaproponowanej przez Tanakę i wsp. [19] wyeliminowano konieczność stosowania stałych matryc

krzemionkowych, co w konsekwencji zmniejszyło liczbę etapów syntezy i spowodowało, że proces stał się tańszy i łatwiejszy do realizacji w warunkach przemysłowych. Ta nowa strategia syntezy mezoporowatych uporządkowanych materiałów węglowych ma tę dobrą stronę, że wykorzystano w niej organiczno-organiczne oddziaływania pomiędzy termoutwardzalnymi polimerami i termicznie rozkładającymi się surfaktantami, co w konsekwencji doprowadziło do utworzenia uporządkowanego polimerowo-polimerowego nanokompozytu. Termicznie nietrwały kopolimer blokowy, wykorzystany jako miękka matryca, był usuwany lub rozkładany w czasie początkowego etapu ogrzewania kompozytu polimerowo-polimerowego, natomiast termoutwardzalny polimer był karbonizowany poprzez jego wygrzewanie w wysokich temperaturach w strumieniu przepływającego azotu, co w konsekwencji powodowało utworzenie uporządkowanej formy materiału węglowego. Na rysunku 9 przedstawiono schemat syntezy mezoporowatych węgla metodą miękkiego odwzorowania z wykorzystaniem kopolimeru blokowego jako matrycy.



Rys. 9. Synteza mezoporowatych węgla metodą tzw. miękkiego odwzorowania

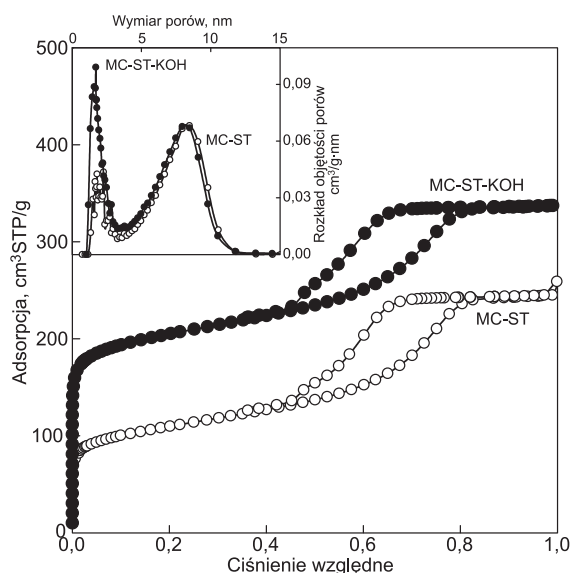
Fig. 9. Synthesis of mesoporous carbons by the soft template method

Synteza uporządkowanych mezoporowatych węgla za pomocą tzw. miękkiego odwzorowania [19–23] oparta była na organiczno-organicznym oddziaływaniu, w którym jedna organiczna substancja, zazwyczaj politlenek etylenu–politlenek propylenu–politlenek etylenu, tj. trójblokowy kopolimer, była używana jako miękka matryca, a inne substancje organiczne (np. fenol i paraformaldehyd) oddziałując z hydrofilowymi nanodomenami matrycy i polimeryzując, dają prekursor węglowy typu żywicy fenolowej. Jak pokazano w pracach [19,21,22] reakcja polikondensacji fenolu, rezorcynolu lub floroglucyny i formaldehydu,

paraformaldehydu lub furfuralu na wspomnianych domenach prowadziła do utworzenia nanokompozytu polimerowego, zarówno w warunkach kwasowych, jak i zasadowych, który był przekształcany w uporządkowaną mezoporowatą żywicę fenolową w wyniku termicznego usunięcia matrycy polimerowej oraz dalej w wyniku karbonizacji nanostruktury kompozytowej. Takie podejście zapewnia utrzymanie uporządkowanych mezoporowatych węgla o zróżnicowanych strukturach, w zależności od zastosowanej miękkiej matrycy i przyjętych warunków syntezy.

Typowy sposób otrzymywania nanoporowatych materiałów węglowych z wykorzystaniem matrycy polimerowej był następujący [24]: w 9,7 g roztworu etanol/woda (zmieszanych w stosunku wagowym 10:9) rozpuszczono 1,25 g floroglucyny C₆H₃(OH)₃, a następnie dodano 1,25 g kopolimeru trójblokowego Lutrol F127 (EO₁₀₁PO₅₆EO₁₀₁, M_{CZ}=12600 u z firmy BASF Corp.). Po rozpuszczeniu reagentów dodano 0,08 cm³ 37% wodnego roztworu HCl jako katalizatora. Dalej reagenty mieszano przez 2 h w temperaturze pokojowej. Następnie dodano 1,25 cm³ 37% roztworu formaldehydu i dalej mieszano jeszcze przez ok. 30 min. Po zakończeniu mieszania nastąpiło zmętnienie roztworu. Całość przelano do rozdzielacza i pozostawiono na 1÷2 h w celu dobrego rozdzielania na dwie warstwy. Po rozdzielaniu mieszaniny reakcyjnej dolną warstwę zlało i mieszając przez 2,5 h w temperaturze pokojowej przeprowadzono polimeryzację reagentów. Otrzymany bardzo lepki i gęsty polimer przeniesiono na szalkę Petriego i suszono przez 24 h w temperaturze 100 °C. Następnie otrzymany polimer ogrzewano w piecu rurowym w atmosferze azotu z szybkością 2 °C/min do temperatury 180 °C i wygrzewając w tej temperaturze w ciągu 5 h, dalej z szybkością 2 °C/min do temperatury 180 °C do temperatury 400 °C i w tej temperaturze przez 5 h, a następnie z szybkością 5 °C/min od temperatury 400 °C do 850 °C i w temperaturze 850 °C ogrzewano jeszcze przez 2 h. Otrzymany mezoporowaty materiał węglowy oznaczono symbolem MC-ST. Próbkę mezoporowatego materiału węglowego MC-ST poddano posyntezywej aktywacji za pomocą KOH: 0,4 g węgla zaimpregnowano roztworem KOH (1,6 g KOH w 4 cm³ wody), a następnie odparowano wodę w temperaturze 100 °C. Proces aktywacji prowadzono w temperaturze 850 °C, ogrzewając zaimpregnowany materiał węglowy z szybkością 10 °C/min do tej temperatury, a następnie utrzymując materiał w tej temperaturze przez 45 min. W celu całkowitego usunięcia nieprzereagowanego KOH próbkę przemyto (po ochłodzeniu w atmosferze azotu) roztworem HCl (0,1 kmol/m³) i wodą destylowaną. Na zakończenie próbkę suszono w temperaturze 105 °C w ciągu 12 h. Mikro-mezoporowaty węgiel oznaczono symbolem MC-ST-KOH.

Izotermy adsorpcji azotu oraz funkcje rozkładu objętości porów w materiałach MC-ST i MC-ST-KOH przedstawiono na rysunku 10. Izotermy adsorpcji azotu na materiałach MC-ST i MC-ST-KOH należy zaliczyć do izoterm IV typu, które charakteryzują materiały mezoporowate, choć w przypadku materiału MC-ST-KOH stwierdzono również znacznie rozwiniętą mikroporowatość, więc był to materiał mikro-mezoporowaty. Taki wniosek potwierdzają funkcje rozkładu objętości porów wyznaczone metodą BJH. W przypadku materiału węglowego MC-ST-KOH w przedziale małych porów otrzymano znacznie większy pik odzwierciedlający rozwinięcie mikroporowatości, w porównaniu z tym samym pikiem w przypadku węgla MC-ST. Mezoporowaty materiał węglowy MC-ST charakteryzował się powierzchnią właściwą S_{BET}=377 m²/g, całkowitą



Rys. 10. Izotermi adsorpcji azotu i funkcje rozkładu objętości porów w materiale węglowym MC-ST oraz węgla MC-ST-KOH
Fig. 10. Nitrogen adsorption isotherms and pore volume distribution functions for the MC-ST carbon material and MC-ST-KOH carbon

objętością porów $V_t=0,36 \text{ cm}^3/\text{g}$, z udziałem mezoporów $V_{me}=0,31 \text{ cm}^3/\text{g}$ i mikroporów $V_{mi}=0,05 \text{ cm}^3/\text{g}$. Materiał węglowy po procesie aktywacji MC-ST-KOH charakteryzował się natomiast następującymi parametrami struktury porowatej: $S_{BET}=795 \text{ m}^2/\text{g}$, $V_t=0,46 \text{ cm}^3/\text{g}$, $V_{mi}=0,24 \text{ cm}^3/\text{g}$ i $V_{me}=0,21 \text{ cm}^3/\text{g}$. Tak więc otrzymane wyniki wskazują, że możliwe jest istotne rozwinięcie struktury mikroporowatej mezoporowatego materiału węglowego, otrzymanego metodą miękkiego odwzorowania z wykorzystaniem kopolimeru trójblokowego. Rozwinięcie struktury mikroporowatej polega na posyntezywej aktywacji mezoporowatego węgla za pomocą KOH.

Podsumowując przedstawione wyniki badań należy stwierdzić, że zaprezentowane metody syntezy pozwalają otrzymać uporządkowane bądź jednorodne mezoporowate lub mikro-mezoporowate materiały węglowe o bardzo dobrych właściwościach adsorpcyjnych, wynikających z dużej powierzchni właściwej i dużej objętości porów.

Praca naukowa została sfinansowana ze środków przeznaczonych na naukę w latach 2009–2012 jako projekt badawczy nr NN 204154836.

LITERATURA

- J. CHOMA, M. JARONIEC: Characterization of nanoporous carbons by using adsorption isotherms. T.J. BANDOSZ [Ed.]: Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation. Elsevier, Amsterdam 2006, pp. 107–158.
- J. LEE, J. KIM, T. HYEON: Synthesis of new nanostructured carbon materials using silica nanostructured templates by Korean research groups. *Int. J. Nanotechn.* 2006, Vol. 3, pp. 253–279.
- A. VINU, T. MORI, K. ARIGA: New families of mesoporous materials. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2006, Vol. 7, pp. 753–771.
- CH. LIANG, Z. LI, S. DAI: Mesoporous carbon materials: Synthesis and modification. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, Vol. 47, pp. 3696–3717.
- J. CHOMA, M. JARONIEC, M. KLOSKE, A. ZAWIŚLAK: Mezoporowate materiały węglowe: Synteza z wykorzystaniem matryc krzemionkowych i charakterystyka właściwości adsorpcyjnych. *Ochrona Środowiska* 2008, vol. 30, nr 2, ss. 3–15.

- R.T. YANG: Adsorbents: Fundamentals and Application. Wiley InterScience, New York 2003.
- J.S. BECK, J.C. VARTULI, W.J. ROTH, M.E. LEONOWICZ, C.T. KRESGE, K.D. SCHMITT, C.T.-W. CHU, D.H. OLSON, E.W. SHEPARD, S.B. MCCULLEN, J.B. HIGGINS, J.L. SHLENKER: A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystals templates. *J. Am. Chem. Soc.* 1992, Vol. 114, pp. 10834–10843.
- C.T. KRESGE, M.E. LEONOWICZ, W.J. ROTH, J.C. VARTULI, J.S. BECK: Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature* 1992, Vol. 359, pp. 710–712.
- H. JANKOWSKA, A. ŚWIĄTKOWSKI, J. CHOMA: Active Carbon. Ellis Horwood Ltd., Chichester 1991.
- J.H. KNOX, K.K. UNGER, H. MUELLER: Prospects of carbon as packing material in high-performance liquid chromatography. *J. Liq. Chromatogr.* 1983, Vol. 6, pp. 1–36.
- J.H. KNOX, B. KAUR, G.R. MILLWARD: Structure and performance of porous graphitic carbon in liquid chromatography. *J. Chromatogr.* 1986, Vol. 352, pp. 3–25.
- R. RYOO, S.H. JOO, S. JUN: Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation. *J. Phys. Chem. B* 1999, Vol. 103, pp. 7743–7747.
- S. JUN, S.H. JOO, M. KRUK, M. JARONIEC, Z. LIU, T. OHSUNA, O. TERASAKI: Synthesis of new nanoporous carbon with hexagonally ordered mesostructure. *J. Am. Chem. Soc.* 2000, Vol. 122, pp. 10712–10713.
- Z. LI, M. JARONIEC: Colloids imprinting: A novel approach to the synthesis of mesoporous carbons. *J. Am. Chem. Soc.* 2001, Vol. 123, pp. 9208–9209.
- J. CHOMA, A. ZAWIŚLAK, J. GÓRKA: Synthesis and adsorption properties of colloid-imprinting mesoporous carbons using poly(vinylidene chloride-co-vinyl chloride) as a carbon precursor. *Adsorption* 2009, Vol. 15, pp. 167–171.
- J. CHOMA, M. JARONIEC, A. ZAWIŚLAK, J. GÓRKA: Synteza i właściwości adsorpcyjne koloidalnie odwzorowanych nanoporowatych węgla otrzymanych z wykorzystaniem kopolimeru chlorku winylidenu i chlorku winylu (Saranu). *Ochrona Środowiska* 2009, vol. 31, nr 1, ss. 3–7.
- M. JARONIEC, J. CHOMA, J. GÓRKA, A. ZAWIŚLAK: Colloidal templating synthesis of carbonaceous monoliths assuring formation of uniform spherical mesopores and incorporation of inorganic nanoparticles. *Chem. Mater.* 2008, Vol. 20, No 3, pp. 1069–1075.
- J. CHOMA, M. JARONIEC, A. ZAWIŚLAK, J. GÓRKA: Synthesis and adsorption properties of micro-mesoporous carbons obtained from colloidal silica and phenolic resins. *Carbon* 2009 (in press).
- S. TANAKA, N. NISIIYAMA, E. EGASHIRA, K. UEYAMA: Synthesis of ordered mesoporous carbons with channel structure from an organic-organic nanocomposites. *Chem. Commun.* 2005, pp. 2125–2127.
- Y. MENG, D. GU, F. ZHANG, Y. SHI, L. CHENG, D. FENG, Z. WU, Z. CHEN, Y. WAN, A. STEIN, D. ZHAO: A family of highly ordered mesoporous polymer resin and carbon structures from organic-organic self-assembly. *Chem. Mater.* 2006, Vol. 18, pp. 4447–4465.
- C. LIANG, S. DAI: Synthesis of mesoporous carbon materials via enhanced hydrogen-bonding interaction. *J. Am. Chem. Soc.* 2006, Vol. 128, pp. 5316–5317.
- H.P. LIN, C.C. CHANG-CHIEN, C.Y. TANG, C.Y. LIN: Synthesis of $p6mm$ hexagonal mesoporous carbons and silicas using Pluronic F127–PF resin polymer blends. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2006, Vol. 93, pp. 344–348.
- J. CHOMA, J. GÓRKA, M. JARONIEC: Pore size analysis of channel-like mesoporous carbons by using argon and nitrogen adsorption data. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2008, Vol. 112, pp. 573–579.
- J. GÓRKA, A. ZAWIŚLAK, J. CHOMA, M. JARONIEC: KOH activation of mesoporous carbons obtained by soft-templating. *Carbon* 2008, Vol. 46, pp. 1159–1161.

Choma, J., Jaroniec, M., Zawislak, A., Jedynek, K. Adsorption Properties of Nanoporous Carbon Materials Synthesized Using Siliceous and Polymeric Templates. *Ochrona Srodowiska* 2009, Vol. 31, No. 3, pp. 17–24.

Abstract: This work reports a concise review of recent studies on the synthesis and characterization of the adsorption properties of mesoporous carbon materials and their post-synthesis activation in order to obtain micro-mesoporous carbons. The most important methods for the synthesis of carbons with ordered or uniform mesopores have been reviewed, especially those involving ordered mesoporous silicas, colloidal silica and block copolymers as templates. The first two types of templates are classified as hard templates, while the block copolymers are considered as soft templates. The adsorption properties of nanoporous carbons were

characterized using nitrogen adsorption isotherms, especially for the evaluation of the pore size distribution. These isotherms were also used for the calculation of the specific surface area, total pore volume, the volumes of micropores and mesopores, and the pore sizes at the maxima of the pore size distributions. Adsorption studies have shown that the mesoporous carbons studied have a well developed mesoporosity, which can be easily supplemented by the microporosity obtained as a result of additional post-synthesis activation. It has been demonstrated that the micro-mesoporous carbons synthesized *via* this route are promising materials with a wide range of practical applications in adsorption, catalysis, and environmental pollution control.

Keywords: Adsorption, nanoporous carbon material, siliceous templates, polymeric templates.