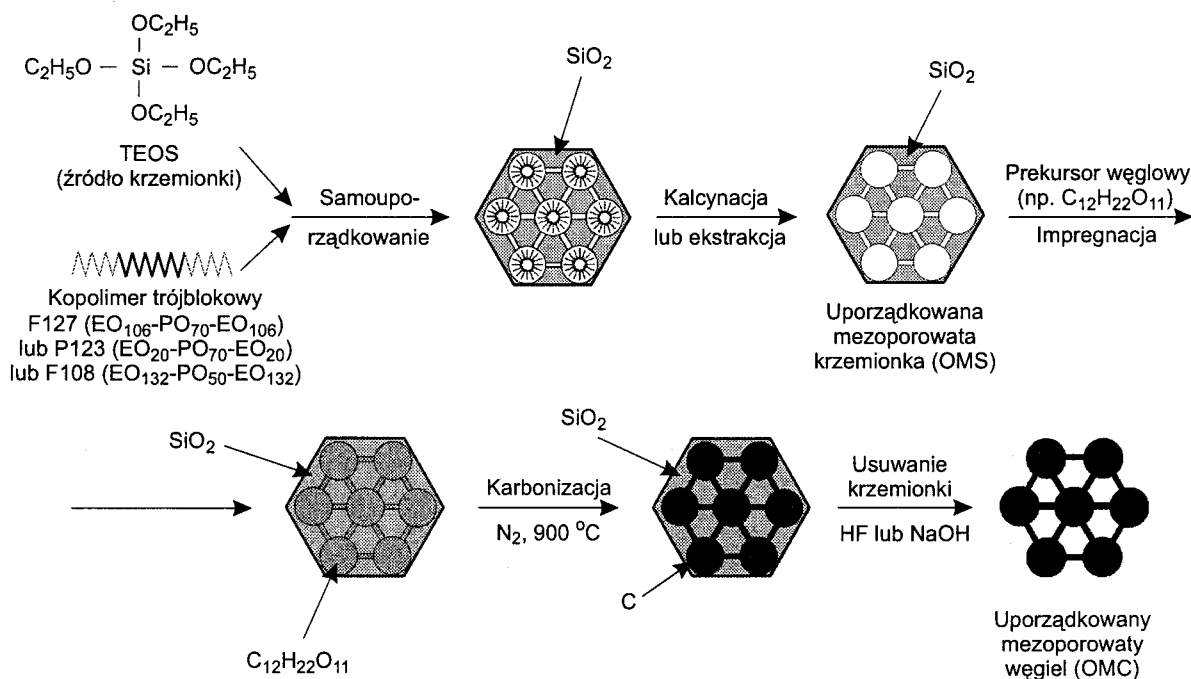


Jerzy Choma, Marcin Kloske, Aleksandra Zawisłak, Mietek Jaroniec

Synteza i właściwości mezoporowatych węgli otrzymanych z żywic fenolowych w obecności polimerów blokowych

Nanoporowate węgle charakteryzują się unikalnymi właściwościami elektrycznymi, mechanicznymi i chemicznymi, co czyni je niezwykle atrakcyjnymi materiałami do otrzymywania kompozytów o znacznie zwiększonej wytrzymałości, do magazynowania i przetwarzania energii oraz w zastosowaniach adsorpcyjnych, do separacji mieszanin i jako nośniki

i wreszcie usunięcie matrycy poprzez potraktowanie kompozytu krzeminkowo-węglowego roztworem kwasu fluorowodorowego lub wodorotlenku sodu. Otrzymany w ten sposób OMC jest jedynie odwrotną repliką wyjściowego OMS. Schemat syntezy OMC przy użyciu stałych matryc, zwykle krzeminkowych, pokazano na rysunku 1.



Rys. 1. Schemat tradycyjnej syntezy uporządkowanego mezoporowatego węgla (OMC) przy użyciu uporządkowanej mezoporowatej krzemionki (OMS) jako matrycy stałej

katalizatorów itp. [1]. Początkowo nanoporowate uporządkowane materiały węglowe otrzymywano metodą odwzorowania, stosując jako stałe matryce rozmaite nieorganiczne materiały porowate, takie jak membrany z tlenku glinu, zeolity, uporządkowane mezoporowate krzemionki oraz koloidalne kryształy krzeminkowe. Szczególnie zróżnicowane struktury uporządkowanych mezoporowatych węgli (Ordered Mesoporous Carbons – OMC) otrzymywano w wieloetapowej syntezie z wykorzystaniem jako matryc uporządkowanych mezoporowatych krzemionek (Ordered Mesoporous Silicas – OMS). W tej syntezie niezbędne było otrzymanie uporządkowanej krzemionki jako matrycy, następnie impregnacji tej matrycy prekursorem węglowym, karbonizacji w atmosferze beztlenowej

Do dzisiaj w tej metodzie odwzorowania stosowano z powodzeniem OMS o dwuwymiarowej (2-D) strukturze heksagonalnej (grupa przestrzenna $p6m$), trójwymiarowej (3-D) strukturze sześcienniej (regularnej) ($1a3d$, $1m3m$, $Pm3n$ i $Fm3m$) lub trójwymiarowej (3-D) heksagonalnej ($P4/mmm$ i $P4_2/mnm$) [2].

Należy wspomnieć, że w przypadku 2-D OMS stosowane były tylko niektóre krzemionki, takie jak SBA-15, w których heksagonalnie uporządkowane mezopory są połączone nieregularnymi mikroporami, co w istocie daje mikro-mezoporowatą strukturę 3-D, pozwalającą na otrzymanie odwrotnej repliki [3]. Wymienione struktury krzeminkowe uzyskiwano w wyniku kontrolowanej hydrolizy i kondensacji odpowiednich prekursorów krzemionki w obecności surfaktantów lub trójblokowych kopolimerów zdolnych do tworzenia uporządkowanych faz. W rezultacie odpowiednio dobranych oddziaływań międzycząsteczkowych, jak również w efekcie termicznej i chemicznej równowagi pomiędzy nieorganicznym prekursorem i organicznym wzorcem, otrzymywano

uporządkowane mezoporowate krzemionki o dobrze rozwiniętej strukturze przestrzennej. W końcowym etapie procesu otrzymywania OMS usuwano cząsteczki surfaktantu (wzorca) w procesie termicznego wygrzewania (kalcynacji) w atmosferze powietrza lub ekstrakcji za pomocą odpowiednich rozpuszczalników. Ryoo i wsp. [3], jako pierwsi, wykorzystali OMS jako matryce do otrzymywania mezoporowatych materiałów węglowych. W ten sposób otrzymane mezoporowate węgle miały odwrotną strukturę w stosunku do matrycy krzemionkowej. Na przykład materiał węglowy CMK-3 jest zbiorem połączonych heksagonalnie uporządkowanych nanoprętów, które powstały jako odwrotna replika matrycy krzemionkowej SBA-15, będącej zbiorem heksagonalnie uporządkowanych, cylindrycznych mezoporów połączonych wzajemnie za pomocą mikroporów.

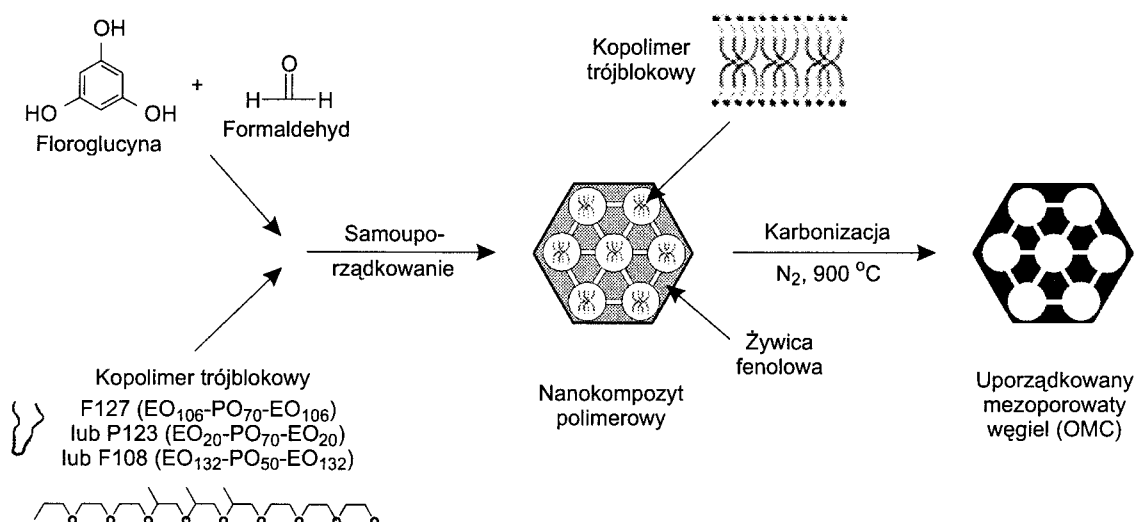
W odróżnieniu do otrzymywania uporządkowanych mezoporowatych materiałów węglowych przy użyciu stałych matryc zaproponowano ostatnio metodę syntezy OMC bez udziału takich matryc [4]. Metoda ta polega na tworzeniu termicznie usieciowanego polimeru (będącego prekursorem węglowym) w obecności samoorganizującego się polimeru blokowego (pełniącego rolę matrycy), który w wyższej temperaturze ulega rozkładowi. Proces ten prowadzi do utworzenia uporządkowanego nanokompozytu dwóch polimerów, z których jeden pod wpływem temperatury łatwo się rozkłada, podczas gdy drugi łatwo ulega karbonizacji w neutralnej atmosferze, co w efekcie końcowym prowadzi do powstania uporządkowanego mezoporowatego węgla. Jako pierwszą próbę takiej syntezy mezoporowatych węgli można uznać badania Dai i wsp. [1]. Wspomniana grupa badaczy zaproponowała metodę syntezy uporządkowanych mezoporowatych filmów węglowych, która polegała na stopniowej polimerizacji prekursorów węglowych w obecności blokowego kopolimeru użytego w charakterze matrycy oraz karbonizacji uzyskanego nanokompozytu polimerowego o uporządkowanej strukturze. Ta publikacja zapoczątkowała serię prac dotyczących kontrolowanej polimerizacji prekursorów węglowych w obecności blokowych kopolimerów jako matryc, co po karbonizacji pozwoliło uzyskać uporządkowane mezoporowate węgle w postaci filmów, włókien, proszków i monolitów [2,4–7]. Następną pracą dotyczącą syntezy OMC bez użycia stałej matrycy krzemionkowej została opublikowana przez Tanakę i wsp. [4], którzy przeprowadzili polimerizację rezorcyny ($C_6H_4(OH)_2$)

i formaldehydu ($HCHO$) w obecności trójblokowego kopolimeru Pluronic F127 ($EO_{106}PO_{70}EO_{106}$) jako matrycy oraz ortoocetanu etylu ($(C_2H_5O)_3CCH_3$); rola tego ostatniego związku nie jest dokładnie znana.

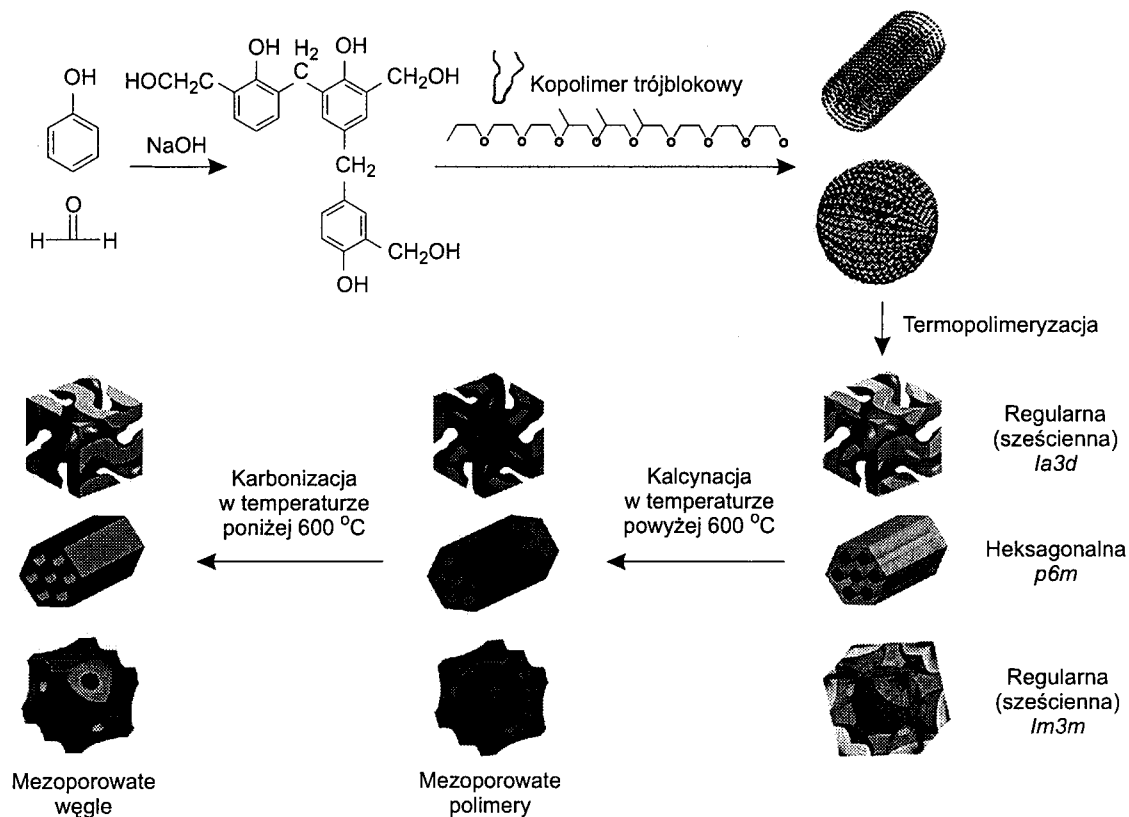
Następnie Liang i Dai [7] zaproponowali prostą metodę polimerizacji floroglucyny i formaldehydu w obecności trójblokowego kopolimeru Pluronic P127 ($EO_{106}PO_{70}EO_{106}$) jako matrycy w środowisku kwasowym. Floroglucyna oddziałuje z hydrofilowymi blokami kopolimeru i w ten sposób cząsteczki tego pierwszego związku zostają wkomponowane w uporządkowaną strukturę kopolimeru blokowego. Następnie cząsteczki formaldehydu przenikają do hydrofilowego obszaru kopolimeru i reagują w środowisku kwasowym z floroglucyną tworząc żywicę fenolową. W wyniku samouporządkowania kopolimeru blokowego oraz polimerizacji floroglucyny i formaldehydu w obszarze hydrofilowym matrycy powstaje uporządkowany nanokompozyt polimerowy. Kontrolowane ogrzewanie tego nanokompozytu prowadzi do usunięcia matrycy kopolimerowej, pozostawiając żywicę fenolową o uporządkowanej strukturze porów, która po karbonizacji daje uporządkowany węgiel mezoporowaty (rys. 2).

Ciekawy sposób syntezy wysoce uporządkowanych mezoporowatych polimerów i struktur węglowych w efekcie oddziaływania trójblokowego kopolimeru (zdolnego do tworzenia faz uporządkowanych) z cząsteczkami rozpuszczalnej żywicy fenolowej o małej masie cząsteczkowej – rezolem – zaproponowali Zhao i wsp. [2]. Kontrolując ilość dodawanego fenolu w stosunku do ilości kopolimeru (poli(tlenek etylenu)/poli(tlenek propylenu)/poli(tlenek etylenu) otrzymano szereg próbek o dwuwymiarowej (2-D) heksagonalnej ($p6m$), trójwymiarowej (3-D) ciągłej ($1a3d$) i wewnętrznie scentrowanej sześcienniej (regularnej) ($Im\bar{3}m$) mezostrukturze materiałów węglowych. Pięcioetapowy mechanizm powstawania takich struktur w wyniku samouporządkowania prekursorów węglowych i matrycy kopolimerowej został przedstawiony na rysunku 3.

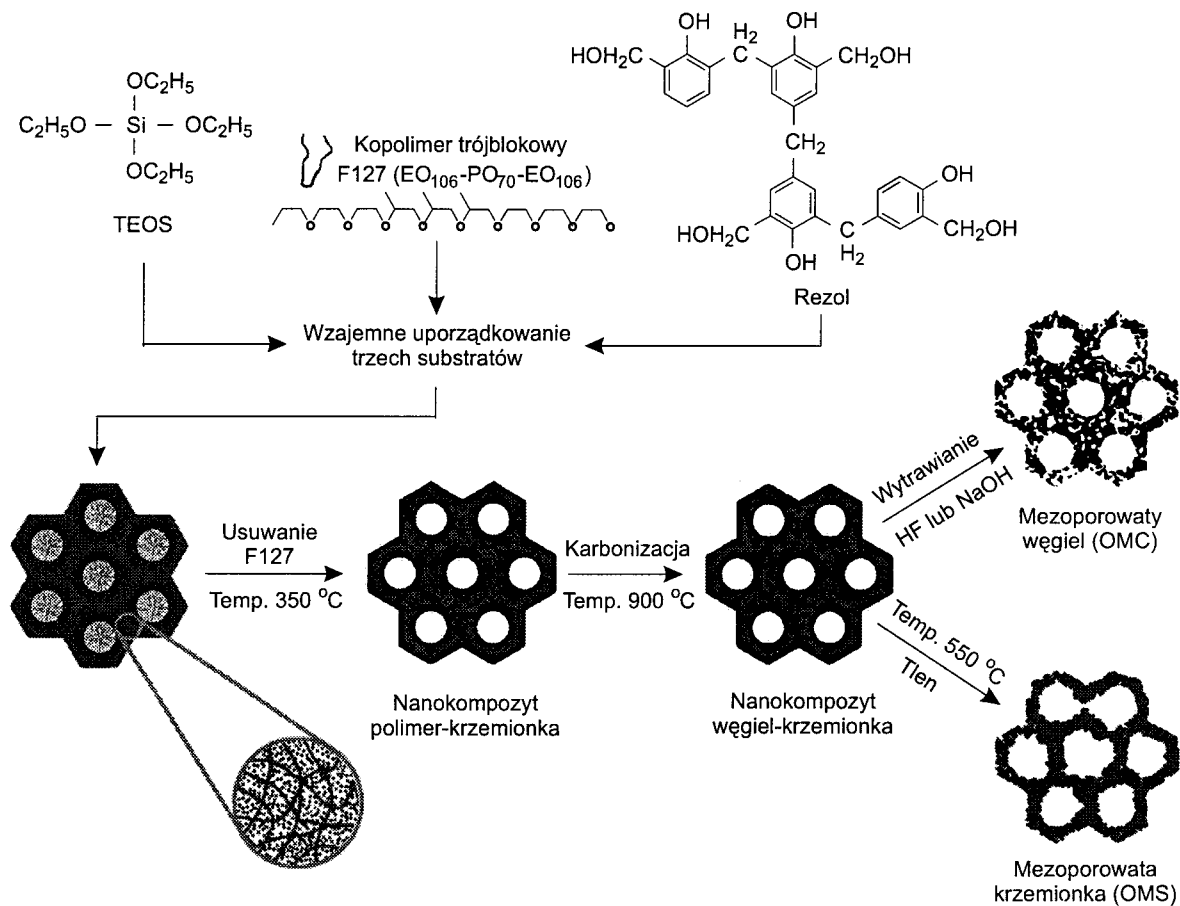
Regularny materiał FDU-14 z gyroidalną mezostrukturą żywicy polimerowej lub węgla zsyntezowano po raz pierwszy wykorzystując jako matrycę kopolimer Pluronic P123. Użyte mezoporowate materiały, tj. żywica polimerowa oraz węgiel mają uporządkowaną strukturę, dużą powierzchnię właściwą ($670\text{--}1490\text{ m}^2/\text{g}$), dużą objętość porów ($0,65\text{--}0,85\text{ cm}^3/\text{g}$), jednorodne pory o dużych wymiarach ($3,9\text{--}7,0\text{ nm}$) oraz także



Rys. 2. Schemat bezpośredniej syntezy uporządkowanego materiału węglowego (OMC) w obecności trójblokowego polimeru



Rys. 3. Schemat otrzymywania uporządkowanych mezoporowatych żywic polimerowych oraz mezoporowatych struktur węglowych [2]



Rys. 4. Schemat jednoczesnej syntezy uporządkowanego mezoporowatego materiału węglowego (OMC) i uporządkowanego mezoporowatego materiału krzemionkowego (OMS) [8]

bardzo grube ścianki porów (6+8 nm). Otwarta struktura porowata materiałów węglowych z grubymi ściankami porów wykazuje wysoką stabilność termiczną w beztlenowej atmosferze nawet w temperaturach większych od 1400 °C. Badania wykazały, że wydzielający się w procesie kalcynacji gaz ma znaczący wpływ na porowatość w ten sposób otrzymanych materiałów. Stosunkowo prostą procedurę syntezy uporządkowanych mezoporowatych materiałów węglowych, wykorzystując trójblokowy kopolimer jako wzorzec oraz fenol i formaldehyd jako prekursor węglowy, w roztworze wodnym przedstawiono w pracy [9]. Zsyntezowano w wodnych roztworach z dodatkiem NaOH wysoce uporządkowane materiały węglowe FDU-16 z wewnętrznie scentrowaną jednorodną strukturą (*1m3m*) stosując jako matrycę trójblokowy kopolimer Pluronic 127 (EO₁₀₆PO₇₀EO₁₀₆). Ponadto wykorzystując węglowodory (heksadekan lub dekan) razem z Pluroniem P123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀) uzyskano wysoce uporządkowane mezoporowate węgle FDU-15 z 2-D heksagonalną (*p6m*) strukturą.

Bardzo ciekawą próbę otrzymywania wysoce uporządkowanych mezoporowatych nanokompozytów polimerowo-krzemionkowych i węglowo-krzemionkowych z wewnętrznie przenikającą się siecią porów zaproponowano w pracy [8]. Strategia postępowania oparta była na trójskładnikowej samoorganizacji reagentów, a następnie na usuwaniu wybranych komponentów badanego układu w celu utworzenia struktury porowatej. Zastosowano rozpuszczalny polimer rezolowy jako prekursor organiczny, dalej wstępnie zhydrolizowany roztwór tetraetoksylanu (TEOS) jako prekursor nieorganiczny oraz kopolimer trójblokowy Pluronic F127 (EO₁₀₆PO₇₀EO₁₀₆) jako matrycę (wzorzec). Poddanie wysoce uporządkowanego mezoporowatego nanokompozytu węglowo-krzemionkowego procesowi utleniania węgla w powietrzu lub rozpuszczania krzemionki w kwasie fluorowodorowym powoduje w pierwszym przypadku usunięcie węgla i otrzymanie uporządkowanego mezoporowatego materiału krzemionkowego (OMS) albo w drugim przypadku – usunięcie krzemionki i otrzymanie uporządkowanej struktury węglowej (OMC). Schemat otrzymywania równocześnie uporządkowanego mezoporowatego materiału węglowego i krzemionkowego metodą trójskładnikowego samouporządkowania reagentów został przedstawiony na rysunku 4 [8].

W tej pracy przedstawiono syntezę mezoporowatego węgla, wykorzystując do tego celu komercyjny kopolimer trójblokowy (Lutrol F127, EO₁₀₁PO₅₆EO₁₀₁) jako reagent strukturotwórczy w mieszaninie z floroglucyną i formaldehydem – niedrogimi prekursorami węglowymi. Materiał węglowy oznaczony symbolem MC-ST (Mesoporous Carbon – Soft Template) został otrzymany według zmodyfikowanej strategii zaproponowanej przez Lianga i Dai [7]. Dodatkowo w pracy podano charakterystykę fizykochemicznych właściwości otrzymanego materiału węglowego, ze szczególnym uwzględnieniem jego właściwości adsorpcyjnych. Zgodnie z wiedzą Autorów niniejszej pracy, jest to jedna z pierwszych, jeszcze bardzo nielicznych, udanych prób syntezy tego typu materiałów węglowych na świecie.

Część doświadczalna

Odczynniki chemiczne

Trójblokowy kopolimer Lutrol F127 (EO₁₀₁PO₅₆EO₁₀₁, M_{cz}=12600 u) otrzymano z firmy BASF Corp. Floroglucynę 98% (C₆H₃(OH)₃) zakupiono w firmie Fluka, formaldehyd (HCHO) w firmie Sigma Aldrich, etanol 96% (C₂H₅OH) w firmie Chemed i stęż. HCl (35+38%) w firmie Chempur.

Synteza mezoporowatego materiału węglowego MC-ST

W 36 g roztworu etanol/woda (zmieszane w stosunku wagowym 10:9) rozpuszczono 6,25 g floroglucyny, a następnie dodano 6,25 g kopolimeru trójblokowego Lutrol F127, mieszając do całkowitego rozpuszczenia w temperaturze pokojowej. Po rozpuszczeniu reagentów dodano 2+3 krople 37% wodnego roztworu HCl w charakterze katalizatora reakcji, w wyniku czego pojawiło się bładoróżowe zabarwienie. Reagenty mieszało przez 2 godz. w temperaturze pokojowej, aż do momentu pojawienia się bładopomarańczowego zabarwienia. Następnie dodano 6,5 g 37% roztworu formaldehydu i dalej mieszało jeszcze przez około 30 min. Po zakończeniu mieszania nastąpiło zmętnienie roztworu. Całość przelano do rozdzielacza i pozostawiono na jedną godzinę w celu dobrego rozdzielania na dwie warstwy. Dolną warstwę zlano i mieszając przez 2,5 godz. w temperaturze pokojowej przeprowadzono polimeryzację reagentów. Otrzymany bardzo lepki i gęsty polimer przeniesiono na szalkę Petriego i suszono przez 12 godz. w temperaturze 100 °C. Dalej otrzymany polimer poddano procesowi karbonizacji w piecu rurowym w atmosferze azotu zgodnie z następującym programem temperaturowym: ogrzewanie z szybkością 1 °C/min do temperatury 400 °C, następnie 5 °C/min od temperatury 400 °C do temperatury 850 °C, a następnie ogrzewano w temperaturze 850 °C jeszcze przez 2 godz. W ten sposób otrzymano 1,9 g mezoporowatego węgla MC-ST, który przechowywano w eksykatorze.

Pomiar SEM

Obrazy skaningowej elektronowej mikroskopii (SEM) badanego węgla MC-ST uzyskano za pomocą mikroskopu LEO 1530 firmy Zeiss/Niemcy przy napięciu 20 kV z detektorem elektronów wtórnych Inlens.

Pomiar XRD

Pomiary dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego przeprowadzono w temperaturze pokojowej za pomocą dyfraktometru PANalytical X'Pert Pro stosując promieniowanie CuK α i detektor proporcjonalny. Pomiary wykonano w zakresie od 0,3° do 5° 2 θ z krokiem 0,02° i czasem zliczania impulsów 25 s.

Pomiar adsorpcji i obliczenia

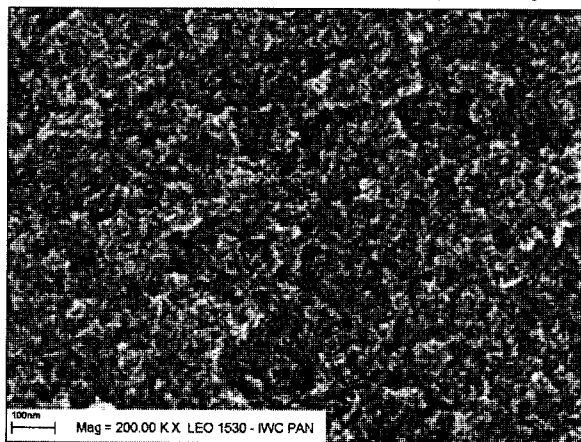
Izotermę adsorpcji azotu wyznaczono w temperaturze 77 K za pomocą objętościowego analizatora adsorpcyjnego ASAP 2010 firmy Micromeritics (Norcross, GA, USA). Przed pomiarami próbkę węgla odgazowano pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 473 K w ciągu 2 godz. Powierzchnię właściwą BET wyznaczono za pomocą standardowej metody Brunauera-Emmetta-Tellera [10] w przedziale ciśnień względnych od 0,05 do 0,2. Próbkę materiału węglowego MC-ST badano również wykorzystując metodę α_s [10], gdzie α_s jest standardową adsorpcją względną, zdefiniowaną jako stosunek ilości zaadsorbowanego adsorbatu (będącej funkcją ciśnienia względnego) do wartości adsorpcji przy ciśnieniu względnym równym 0,4. Obie wielkości dotyczą procesu adsorpcji na adsorbencie standardowym. Wykres α_s przedstawia zależność adsorpcji azotu na badanej próbce materiału węglowego MC-ST od adsorpcji względnej α_s na odpowiednim adsorbencie odniesienia, którym była niegrafityzowana nieporowata sadza Cabot BP280 [11]. Analiza porowatego materiału za pomocą metody α_s dostarcza informacji o mikro- i mezoporowatości tego materiału. Funkcję rozkładu objętości porów materiału węglowego MC-ST wyznaczono na podstawie adsorpcyjnej gałęzi izotermi adsorpcji azotu wykorzystując

metodę Barretta-Joynera-Halendy (BJH) [12]. Metoda BJH jest oparta na równaniu Kelvina, będącym z kolei funkcją wiążącą ciśnienie kapilarnej kondensacji adsorpcji wewnątrz mezoporów z ich liniowym wymiarem. W metodzie BJH wykorzystano również statystyczną grubość filmu adsorpcyjnego tworzącego się wewnątrz mezoporów (tzw. krzywą t), którą otrzymano na podstawie izoterm adsorpcji wyznaczonej na sadzy Cabot BP280 [11]. Krzywą t na sadzy Cabot BP280 dopasowano w obszarze tworzenia wielowarstwy do krzywej t kalibrowanej na mezoporowatych uporządkowanych materiałach krzemionkowych klasy MCM-41 [13]. Całkowitą objętość porów węgla MC-ST wyznaczono na podstawie wartości adsorpcji azotu przy ciśnieniu względnym $p/p_0=0,98$.

Dyskusja wyników

Zasadniczym celem niniejszej pracy była synteza mezoporowatego materiału węglowego poprzez polimeryzację floroglucyny i formaldehydu w obecności trójblokowego kopolimeru Lutrol F127, a następnie charakterystyka właściwości fizykochemicznych tak otrzymanego materiału. Ogólny schemat tego typu syntezy został przedstawiony na rysunku 2.

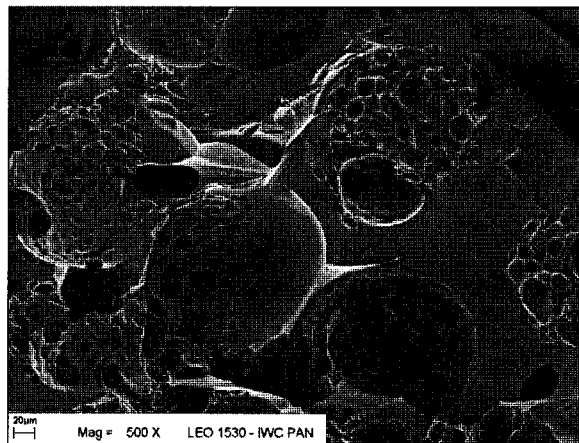
Obraz wysokorozdzielczej skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) przedstawiony na rysunku 5 wskazuje na bardzo urozmaiconą budowę powierzchni materiału węglowego. Jest to wynik zastosowania prekursora węglowego, a także złożonej procedury otrzymywania tego materiału. Trudno na tym rysunku dopatrzeć się jakiegokolwiek uporządkowania tej struktury, natomiast wydaje się, że czarne niewielkie obszary są wejściami do względnie jednorodnych mezoporów.



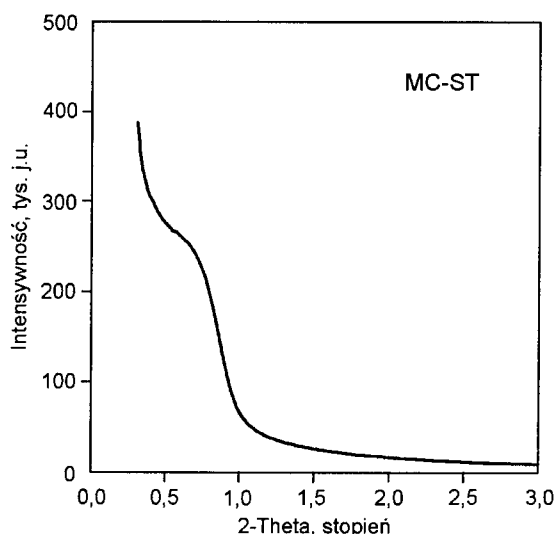
Rys. 5. Obraz SEM fragmentu powierzchni materiału węglowego MC-ST w skali nanometrycznej

Następny obraz SEM przy znacznie mniejszym powiększeniu (rys. 6) prezentuje fragment powierzchni materiału węglowego w momencie, jakby z wnętrza tego materiału wydostawały się pęcherzyki dwutlenku węgla, a powierzchnia materiału sprawia wrażenie kipieli. Zdjęcie to ilustruje złożoność procesu formowania się struktury porowatej materiału węglowego podczas etapu karbonizacji.

O tym, że otrzymany w ten sposób materiał węglowy nie jest materiałem o uporządkowanej strukturze mezoporowatej świadczy widmo XRD przedstawione na rysunku 7. Gdyby materiał węglowy był materiałem uporządkowanym, otrzymanoby jeden lub kilka pików o małej dyspersji, natomiast materiał MC-ST wykazuje ledwie punkt przegięcia na krzywej dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego, a więc nie jest materiałem o uporządkowanej strukturze mezoporowatej.

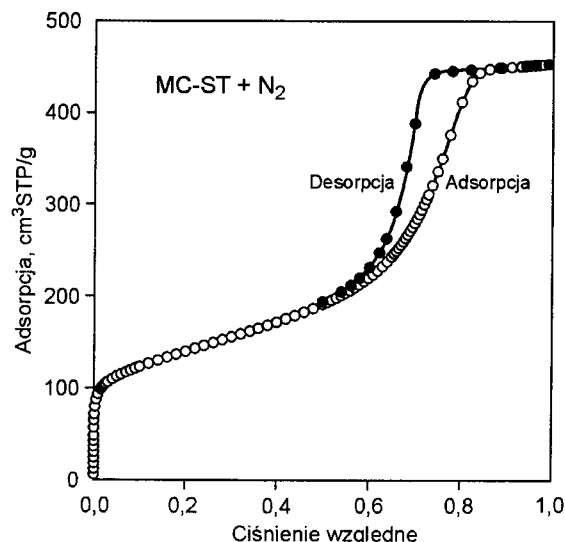


Rys. 6. Obraz SEM fragmentu powierzchni materiału węglowego MC-ST w skali mikrometrycznej



Rys. 7. Widmo XRD uzyskane w przypadku mezoporowatego węgla MC-ST

Najwięcej uwagi poświęcono w niniejszej pracy charakterystyce właściwości adsorpcyjnych materiału węglowego MC-ST. Na rysunku 8 przedstawiono doświadczalną izotermę adsorpcji i desorpcji azotu na tym węglu wyznaczoną w temperaturze 77 K.



Rys. 8. Doświadczalna izoterma adsorpcji i desorpcji azotu w temperaturze 77 K

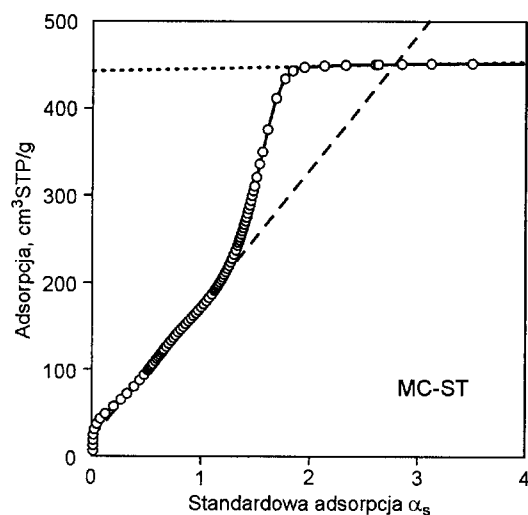
Adsorpcja azotu jest standardową i szeroko stosowaną metodą charakterystyki właściwości strukturalnych materiałów porowatych. Służy ona do wyznaczania ich powierzchni właściwej, objętości porów i funkcji rozkładu objętości porów. Warto podkreślić, że niekiedy dane adsorpcji azotu w przedziale niskich ciśnień względnych są wykorzystywane również do charakterystyki powierzchniowych właściwości materiałów porowatych [14]. Na podstawie doświadczalnej izotermy adsorpcji azotu wyznaczono metodą BET, w przedziale ciśnień względnych od 0,05 do 0,2, powierzchnię właściwą węgla MC-ST (tab. 1).

Tabela 1. Parametry struktury porowatej węgla MC-ST wyznaczone na podstawie niskotemperaturowej adsorpcji azotu

Symbol	S_{BET} m ² /g	S_t m ² /g	V_{me} cm ³ /g	S_{zew} m ² /g	V_t cm ³ /g	W_{BJH} nm
MC-ST	495	427	0,69	6,9	0,70	9,2

S_{BET} – powierzchnia właściwa BET, S_t – całkowita powierzchnia właściwa wyznaczona metodą α_s , V_{me} – objętość mezoporów wyznaczona metodą α_s , S_{zew} – powierzchnia zewnętrzna wyznaczona metodą α_s , V_t – całkowita objętość porów przy $p/p_0=0,98$, W_{BJH} – wymiar porów przy maksimum funkcji rozkładu wyznaczonej metodą BJH

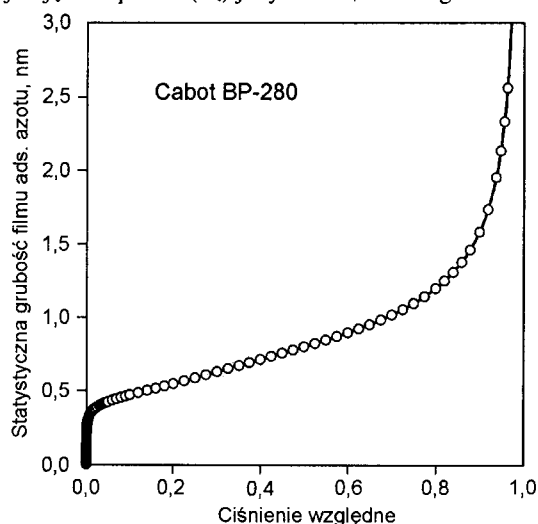
Izoterma adsorpcji azotu przedstawiona na rysunku 8 wskazuje, że węgiel MC-ST charakteryzuje się bardzo dobrze rozwiniętą strukturą mezoporowatą. Węgiel ten ma wyraźnie wykształconą adsorpcyjno-desorpcyjną pętlę histerezy, z dobrze zaznaczonym stopniem kondensacji kapilarnej w przedziale ciśnień względnych od 0,6 do 0,8. Ostry wzrost wartości adsorpcji azotu w obszarze tego stopnia wskazuje, że w przypadku węgla MC-ST należy się spodziewać wąskiej funkcji rozkładu objętości mezoporów z maksimum położonym w zakresie stosunkowo dużych wymiarów mezoporów. Warto również zauważyć, że wartość adsorpcji ok. 100 cm³STP/g przy małych ciśnieniach względnych wskazuje na obecność w strukturze porowatej materiału węglowego MC-ST także mikroporów. Jednak ich udział – w porównaniu z udziałem mezoporów – w całkowitej porowatości nie jest znaczny. Na rysunku 9 przedstawiono wykres α_s dla badanego węgla MC-ST.



Rys. 9. Wykres α_s uzyskany w przypadku mezoporowatego węgla MC-ST

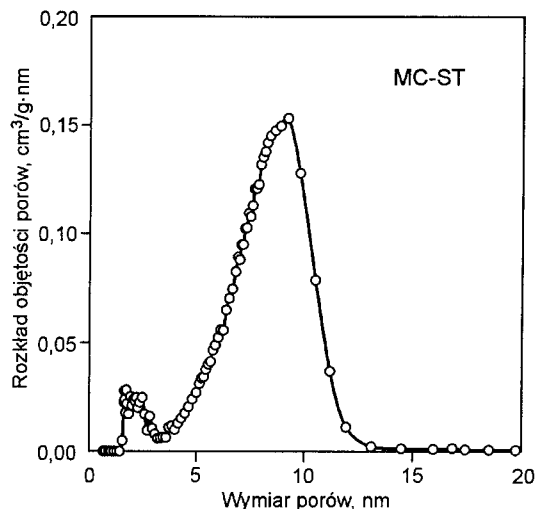
Wykres ten sporządzono przedstawiając wartości adsorpcji azotu na węglu MC-ST w funkcji zredukowanej standardowej adsorpcji α_s . Wartości standardowej adsorpcji α_s wyznaczono na podstawie doświadczalnej izotermy adsorpcji azotu na nieporowatej sadzy Cabot BP280 (rys. 10). Przebieg wykresu α_s informuje, że węgiel MC-ST zawiera niewielką ilość mikroporów, natomiast zasadniczy udział w jego porowatości

stanowią mezopory. Na podstawie zależności α_s wyznaczono w przedziale zredukowanej standardowej adsorpcji od 0,4 do 0,9 całkowitą powierzchnię właściwą węgla (S_t) oraz w przedziale standardowej adsorpcji od 2,0 do 3,2 objętość właściwą mezoporów (V_{me}) i powierzchnię zewnętrzną węgla (S_{zew}). Wartości tych parametrów są przedstawione w tabeli 1. Powierzchnia właściwa węgla (S_t) jest nieco mniejsza od powierzchni właściwej (S_{BET}). Duża wartość objętości mezoporów (V_{me}) i mała wartość powierzchni zewnętrznej (S_{zew}) wskazuje na dominujący udział mezoporów w całkowitej strukturze porowatej. Objętość mezoporów jest mniejsza od całkowitej objętości porów (V_t) jedynie o 0,01 cm³/g.



Rys. 10. Doświadczalna izoterma adsorpcji azotu w temperaturze 77 K na niegrafityzowanej nieporowatej sadzy Cabot BP280

Na rysunku 11 przedstawiono funkcję rozkładu objętości porów węgla MC-ST wyznaczoną metodą BJH z modyfikacją zaproponowaną przez Kruka, Jaronica i Sayari [15] i krzywą t skorygowaną zgodnie z procedurą przedstawioną w pracy [13]. Funkcja rozkładu objętości porów wskazuje, że mezopory są zawarte w przedziale od ok. 5 nm do ok. 15 nm, z maksimum rozkładu W_{BJH} równym 9,2 nm. Funkcja rozkładu jest dość wąska, co oznacza, że mezopory mają jednorodne wymiary. Na rysunku 11 można zauważyć też niewielki pik przy małych wartościach wymiaru porów, odpowiadający mikroporom. Ich udział w całej strukturze porowatej tego węgla jest rzeczywiście mały.



Rys. 11. Funkcja rozkładu objętości porów mezoporowatego węgla MC-ST, wyznaczona metodą BJH na podstawie adsorpcyjnej gęstości izotermy

Podsumowanie

W pracy przedstawiono interesujący sposób otrzymywania mezoporowatego węgla z floroglucyny i formaldehydu w ob-szarze hydrofilowym trójblokowego kopolimeru Lutrol F127 użytego jako komponent strukturotwórczy. Otrzymany węgiel MC-ST ma jednorodną strukturę mezoporowatą o średnim wymiarze mezoporów ok. 9 nm, a także interesujące właściwości adsorpcyjne. Standardowe parametry charakteryzujące tę strukturę wyznaczono na podstawie nisko-temperaturowej adsorpcji azotu.

Pracę częściowo sfinansowano ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego – grant WAT PBW 942/2006.

LITERATURA

1. C. LIANG, K. HONG, G.A. GUIOCHON, J.W. MAYS, S. DAI: Synthesis of a large-scale highly ordered porous carbon film by self-assembly of block copolymers. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, Vol. 43, pp. 5785–5789.
2. 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.
3. 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. 7743–7746.
4. S. TANAKA, N. NISHIYAMA, Y. EGASHIRA, K. UYAMA: Synthesis of ordered mesoporous carbons with channel structure from an organic-organic nanocomposite. *Chem. Commun.*, 2005, pp. 2125–2127.
5. Y. MENG, D. GU, F. ZHANG, Y. SHI, H. YANG, Z. LI, C. YU, B. TU, D. ZHAO: Ordered mesoporous polymers and homologous carbon frameworks: amphiphilic surfactant templating and direct transformation. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, Vol. 44, pp. 2–8.
6. F. ZHANG, Y. MENG, D. GU, Y. YAN, C. YU, B. TU, D. ZHAO: A facile aqueous route to synthesize highly ordered mesoporous polymers and carbon frameworks with *1a3d* bicontinuous cubic structure. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, V. 127, pp. 13508–13509.
7. C. LIANG, S. DAI: Synthesis of mesoporous carbon materials via enhanced hydrogen-bonding interaction. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, Vol. 128, pp. 5316–5317.
8. R. LIU, Y. SHI, Y. WAN, Y. MENG, F. ZHANG, D. GU, Z. CHEN, B. TU, D. ZHAO: Triconstituent co-assembly to ordered meso-structured polymer-silica and carbon-silica nanocomposites and large-pore mesoporous carbons with high surfaces areas. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, Vol. 128, pp. 11652–11662.
9. F. ZHANG, Y. MENG, D. GU, Y. YAN, Z. CHEN, B. TU, D. ZHAO: An aqueous cooperative assembly route to synthesize ordered mesoporous carbons with controlled structures and morphology. *Chem. Mater.*, 2006, Vol. 18, pp. 5279–5288.
10. S.J. GREGG, K.S.W. SING: Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press, London 1982.
11. M. KRUK, M. JARONIEC, K.P. GADKAREE: Nitrogen adsorption studies of novel synthetic active carbons. *J. Colloid Interface Sci.*, 1997, Vol. 192, pp. 250–256.
12. 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. *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, Vol. 73, pp. 373–380.
13. J. CHOMA, M. JARONIEC, M. KLOSKE: Improved pore-size analysis of carbonaceous adsorbents. *Adsorption Sci. and Technol.*, 2002, Vol. 20, pp. 307–315.
14. J. CHOMA, M. JARONIEC: Wykorzystanie metody termodynamicznej do charakterystyki strukturalnych i powierzchniowych właściwości węgla aktywnych. *Ochrona Środowiska*, 2004, nr 1, ss. 3–8.
15. 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.

Choma, J., Kloske, M., Zawislak, A., Jaroniec, M. **Synthesis and Properties of Mesoporous Carbons Obtained from Phenolic Resins in the Presence of Block Copolymers.** *Ochrona Środowiska* 2007, Vol. 29, No. 1, pp. 3–9.

Abstract: Mesoporous carbon was synthesized by polymerization of phloroglucinol and formaldehyde in the presence of the triblock copolymer Lutrol F127 used as the structure directing agent. The resulting MC-ST carbon was characterized on the basis of the nitrogen adsorption-desorption isotherm measured

at 77 K, which was used to evaluate the specific surface area, pore volume and pore size distribution. It has been shown that the MC-ST carbon contains uniform mesopores with a diameter of about 9 nm, and has a specific surface area and a total pore volume of about 450 m²/g and about 0.70 cm³/g, respectively. The material is a mesoporous carbon with a very small fraction of micropores.

Keywords: Mesoporous carbon, nitrogen adsorption, porous structure, phenolic resin, polymeric nanocomposite.