

Jerzy Choma, Katarzyna Jedynak, Joanna Górka, Mietek Jaroniec

Synteza uporządkowanych mezoporowatych węgla metodą miękkiego odwzorowania z użyciem azotanu żelaza

Porowate materiały węglowe są szeroko stosowane w przemyśle i inżynierii środowiska z uwagi na ich łatwą produkcję i niską cenę. Na przykład węgle aktywne są wykorzystywane w adsorpcji, katalizie, procesach oczyszczania powietrza i wody itp. [1,2]. Materiały te charakteryzują się bardzo dużą powierzchnią właściwą wynikającą z obecności mikroporów (porów o wymiarach mniejszych od 2 nm) oraz szeroką funkcją rozkładu objętości porów i nieuporządkowaną porowatością. W odróżnieniu od przemysłowych węgli aktywnych pod koniec lat 90. XX w. otrzymano nowy typ węgla metodą twardego, a później miękkiego odwzorowania, które cechują się dużą powierzchnią właściwą i dużą objętością porów, a w szczególności wąską funkcją rozkładu objętości porów i co najważniejsze – uporządkowaną strukturą mezoporowatą (pory o wymiarach 2–50 nm) [3,4]. Początkowo do otrzymywania uporządkowanych mezoporowatych węgla stosowano metodę twardego odwzorowania, bazując na uporządkowanych mezoporowatych krzemionkach, koloidalnych kryształach lub koloidalnych krzemionkach. Jednakże metoda ta okazała się dość złożona, kosztowna, a także niezbyt przyjazna środowisku z uwagi na wykorzystywanie HF lub NaOH do rozpuszczania matrycy krzemionkowych. Dlatego, kiedy w 2006 r. zaproponowano metodę miękkiego odwzorowania, w której wykorzystuje się matryce bazujące na blokowych kopolimerach, metoda ta z powodzeniem wypiera metodę twardego odwzorowania [4]. W metodzie miękkiego odwzorowania najczęściej wykorzystuje się kopolimery trójblokowe jako miękkie matryce, a także polimerowe prekursorzy węglowe. Proces miękkiego odwzorowania może być inicjowany w środowisku zasadowym [5] lub kwasowym [6]. Zarówno w jednym, jak i w drugim środowisku otrzymywane są węgle charakteryzujące się dużą powierzchnią i dużą objętością mezoporów o stosunkowo dużych wymiarach oraz funkcją rozkładu mającą małą dyspersję.

Adsorpcja, kataliza, rozdzielanie substancji, czy też gromadzenie i przetwarzanie energii wymagają bardzo często zastosowania mezoporowatych uporządkowanych węgli z wbudowanymi w ich strukturę nanocząstkami metali.

Nanocząstki metali mogą być wprowadzane do mezoporowatych węgla podczas ich syntezy [7–10] lub po syntezie w procesie impregnacji [11, 12]. Nanoporowate kompozyty węglowo-metaliczne, z powodu ich wysokiej stabilności, zarówno w kwasowym, jak i zasadowym środowisku, są dość często wykorzystywane jako katalizatory. W pracy [13] opisano sposób otrzymywania węglowo-srebrowych mezoporowatych materiałów jako katalizatorów w ogniach paliwowych. Autorzy pracy [14] otrzymali natomiast serię mezoporowatych węgli z nanocząstkami niklu o właściwościach magnetycznych. Zawartość nanocząstek Ni osiągała nawet 15% wag. Kompozyty te mogą być wykorzystywane jako adsorbenty do separacji magnetycznej. W pracy [15] otrzymano metodą miękkiego odwzorowania mezoporowate węgle z użyciem tetraetoksylanu (TEOS) i azotanu niklu. Taki sposób postępowania pozwolił na uzyskanie kompozytów węglowo-niklowych zarówno z rozwiniętą mezoporowatością, jak i mikroporowatością. Autorzy pracy [16] otrzymali uporządkowany mezoporowaty węgiel (CMK-3) z nanocząstkami Pt i Ru jako katalizator utleniania metanolu i tlenku węgla. Prekursorami nanocząstek metali był kwas heksachloroplatinowy ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) i trichlorek rutenu (RuCl_3). Otrzymane w pracy [17] uporządkowane mezoporowate węgle z dodatkiem Pd, Pt, Ni i Ru wykorzystano do adsorpcji wodoru. Prekursorami nanocząstek metali były ich kompleksy z acetylo-acetonem. Autorzy pracy [18] otrzymali metodą miękkiego odwzorowania, w silnie kwasowym środowisku, bardzo dobrze uporządkowany mezoporowaty węgiel zawierający nanocząstki irydu. Materiał ten wykorzystano do katalizacyjnego rozkładu hydrazyny (N_2H_4). Mikro-mezoporowate materiały węglowe z nanocząstkami metali, szczególnie z nanocząstkami srebra, wykorzystywane są nie tylko w katalizie, ale również w inżynierii środowiska, np. do oczyszczania wody [19–21]. Obecność nanocząstek srebra inhibitująco wpływa na proces namnażania się bakterii i grzybów, takich jak pałeczka okrężnicy (*Escherichia coli*), gronkowiec złocisty (*Staphylococcus aureus*) czy drożdży *Candida albicans*.

Z punktu widzenia niniejszej pracy ważnymi są badania związane z dodawaniem nanocząstek żelaza, tlenków żelaza czy soli żelaza w trakcie syntezy mezoporowatych uporządkowanych węgli. Okazuje się, że dodatek tego metalu, jego tlenków czy soli wpływa na ewentualny proces grafityzacji i ułatwia otrzymanie mezoporowatych grafityzowanych węgli [22–24]. Zasadniczym celem pracy było otrzymanie uporządkowanych mezoporowatych węgli z nanocząstkami żelaza, ale uzyskanych metodą miękkiego odwzorowania w ten sposób, że prekursorem żelaza była

Prof. dr hab. inż. J. Choma: Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii, Zakład Chemii, ul. Generała Sylwestra Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa, jchoma@wat.edu.pl

Dr K. Jedynak: Uniwersytet Jana Kochanowskiego, Wydział Matematyczno-Przyrodniczy, Zakład Chemii Fizycznej, ul. Świętokrzyska 15G, 25-406 Kielce, kjedynak@ujk.edu.pl

Dr J. Górka, prof. dr hab. M. Jaroniec: Kent State University, Department of Chemistry and Biochemistry, Kent, Ohio 44-242 USA
gorkaj@ornl.gov, jaroniec@kent.edu

jego sól – azotan(V) żelaza(III). Taki sposób postępowania ułatwia rozproszenie nanocząstek żelaza w całej matrycy węglowej i zmniejsza prawdopodobieństwo aglomeracji tych nanocząstek, w porównaniu z procesem realizowanym z udziałem nanocząstek żelaza wprowadzanych na etapie syntezy materiału kompozytowego.

Część doświadczalna

Do otrzymania mezoporowatych węgla z nanocząstkami żelaza wykorzystano jednoetapową metodę miękkiego odwzorowania. Do mieszaniny reakcyjnej na pewnym etapie dodano dziewięciowodny azotan żelaza ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Zaproponowany sposób syntezy mezoporowatych kompozytów węglowo-żelazowych w środowisku kwasowym był podobny do metody przedstawionej w pracy [6]. W syntezie tej użyto następujące reagenty: rezorcynol (1,3-dihydroksybenzen – $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$) (Sigma-Aldrich, Niemcy) i formaldehyd (Chempur, Polska) w charakterze prekursorów węglowych, kopolimer trójblokowy Lutrol F127 ($\text{EO}_{101}\text{PO}_{56}\text{EO}_{101}$) (BASF, Niemcy) w charakterze miękkiej matrycy, dziewięciowodny azotan żelaza ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; POCH, Polska) jako źródło nanocząstek żelaza i węgliku żelaza, HCl (35÷38%; Chempur, Polska) jako katalizator kwasowej polimeryzacji prekursorów węglowych i czynnik umożliwiający tworzenie miękkiej matrycy oraz etanol (96%; Chempur, Polska) i woda zdejonizowana jako rozpuszczalniki. Przebieg typowej syntezy był następujący: 2,5 g kopolimeru trójblokowego Lutrol F127 i 2,5 g rezorcynolu rozpuszczono w 11,9 cm^3 alkoholu etylowego i 6,6 cm^3 wody zdejonizowanej o temperaturze 20 °C, intensywnie mieszając. Po całkowitym rozpuszczeniu rezorcynolu i kopolimeru dodano 0,72 g lub 1,44 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (co w przybliżeniu stanowiło ok. 10% wag. lub 20% wag. Fe w masie ostatecznego kompozytu węglowo-żelazowego) i intensywnie mieszano przez 20 min. Następnie wkroplono pipetą 2,2 cm^3 stężonego kwasu solnego i mieszano przez kolejne 30 min. Dalej wkroplono 2,5 cm^3 formaldehydu i mieszano do momentu, aż mieszanina przybrała mleczne zabarwienie. Kontynuowano mieszanie przez 30 min, po czym wyjęto mieszankę magnetyczną i pozostawiono mieszaninę do rozdzielania na 3,5÷4,0 h. Warstwę organiczno-polimerową wylano na płytkę Petriego, a warstwę wodno-alkoholową usunięto. Płytkę z polimerem umieszczono pod dygestorium i przechowywano do momentu powstania jednorodnego filmu. Następnie film na płytce przeniesiono do suszarki laboratoryjnej i ogrzewano w temp. 100 °C w ciągu 24 h. Proces dalszego ogrzewania prowadzono w piecu rurowym w atmosferze przepływającego azotu (20 dm^3/h) z szybkością ogrzewania 2 °C/min od temperatury 20 °C do 180 °C i w tej temperaturze wygrzewano próbkę przez 5 h, a następnie z szybkością 2 °C/min od temperatury 180 °C do 400 °C i z szybkością 5 °C/min od temperatury 400 °C do 850 °C. W temperaturze 850 °C próbka była wygrzewana jeszcze przez 2 h. Podczas syntezy otrzymano około 1 g kompozytu węglowo-żelazowego. Węgla oznaczono następującymi symbolami: STC – węgiel bez dodatku soli żelaza (soft-templated carbon), STC- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -10% – węgiel otrzymany z dodatkiem $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ w ilości odpowiadającej ok. 10% wag. Fe w masie ostatecznego kompozytu, STC- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -20% – węgiel otrzymany z dodatkiem $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ w ilości odpowiadającej ok. 20% wag. Fe w masie ostatecznego kompozytu.

Pomiary i obliczenia

Izotermie adsorpcji azotu wyznaczono w temperaturze –196 °C za pomocą objętościowego analizatora adsorpcyjnego ASAP 2020 (Micromeritics, Norcross, GA, USA). Przed pomiarami adsorpcyjnymi wszystkie próbki odgazowano w temperaturze 200 °C w ciągu 2 h pod zmniejszonym ciśnieniem.

Pomiary małokątowego i szerokokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego wykonano aparatem PAN-alytical X'Pert PRO MPD X-ray diffraction (PANalytical Inc., Westborough, MA, USA) z wykorzystaniem promieniowania $\text{CuK}\alpha$ (40 kV, 40 mA). Pomiary małokątowe przeprowadzono stosując krok 0,02 ° i 4 s na każdy stopień w przedziale 0,5°<2 θ <5°, natomiast pomiary szerokokątowe w przedziale 20°<2 θ <80°.

Badania termogravimetryczne wykonano za pomocą aparatu TA Instruments Hi-Res TGA 2950 (TA Instruments, New Castle, DE, USA) w przedziale temperatur od 20 °C do 800 °C w atmosferze przepływającego powietrza z szybkością ogrzewania 5 °C/min.

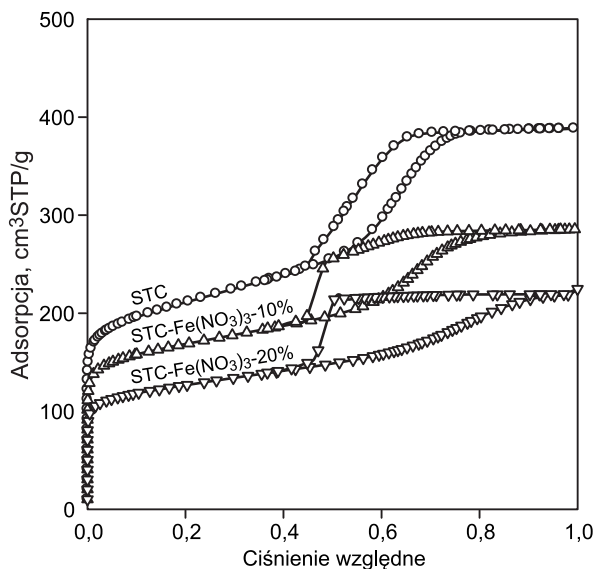
Na podstawie doświadczalnych niskotemperaturowych (–196 °C) izoterm adsorpcji azotu na mezoporowatych kompozytach węglowo-żelazowych otrzymanych z użyciem azotanu żelaza wyznaczono podstawowe parametry charakteryzujące mezostруктурę tych węgla. Powierzchnię właściwą BET (S_{BET}) [25] obliczono na podstawie izotermie adsorpcji azotu w przedziale ciśnień względnych 0,05÷0,2. Całkowitą objętość porów (V_t) [26] wyznaczono z jednego punktu izotermie adsorpcji odpowiadającego ciśnieniu względnemu $p/p_0=0,99$. Objętość mikroporów (V_{mi}) wyznaczono porównawczą metodą α_s [26] w przedziale $\alpha_s=0,8\div 1,2$, gdzie α_s jest standardową adsorpcją zdefiniowaną jako stosunek wartości adsorpcji przy danym ciśnieniu względnym do adsorpcji przy ciśnieniu względnym równym 0,4 w przypadku adsorbentu odniesienia. Odejmując od całkowitej objętości porów (V_t), wyznaczonej na podstawie pojedynczego punktu izotermie adsorpcji, objętość mikroporów (V_{mi}), wyznaczoną za pomocą metody α_s , otrzymano objętość mezoporów (V_{me}). Na podstawie stosunku objętości mezoporów (V_{me}) do całkowitej objętości porów (V_t) obliczono tzw. mezoporowatość.

Funkcje rozkładu objętości porów obliczono na podstawie gałęzi adsorpcyjnej izotermie adsorpcji-desorpcji azotu za pomocą ulepszonej metody Kruka-Jarońca-Sayari (KJS) [27], wywodzącej się z metody Barretta-Joynera-Halendy (BJH) [28]. W metodzie KJS wykorzystano zmodyfikowane równanie Kelvina. Ponadto wykorzystano statystyczną grubość filmu adsorpcyjnego obliczoną na podstawie doświadczalnej izotermie adsorpcji azotu w temperaturze –196 °C na nieporowatej sadzy Cabot BP280 [29], otrzymaną przez dopasowanie tej izotermie w przedziale pokrycia wielowarstwowego do statystycznej grubości filmu adsorpcyjnego uzyskanej na podstawie danych adsorpcyjnych azotu na mezoporowatej krzemionce MCM-41 [30]. Maksima funkcji rozkładu objętości porów wyznaczonych metodą KJS posłużyły do określenia wymiaru mikroporów (w_{mi}) i mezoporów (w_{me}).

Dyskusja wyników

Mezoporowate kompozyty węglowo-żelazowe otrzymano w środowisku kwasowym z wykorzystaniem prekursorów węglowych (rezorcynol i formaldehyd), miękkiej matrycy (kopolimer trójblokowy Lutrol F127) oraz azotanu

żelaza. Na rysunku 1 przedstawiono doświadczalne izoterm adsorpcji azotu wyznaczone w temperaturze -196°C na materiale węglowym otrzymanym bez dodatku soli żelaza (STC) oraz z dodatkiem tej soli w ilości odpowiadającej 10% i 20% zawartości Fe w przeliczeniu na masę ostatecznego kompozytu węglowo-żelazowego (STC- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -10% i STC- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -20%).



Rys. 1. Izoterm adsorpcji azotu na węglu mezoporowatym (STC) i mezoporowatych kompozytach węglowo-żelazowych otrzymanych w obecności azotanu żelaza (STC- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -10% i STC- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -20%)

Fig. 1. Nitrogen adsorption isotherms for mesoporous carbon (STC) and mesoporous carbon-iron composites prepared using iron(III) nitrate (STC- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -10% and STC- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -20%)

Zgodnie z klasyfikacją IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [31], trzy izoterm były IV typu, z pewnym udziałem mikroporowatości oraz zdecydowanie większym i dominującym udziałem mezoporowatości. Na tych izotermach wyraźnie zaznaczony był skok kondensacji kapilarnej, szczególnie w przypadku węgla STC i STC- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -10%. Widoczne pętle histerezy potwierdziły obecność mezoporów w badanych kompozytach węglowo-żelazowych. Oczywiście, czego należało się spodziewać, dodatek soli żelaza w czasie syntezy w pewien sposób pogorszył właściwości adsorpcyjne materiałów STC- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -10% i STC- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -20% w stosunku do czystego węgla STC otrzymanego bez dodatku tej soli. W tabeli 1 przedstawiono wartości parametrów struktury porowatej badanych węgli, obliczone na podstawie izoterm adsorpcji azotu.

Badane mezoporowate kompozyty węglowe otrzymane z solą żelaza charakteryzowały się dużą powierzchnią właściwą równą $587\text{m}^2/\text{g}$ w przypadku materiału STC- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -10% i $440\text{m}^2/\text{g}$ w przypadku materiału STC- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -20%. Największą wartość tej powierzchni miał oczywiście węgiel STC bez dodatku soli ($736\text{m}^2/\text{g}$). Również całkowita objętość porów tych materiałów osiągnęła duże wartości – $0,44\text{cm}^3/\text{g}$ (STC- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -10%) i $0,35\text{cm}^3/\text{g}$ (STC- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -20%), przy czym węgiel STC charakteryzował się całkowitą objętością porów równą $0,60\text{cm}^3/\text{g}$. Analizując wykresy izoterm adsorpcji przedstawione na rysunku 1 i wartości parametrów struktury porowatej badanych materiałów zamieszczone w tabeli 1 należy stwierdzić, że dodatek związku żelaza podczas syntezy spowodował zmniejszenie właściwości adsorpcyjnych tych materiałów względem azotu na skutek powstania nieporowatych nanocząstek żelaza i związków żelaza z węglem w wyniku rozkładu azotanu żelaza. Obecność tych nieporowatych nanocząstek o gęstości większej od gęstości węgla doprowadziła do zmniejszenia ilości węgla w próbce. W związku z tym izoterm adsorpcji na mezoporowatych kompozytach węglowo-żelazowych w całym przedziale ciśnień względnych (od małych, poprzez średnie do dużych) były położone wyraźnie niżej względem wyjściowego węgla STC bez dodatku związku żelaza. Oczywiście takie położenie izoterm adsorpcji miało swoje odzwierciedlenie w wartościach parametrów struktury porowatej (S_{BET} i V_t) tych materiałów. Warto podkreślić, że dodatek azotanu żelaza w trakcie syntezy nie spowodował w zasadzie większych zmian w objętości mikroporów, natomiast dodanie tej soli miało wpływ na objętość mezoporów. Najbardziej było to widoczne w przypadku węgla z największym dodatkiem soli żelaza STC- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -20%, którego objętość mezoporów wynosiła $0,23\text{cm}^3/\text{g}$, podczas gdy w przypadku węgla STC była ona równa $0,44\text{cm}^3/\text{g}$.

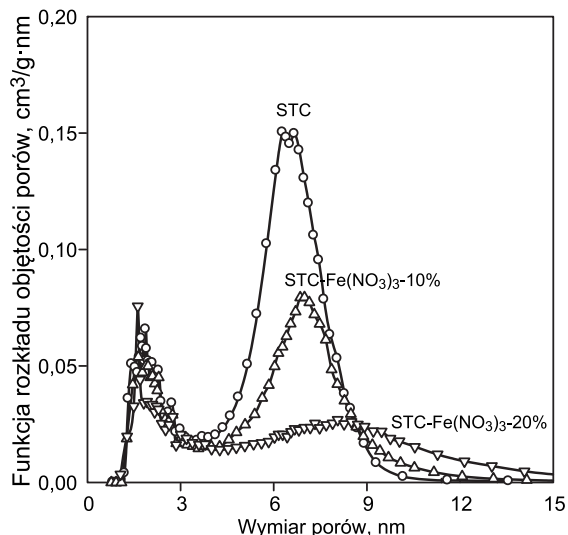
Na rysunku 2 pokazano funkcje rozkładu objętości porów badanych materiałów. Funkcje te zostały obliczone na podstawie gałęzi adsorpcyjnych izoterm adsorpcyjno-desorpcyjnych azotu za pomocą metody Kruka-Jaróńca-Sayari (KJS) [27]. Funkcje rozkładu składają się z dwóch pików – pierwszy to rozkład objętości mikroporów i drugi – mezoporów. Piki odpowiadające mikroporom miały mniejszą dyspersję i mniejszą wysokość w porównaniu z pikami odpowiadającymi mezoporom. Maksyma pików odpowiadających mikroporom były położone w okolicach $1,6\div 1,9\text{nm}$, natomiast maksima pików odpowiadających mezoporom położone były w przedziale od $6,51\text{nm}$ (węgiel STC) do $8,06\text{nm}$ (węgiel STC- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -20%). Wyraźnie też zmniejszała się wysokość pików odpowiadających mezoporom – największa w przypadku węgla STC,

Tabela 1. Parametry struktury porowatej mezoporowatych kompozytów węglowo-żelazowych wyznaczone na podstawie niskotemperaturowych izoterm adsorpcji azotu

Table 1. Structural parameters of mesoporous carbon-iron composites calculated on the basis of low temperature nitrogen adsorption isotherms

Materiał węglowy	S_{BET} m^2/g	V_t cm^3/g	V_{mi} cm^3/g	V_{me} cm^3/g	w_{mi} nm	w_{me} nm	Mezoporowatość %
STC	736	0,60	0,16	0,44	1,88	6,51	73
STC- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -10%	587	0,44	0,16	0,28	1,64	7,89	64
STC- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -20%	440	0,35	0,12	0,23	1,62	8,06	66

S_{BET} – powierzchnia właściwa materiału wyznaczona metodą BET, V_t – całkowita objętość porów materiału przy $p/p_0=0,99$, V_{mi} – objętość mikroporów wyznaczona za pomocą metody α_s , V_{me} – objętość mezoporów wyznaczona z różnicy całkowitej objętości porów (V_t) i objętości mikroporów (V_{mi}), w_{mi} – wymiar mikroporów przy maksimum funkcji rozkładu (w przedziale mikroporów) wyznaczonej metodą KJS, w_{me} – wymiar mezoporów przy maksimum funkcji rozkładu (w przedziale mezoporów) wyznaczonej metodą KJS

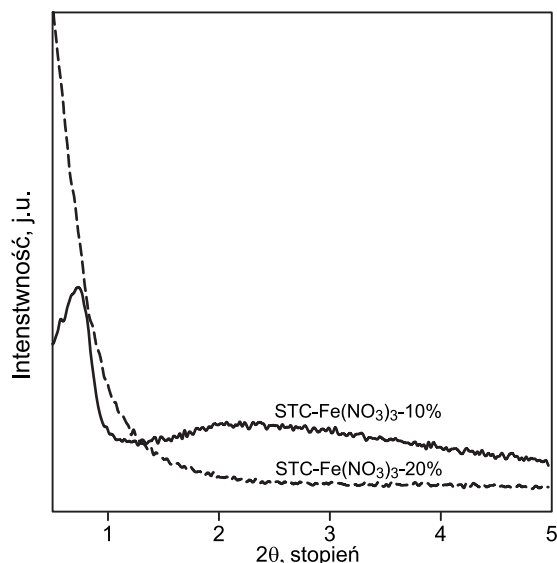


Rys. 2. Funkcje rozkładu objętości porów węgla mezoporowatego (STC) i mezoporowatych kompozytów węglowo-żelazowych otrzymanych w obecności azotanu żelaza ($\text{STC-Fe(NO}_3)_3\text{-10\%}$ i $\text{STC-Fe(NO}_3)_3\text{-20\%}$)

Fig. 2. Pore size distribution functions for mesoporous carbon (STC) and mesoporous carbon-iron composites prepared using iron(III) nitrate ($\text{STC-Fe(NO}_3)_3\text{-10\%}$ and $\text{STC-Fe(NO}_3)_3\text{-20\%}$)

a najmniejsza w przypadku węgla $\text{STC-Fe(NO}_3)_3\text{-20\%}$. Dokładne wartości położenia pików odpowiadające mikroporom (w_{mi}) i mezoporom (w_{me}) przedstawiono w tabeli 1. W ostatniej kolumnie tej tabeli zamieszczono procentowy udział mezoporowatości w całkowitej porowatości materiałów węglowych, który w przypadku badanych próbek wynosił ponad 60%.

Wyniki pomiarów małokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (XRD) w przypadku kompozytów węglowo-żelazowych przedstawiono na rysunku 3. Porównanie spektrów XRD węgla $\text{STC-Fe(NO}_3)_3\text{-10\%}$ i $\text{STC-Fe(NO}_3)_3\text{-20\%}$ wskazuje, że w przypadku tego pierwszego kompozytu zachowanie zostało częściowo uporządkowanie materiału. Szeroki pik z niewysokim maksimum

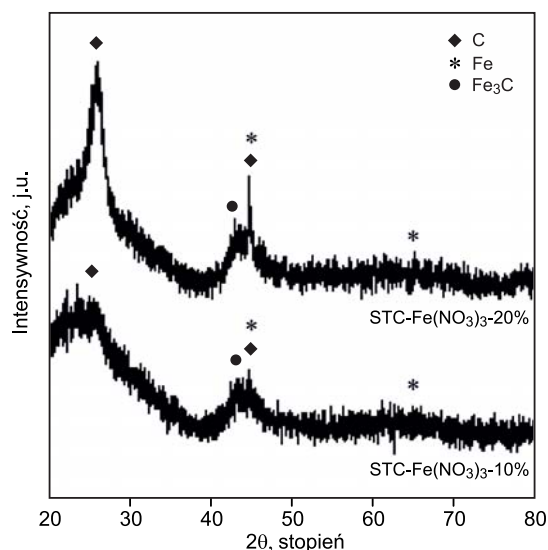


Rys. 3. Widma małokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (XRD) mezoporowatych kompozytów węglowo-żelazowych otrzymanych w obecności azotanu żelaza ($\text{STC-Fe(NO}_3)_3\text{-10\%}$ i $\text{STC-Fe(NO}_3)_3\text{-20\%}$)

Fig. 3. Small-angle XRD patterns of mesoporous carbon-iron composites prepared using iron(III) nitrate ($\text{STC-Fe(NO}_3)_3\text{-10\%}$ and $\text{STC-Fe(NO}_3)_3\text{-20\%}$)

wskazuje, na obecność jednorodnych mezoporów, natomiast dodatek azotanu żelaza w ilości 20% (w przeliczeniu na Fe) spowodował zanik tego uporządkowania. Na widmie XRD nie pojawiło się żadne maksimum.

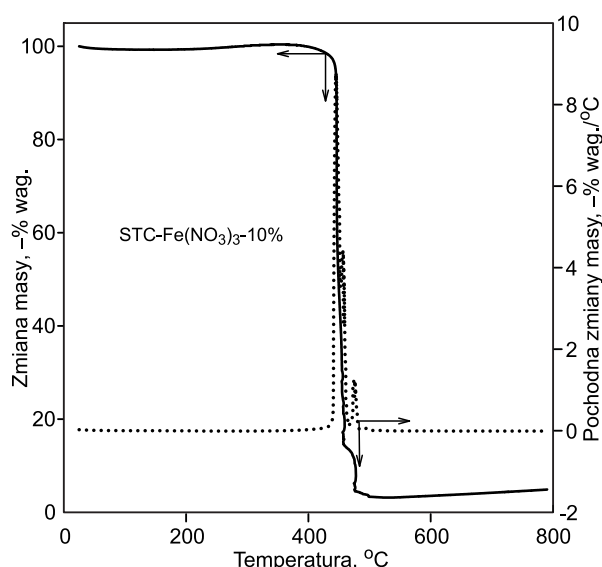
Wyniki pomiarów szerokokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego w przypadku kompozytów węglowo-żelazowych przedstawiono na rysunku 4. Widoczne na spektrach XRD cztery piki dotyczące mezoporowatych kompozytów $\text{STC-Fe(NO}_3)_3\text{-10\%}$ i $\text{STC-Fe(NO}_3)_3\text{-20\%}$ wskazują na obecność nanocząstek Fe oraz nanocząstek krystalicznego węgliku żelaza (Fe_3C). Warto podkreślić, że im większy był dodatek azotanu żelaza tym więcej Fe i Fe_3C zostało wytworzonych w kompozytowym materiale, o czym świadczyła intensywność poszczególnych pików widma XRD. Nanocząstki Fe i Fe_3C były rozproszone w amorficznej matrycy węglowej.



Rys. 4. Widma szerokokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (XRD) mezoporowatych kompozytów węglowo-żelazowych otrzymanych w obecności azotanu żelaza ($\text{STC-Fe(NO}_3)_3\text{-10\%}$ i $\text{STC-Fe(NO}_3)_3\text{-20\%}$)

Fig. 4. Wide-angle XRD patterns of mesoporous carbon-iron composites prepared using iron(III) nitrate ($\text{STC-Fe(NO}_3)_3\text{-10\%}$ and $\text{STC-Fe(NO}_3)_3\text{-20\%}$)

Na rysunku 5 przedstawiono przykładową krzywą termograwimetryczną TG – zmiany masy kompozytu węglowo-żelazowego $\text{STC-Fe(NO}_3)_3\text{-10\%}$ w funkcji temperatury oraz krzywą DTG – pochodnej zmiany masy tego kompozytu w funkcji temperatury w trakcie jego wygrzewania w przedziale temperatur 20–800 °C w atmosferze przepływającego powietrza. Wyniki badań termograwimetrycznych wskazują, że mimo planowanego wprowadzenia około 10% wag. nanocząstek żelaza udało się wprowadzić jedynie około 5%, lecz nawet te 5% wag. nanocząstek Fe i Fe_3C w sposób istotny wpłynęło na właściwości fizykochemiczne tego kompozytu. Utlenianie kompozytu $\text{STC-Fe(NO}_3)_3\text{-10\%}$ rozpoczyna się w temperaturze 420 °C i przebiega gwałtownie do temperatury 460 °C, w której na krzywej TG obserwowano pewien uskok, który trwał do temperatury 480 °C. Na krzywej DTG pojawił się w tej temperaturze niewysoki pik. Uskok na krzywej TG i pik na krzywej DTG można zinterpretować jako pojawienie się fazy grafitowej w amorficznym węglu. Oznacza to, że obecność żelaza prowadziła do częściowej, katalizowanej grafityzacji uporządkowanego mezoporowatego kompozytu w procesie jego karbonizacji w temperaturze 850 °C.



Rys 5. Krzywe TG i DTG kompozytu węglowo-żelazowego (STC-Fe(NO₃)₃-10%)

Fig. 5. TG i DTG curves for mesoporous carbon-iron composite (STC-Fe(NO₃)₃-10%)

Podsumowanie

Mezoporowate węgle z nanocząstkami żelaza i węgliku żelaza otrzymano metodą miękkiego odwzorowania, wykorzystując rezorcynol i formaldehyd jako prekursorzy węglowe, trójblokowy kopolimer Lutrol F127 jako miękką matrycę oraz azotan żelaza jako źródło nanocząstek Fe i Fe₃C. Otrzymane mezoporowate kompozyty węglowo-żelazowe z cząstkami Fe i Fe₃C stanowiącymi 5÷10% wag. kompozytu miały duże powierzchnie właściwe (STC-Fe(NO₃)₃-10% – 587 m²/g, a STC-Fe(NO₃)₃-20% – 440 m²/g) i duże objętości mezoporów (odpowiednio 0,28 cm³/g i 0,23 cm³/g) ze znaczącym udziałem mezoporów w całkowitej porowatości wynoszącym ponad 60%, przy czym wymiar tych mezoporów oszacowano na około 8 nm. Badania XRD wskazały na obecność nanocząstek żelaza i węgliku żelaza w mezostrukturze kompozytów węglowo-żelazowych. W związku z tym, że otrzymane kompozyty węglowo-żelazowe o mezoporowatej strukturze miały bardzo dobrze rozwiniętą strukturę porowatą, mogą być z powodzeniem wykorzystywane w procesach adsorpcyjnych i katalitycznych.

Prof. J. Choma – projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji nr DEC-2011/03/N/ST5/04444.

Dr K. Jedynak – projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji nr DEC-2012/05/N/ST5/00246.

LITERATURA

1. H. JANKOWSKA, A. ŚWIĄTKOWSKI, J. CHOMA: Active Carbon. Ellis Horwood, Chichester 1991.
2. H. MARSH, F. RODRIGUEZ-REINOSO: Activated Carbon. Elsevier, Amsterdam 2006.
3. J. CHOMA, M. JARONIEC, M. KLOSKE, A. ZAWIŚLAK: Mezoporowate materiały węglowe: Synteza z wykorzystaniem matrycy krzemionkowych i charakterystyka właściwości adsorpcyjnych. *Ochrona Środowiska* 2008, vol. 30, nr 2, ss. 3–15.

4. Z. LI, C. LIANG, S. DAI: Mesoporous carbon materials: Synthesis and modification. *Angewandte Chemie International Edition* 2008, Vol. 47, pp. 3696–3717.
5. 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. *Chemistry of Materials* 2006, Vol. 18, pp. 4447–4464.
6. C. LIANG, S. DAI: Synthesis of mesoporous carbon materials via enhanced hydrogen-bonding interaction. *Journal of the American Chemical Society* 2006, Vol. 128, pp. 5316–5317.
7. M. JARONIEC, J. CHOMA, J. GÓRKA, A. ZAWIŚLAK: Colloidal silica templating synthesis of carbonaceous monoliths assuring formation of uniform spherical mesopores and incorporation of inorganic nanoparticles. *Chemistry of Materials* 2008, Vol. 20, pp. 1069–1075.
8. J. CHOMA, K. JEDYNAK, J. GÓRKA, M. JARONIEC: Morfologia i właściwości adsorpcyjne mezoporowatych węgli z nanocząstkami srebra. *Ochrona Środowiska* 2011, vol. 33, nr 1, ss. 3–8.
9. M. JARONIEC, J. GÓRKA, J. CHOMA, A. ZAWIŚLAK: Synthesis and properties of mesoporous carbons with loadings of inorganic species. *Carbon* 2009, Vol. 47, pp. 3034–3040.
10. J. CHOMA, K. JEDYNAK, J. GÓRKA, M. MARCZEWSKI, M. JARONIEC: Synteza i właściwości mezoporowatych węgli z cząstkami złota. *Ochrona Środowiska* 2011, vol. 33, nr 2, ss. 3–9.
11. J. CHOMA, K. JEDYNAK, M. JARONIEC: Otrzymywanie i właściwości uporządkowanych mezoporowatych węgli z nanocząstkami metali i tlenków metali. *Biuletyn WAT* 2012, vol. 61, nr 2, ss. 197–231.
12. A. STEIN, Z. WAN, M.A. FIERKE: Functionalization of porous carbon materials with designed pore architecture. *Advanced Materials* 2009, Vol. 21, pp. 265–293.
13. L. CHEN, D. MA, B. PIETRUSZKA, X. BAO: Carbon-supported silver catalysts for CO selective oxidation in excess hydrogen. *Journal of Natural Gas Chemistry* 2006, Vol. 15, pp. 181–190.
14. X. WANG, S. DAI: A simple method to ordered mesoporous carbons containing nickel nanoparticles. *Adsorption* 2009, Vol. 15, pp. 138–144.
15. L. STERK, J. GÓRKA, M. JARONIEC: Polymer-templated mesoporous carbons with nickel nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2010, Vol. 362, pp. 20–27.
16. J.R.C. SALGADO, F. ALCAIDE, G. ALVAREZ, L. CALVILLO, M.J. LAZARO, E. PASTOR: Pt-Ru electrocatalysts supported on ordered mesoporous carbon for direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources* 2010, Vol. 195, pp. 4022–4029.
17. D. SAHA, S. DENG: Hydrogen adsorption on ordered mesoporous carbons doped with Pd, Pt, Ni, and Ru. *Langmuir* 2009, Vol. 45, pp. 12550–12560.
18. P. GAO, A. WANG, X. WANG, T. ZHANG: Synthesis of highly ordered Ir-containing mesoporous carbon materials by organic-organic self-assembly. *Chemistry of Materials* 2008, Vol. 20, pp. 1881–1888.
19. S.K. RYU, S.Y. KIM, N. GALLEGU, D.D. EDIE: Physical properties of silver-containing pitch-based activated carbon fibers. *Carbon* 1999, Vol. 37, pp. 1619–1625.
20. S.K. RYU, S.Y. KIM, Z. LI, M. JARONIEC: Characterization of silver-containing pitch-based activated carbon fibers. *Journal of Colloid and Interface Science* 1999, Vol. 220, pp. 157–162.
21. S. MIYANAGA, A. HIWARA, H. YASUDA: Preparation and high bacteriostatic action of the activated carbon possessing ultrafine silver particles. *Science and Technology of Advanced Materials* 2002, Vol. 3, pp. 103–109.
22. J. GÓRKA, M. JARONIEC, J. CHOMA: Fizykochemiczne właściwości mezoporowatych węgli z nanocząstkami zawierającymi żelazo i nikiel otrzymanych metodą miękkiego odwzorowania. *Ochrona Środowiska* 2011, vol. 33, nr 2, ss. 3–9.

23. A. WANG, J. REN, B. SHI, G. LU, Y. WANG: A facile one-pot synthesis of mesoporous graphite-like carbon through the organic-organic co-assembly. *Microporous and Mesoporous Materials* 2012, Vol. 151, pp. 287–292.
24. W. GAO, Y. WAN, Y. DOU, D. ZHAO: Synthesis of partially graphitic ordered mesoporous carbons with high surface areas. *Advanced Energy Materials* 2011, Vol. 1, pp. 115–123.
25. S. BRUNAUER, P.H. EMMETT, E. TELLER: Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society* 1938, Vol. 60, pp. 309–319.
26. S.J. GREGG, K.S.W. SING: Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press, New York 1982.
27. M. KRUK, M. JARONIEC, A. SAYARI: Application of large pore MCM-41 molecular sieves to improve pore size analysis using nitrogen adsorption measurements. *Langmuir* 1997, Vol. 13, pp. 6267–6273.
28. E.P. BARRETT, L.G. JOYNER, P.P. HALENDA: The determination of pore volume and area distribution in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical Society* 1951, Vol. 73, pp. 373–380.
29. M. KRUK, M. JARONIEC, K.P. GADKAREE: Nitrogen adsorption studies of novel synthetic active carbons. *Journal of Colloid and Interface Science* 1997, Vol. 192, pp. 250–256.
30. J. CHOMA, M. JARONIEC, M. KLOSKE: Improved pore size analysis of carbonaceous adsorbents. *Adsorption Science and Technology* 2002, Vol. 20, pp. 307–315.
31. K.S.W. SING, D.H. EVERETT, R.A.W. HAUL, L. MOSCOU, R.A. PIEROTTI, J. ROUQUEROL, T. SIEMIENIEWSKA: Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry* 1985, Vol. 57, pp. 603–619.

Choma, J., Jedynak, K., Gorka, J., Jaroniec, M. Soft-templating Synthesis of Mesoporous Carbons in the Presence of Iron(III) Nitrate. *Ochrona Srodowiska* 2013, Vol. 35, No. 2, pp. 3–8.

Abstract: Soft-templating synthesis of mesoporous carbons was carried out in the presence of iron(III) nitrate by using resorcinol and formaldehyde as carbon precursors and Lutrol F127 (EO₁₀₁PO₅₆EO₁₀₁) block copolymer as a soft template. Iron(III) salt was used as a precursor for the formation of iron-containing particles and a low temperature graphitization catalyst. The resulting composites possessed high specific surface area (587 m²/g and 440 m²/g), large pore volume (0.44 cm³/g and 0.35 cm³/g) and mesoporosity of about 65%. Examination of their pore size distributions indicated presence of micropores of about 1.6 nm

in size and mesopores of about 8 nm in size. Small angle X-ray diffraction pattern recorded for carbon sample prepared by using 10 wt% iron(III) solution featured one distinct peak, possibly an indication of the ordered mesostructure. Thermogravimetric analysis indicated that only about 50% of iron used was successfully incorporated into these carbons, which resulted in the presence of metallic iron and iron carbide nanoparticles. Also, it was found out that iron presence during the carbonisation process contributed to the partial graphitization of amorphous carbon mesostructure. High specific surface area, well developed porosity and magnetic properties of these carbons extend their potential in adsorption, catalytic and energy-related applications.

Keywords: Mesoporous carbon, soft-templating, iron particles, adsorption, porosity.