

Jerzy Choma, Katarzyna Jedynak, Weronika Fahrenholz, Jowita Ludwinowicz, Mietek Jaroniec

Rozwijanie mikroporowatości w węglach mezoporowatych

Mezoporowate węgle, zawierające pory o wymiarach od 2 nm do 50 nm, są bardzo interesującymi materiałami, szczególnie przydatnymi do adsorpcji dużych cząsteczek substancji organicznych. Aby rozszerzyć zakres ich zastosowań adsorpcyjnych, w tym do pochłaniania lotnych związków organicznych z powietrza, a także do pochłaniania dwutlenku węgla czy przechowywania wodoru, niezbędne jest rozwinięcie mikroporowatości tych materiałów, co w konsekwencji powoduje zwiększenie ich powierzchni właściwej oraz objętości mikroporów (porów o wymiarach mniejszych od 2 nm).

Znane są dwie główne metody syntezy uporządkowanych mezoporowatych węgli. Pierwszą z nich jest metoda twardego odwzorowania z wykorzystaniem uporządkowanych mezoporowatych krzemionek, krzemionkowych kolloidów lub kolloidalnych kryształów krzemionkowych [1–6]. Druga to metoda miękkiego odwzorowania [7–12], w której stosuje się związki powierzchniowo czynne (surfaktanty) lub kopolimery blokowe (np. Pluronic F127) jako miękkie matryce. W przeciwieństwie do otrzymywania mezoporowatych uporządkowanych węgli metodą twardego odwzorowania, w metodzie miękkiego odwzorowania wyeliminowano konieczność stosowania stałych matryc krzemionkowych, co w konsekwencji zmniejszyło liczbę etapów syntezy i spowodowało, że proces – z przemysłowego punktu widzenia – jest tańszy i łatwiejszy do realizacji.

W stosunkowo nowej metodzie miękkiego odwzorowania wykorzystuje się termoutwardzalne polimery (zazwyczaj żywice fenolowe) i termicznie nietrwałe surfaktanty (zazwyczaj kopolimery trójblokowe), co w konsekwencji prowadzi do utworzenia uporządkowanego kompozytu polimerowego. Termicznie nietrwałe kopolimery trójblokowe, wykorzystywane jako miękka matryca, jest usuwany lub rozkładany w czasie początkowego ogrzewania tego kompozytu. Termoutwardzalny polimer jest natomiast karbonizowany poprzez jego wygrzewanie w wysokiej temperaturze w strumieniu przepływającego azotu, co w konsekwencji powoduje utworzenie uporządkowanego materiału węglowego.

W wielu zastosowaniach wymagane są nanoporowate materiały zawierające zarówno duże i jednorodne mezopory, jak również mikropory, które mają dużą pojemność adsorpcyjną. Szybki transport adsorbentu do wnętrza mikroporów zapewnia dobrze rozwinięta struktura mezoporowata. Z samej natury procesu, metodami twardego i miękkiego odwzorowania otrzymuje się najczęściej węgle o dobrze rozwiniętej mezoporowatości, natomiast o słabo rozwiniętej mikroporowatości. Dlatego aby powiększyć zakres zastosowań węgla mezoporowatego należy zwiększyć ich powierzchnię właściwą i objętość porów, czyli rozwinąć ich mikroporowatość, np. w wyniku aktywacji fizycznej lub chemicznej. Dość często w tym celu stosuje się aktywację za pomocą KOH. Na przykład w pracy [11] zastosowano KOH do aktywacji mezoporowatych węgli otrzymanych metodą miękkiego odwzorowania z żywicy fenolowych. Stwierdzono, że optymalna temperatura aktywacji wynosiła 700 °C. Otrzymano wówczas mikro-mezoporowaty węgiel o całkowitej powierzchni właściwej równej 748 m²/g, całkowitej objętości porów równej 0,53 cm³/g i udziale objętości mikroporów równym 0,23 cm³/g oraz uporządkowanych mezoporów równym 0,30 cm³/g.

Jeszcze lepsze rezultaty otrzymano w przypadku węgli syntezowanych z floroglucynolu i formaldehydu, jako prekursorów węglowych, karbonizowanych w różnych temperaturach, a następnie aktywowanych za pomocą KOH w temperaturze 700 °C [13]. Mikro-mezoporowaty węgiel karbonizowany w temperaturze 600 °C, a następnie impregnowany roztworem KOH i aktywowany w temperaturze 700 °C charakteryzował się bardzo dobrze rozwiniętą strukturą porowatą o całkowitej powierzchni właściwej równej 2199 m²/g, całkowitej objętości porów równej 1,20 cm³/g, z udziałem mikroporów wynoszącym 0,69 cm³/g. Równie dobre rezultaty uzyskali autorzy pracy [14]. Do syntezy mikro-mezoporowatych węgli aktywnych zastosowano metodę mikrofalową, a następnie węgle te aktywowano za pomocą KOH. Węgłe o najlepszych parametrach struktury mikro-mezoporowatej otrzymywano wykorzystując promieniowanie mikrofalowe o mocy 0,39 kW oraz używając czterokrotny nadmiar masy KOH w stosunku do zastosowanej żywicy fenolowej, jako prekursora węglowego. Węgiel aktywny o najlepszych parametrach struktury porowatej miał całkowitą powierzchnię właściwą równą 2208 m²/g, całkowitą objętość porów równą 1,55 cm³/g, w tym udział mezoporów wynosił 0,62 cm³/g, a udział mikroporów 0,94 cm³/g. Mikro-mezoporowate węgle o bardzo dobrych właściwościach elektrochemicznych otrzymano także w pracy [15]. Uporządkowany mezoporowaty

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

Mgr inż. J. Ludwinowicz, prof. dr hab. M. Jaroniec: Kent State University, Department of Chemistry and Biochemistry, Kent, Ohio 44-242 USA
jludwino@kent.edu, jaroniec@kent.edu

węgiel (COU-2) zsyntezowano metodą miękkiego odwzorowania z rezorcynolu i formaldehydu jako prekursorów węglowych oraz kopolimeru trójblokowego Pluronic F127 jako miękkiej matrycy. Żywiec fenolową karbonizowano w temperaturze 800 °C, a uzyskany węgiel mezoporowaty, po impregnacji roztworem KOH, aktywowano także w temperaturze 800 °C. Otrzymany mikro-mezoporowaty węgiel z uporządkowanymi mezoporami miał całkowitą powierzchnię właściwą równą 1685 m²/g, całkowitą objętość porów 1,25 cm³/g z udziałem mikroporów wynoszącym 0,47 cm³/g, mezoporów 0,75 cm³/g i makroporów 0,03 cm³/g. Węgiel ten charakteryzował się bardzo dużą pojemnością elektryczną zarówno w 1 M roztworze kwasu siarkowego jak i w 1 M roztworze tetrafluoroboranu tetraetyloamoniowego/węglanu polipropylenu.

Węglowe materiały elektrodowe do superkondensatorów otrzymywano z mezoporowatych węgli aktywując je fizycznie za pomocą dwutlenku węgla [16]. Aktywacji poddawano mezoporowate węgle CMK-3 i CMK-1 otrzymane metodą twardego odwzorowania mezoporowatej heksagonalnej (2D) krzemionki SBA-15 i sześcienną (3D) mezoporowatej krzemionki MCM-48. Proces aktywacji węgli CMK-3 i CMK-1 prowadzono za pomocą CO₂ w temperaturze 950 °C. Największą masową właściwą pojemność elektryczną równą 223 F/g i objętościową właściwą pojemność elektryczną równą 54 F/cm³ miał węgiel CMK-3 aktywowany CO₂ w temperaturze 950 °C w ciągu 6 h. Węgiel ten miał także najlepiej rozwiniętą strukturę porowatą – całkowitą powierzchnię właściwą równą 2749 m²/g, całkowitą objętość porów równą 2,09 cm³/g i wymiar mezoporów około 3–4 nm. Tego typu węgiel wykorzystano też do adsorpcji wodoru [17]. Ilość zaadsorbowanego wodoru w temperaturze –196 °C pod ciśnieniem 1 bar wynosiła 2,24% wag. Interesujące wyniki dotyczące aktywacji mezoporowatych węgli za pomocą KOH uzyskano w pracy [18]. Mezoporowaty węgiel CMK-8 zsyntezowano wykorzystując mezoporowatą uporządkowaną krzemionkę KIT-6 jako twardą matrycę, zaś prekursorem węglowym była sacharoza. Po procesie karbonizacji i wytrawiania krzemionki węgiel CMK-8 wymieszano z KOH w stosunku 1:5 i aktywowano w temperaturze 800 °C w ciągu 1 h. Otrzymano mikro-mezoporowaty węgiel A5-CMK-8 o bardzo dobrych parametrach struktury porowatej – całkowita powierzchnia właściwa 2700 m²/g, całkowita objętość porów 1,70 cm³/g, w tym objętość mikroporów wynosiła 1,00 cm³/g, a mezoporów 0,68 cm³/g. Węgiel ten wykazywał pojemność adsorpcyjną równą 0,75% wag. względem wodoru pod ciśnieniem 100 atm.

Ciekawy sposób rozwijania mikroporowatości w uporządkowanych mezoporowatych węglach z użyciem tetraetoksylanu (TEOS) został zaproponowany przez M. Jaronca i wsp. [19, 20]. W pracy [20] opisano syntezę metodą miękkiego odwzorowania serii mezoporowatych węgli w środowisku kwasowym, wykorzystując rezorcynol i formaldehyd jako prekursorzy węglowe oraz trójblokowy kopolimer Pluronic F127 jako miękką matrycę. W czasie syntezy dodawano także TEOS jako źródło krzemionki, którą po zakończeniu procesu karbonizacji materiału węglowego wytrawiano za pomocą HF. Najlepszy z otrzymanych mikro-mezoporowatych węgli charakteryzował się całkowitą powierzchnią właściwą równą 1462 m²/g, całkowitą objętością porów równą 1,42 cm³/g, z udziałem mezoporów wynoszącym 0,97 cm³/g i mikroporów 0,47 cm³/g. Wymiar mezoporów wyniósł 9,6 nm.

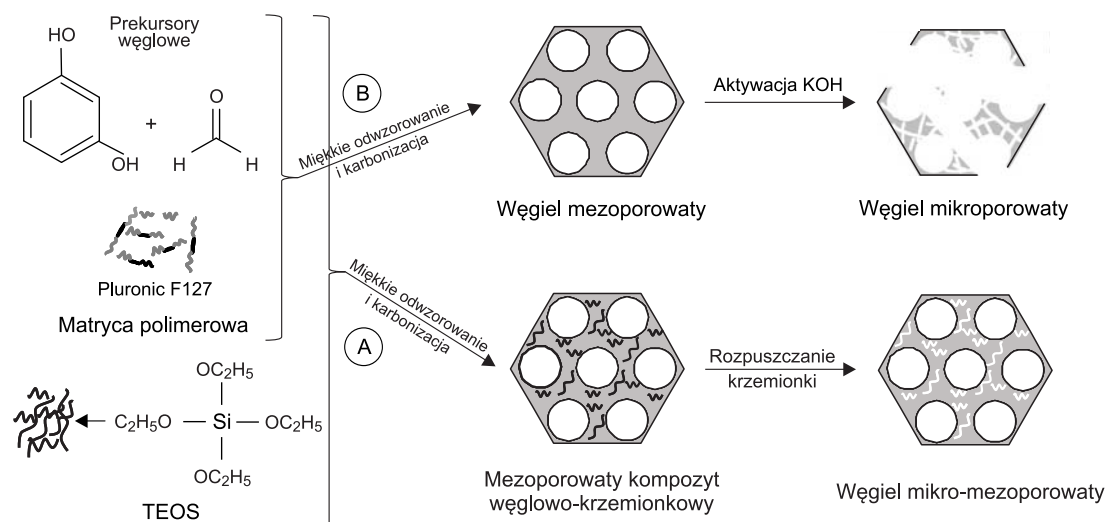
W niniejszej pracy przedstawiono dwa sposoby rozwijania mikroporowatości węgla mezoporowatych. Pierwszy polegał na wykorzystaniu tetraetoksylanu (TEOS), który w środowisku wodno-alkoholowym w obecności kwasu ulegał hydrolizie, w wyniku której powstał kwas ortokrzemowy. Odwodnienie tego kwasu prowadziło do wytworzenia amorficznej krzemionki rozłożonej równomiernie w masie węglowej. Wytrawienie tej krzemionki za pomocą roztworu HF lub roztworu NaOH sprzyjało rozwinięciu mikroporowatej struktury materiału węglowego. Drugi sposób rozwijania mikroporowatości polegał na chemicznej aktywacji posyntezowej mezoporowatego materiału węglowego z wykorzystaniem stałego KOH. W wysokiej temperaturze aktywator utleniał część amorficznego węgla drażąc wąskie pory, rozwijając tym samym jego strukturę mikroporowatą. Rozwijanie mikroporowatości uporządkowanych mezoporowatych węgli miało na celu rozszerzenie możliwości zastosowań tego rodzaju materiałów – przede wszystkim adsorpcyjnych. Oba wykorzystane sposoby rozwijania mikroporowatości zdecydowanie poprawiają parametry struktury porowatej materiałów węglowych, tj. zwiększają ich całkowitą powierzchnię właściwą i całkowitą objętość porów.

Część doświadczalna

Odczynniki i synteza

Do otrzymywania mikro-mezoporowatych węgli zastosowano rezorcynol i tetraetoksylan (TEOS) z firmy Sigma-Aldrich (Niemcy), kopolimer trójblokowy (o wzorze EO₁₀₆PO₇₀EO₁₀₆) Pluronic F127 z firmy BASF (Niemcy), kwas cytrynowy (C₆H₈O₇·7H₂O) z firmy POCH (Polska), natomiast etanol (96%), kwas solny (35–38%), formaldehyd (37%), wodorotlenek potasu i wodorotlenek sodu z firmy Chempur (Polska). W celu rozwijania mikroporowatości w mezoporowatych uporządkowanych węglach najpierw otrzymano te ostatnie według zmodyfikowanej metody zaproponowanej przez Wang i wsp. [21]. Uproszczony schemat syntezy tych materiałów przedstawiono na rysunku 1.

Sposób postępowania zgodnie ze ścieżką A był następujący: 2,5 g rezorcynolu i 5,96 g kopolimeru trójblokowego Pluronic F127 rozpuszczono w 28,64 cm³ alkoholu etylowego i 15,9 cm³ wody mieszając w ciągu 15 min. Po całkowitym rozpuszczeniu do roztworu dodano 5,3 cm³ stężonego kwasu solnego lub 18,9 g kwasu cytrynowego i mieszano energicznie przez 30 min. W przypadku węgla z dodatkiem TEOS dodano (po kropli) 8,34 cm³ tego odczynnika ciągle mieszając. Następnie (także po kropli) dodawano 2,5 cm³ formaldehydu i mieszano dopóty, dopóki mieszanina nie rozdzieliła się na dwie warstwy. Dolną warstwę polimerową przelano na szalkę Petriego i przeniesiono do suszarki laboratoryjnej, w której wygrzewano polimer w temperaturze 100 °C w ciągu 24 h. Obróbkę termiczną i dalej karbonizację polimeru przeprowadzono w rurze kwarcowej pieca elektrycznego, z automatyczną regulacją temperatury, w atmosferze przepływającego azotu (20 dm³/h), ogrzewając materiał do temperatury 600 °C z szybkością 1 °C/min, aby ostatecznie karbonizować żywiec fenolową w ciągu 3 h w tej temperaturze. W przypadku dodawania TEOS powstałą krzemionkę wytrawiono za pomocą 3% roztworu NaOH w temperaturze 70 °C w ciągu 16 h. Ostatecznie w ten sposób otrzymany mikro-mezoporowaty węgiel przemyto kilkakrotnie wodą destylowaną



Rys. 1. Ilustracja metod otrzymywania mikro-mezoporowatych węgli (A – z dodatkiem TEOS, B – aktywacja za pomocą KOH)
 Fig. 1. Illustration of development methods of micro-mesoporous carbons (A – in the presence of TEOS, B – KOH activation)

i wysuszone w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 80 °C w ciągu 12 h. Łącznie (zgodnie ze ścieżką A na rys. 1) otrzymano sześć różnych węgli oznaczonych symbolami C-KS-P, C-KS-P-T, C-KS-P-T-rozp. oraz C-KC-P, C-KC-P-T i C-KC-P-T-rozp. (C – węgiel, KS – kwas solny, KC – kwas cytrynowy, P – Pluronic F127, T – TEOS, rozp. – krzemionka rozpuszczona za pomocą roztworu NaOH). W próbkach otrzymanych wg ścieżki A mikroporowatość rozwijano w wyniku wytrawienia krzemionki ze struktury kompozytu węglowo-krzemionkowego.

W przypadku węgli otrzymywanych zgodnie ze ścieżką B, mikroporowatość rozwijano dodatkowo aktywując (po syntezie) mezoporowate uporządkowane węgle za pomocą KOH. W przypadku ścieżki B sposób postępowania był następujący: uporządkowane mezoporowate węgle otrzymano według przedstawionego przepisu z tym, że podczas syntezy nie dodano TEOS będącego prekursorem krzemionki. Ponieważ materiał węglowy nie zawierał krzemionki, więc nie wymagał też jej wytrawienia. Na tym etapie syntezę zakończono procesem karbonizacji. W celu rozwinięcia mikroporowatości 0,5 g mezoporowatego węgla wymieszano z 2 g dokładnie rozartego w móżdzierzu wodorotlenku potasu i przeniesiono do kwarcowej łódki. Aktywację mezoporowatego węgla za pomocą KOH przeprowadzono w rurze kwarcowej pieca elektrycznego w atmosferze przepływającego azotu (20 dm³/h) z szybkością ogrzewania 10 °C/min od temperatury 20 °C do temperatury 700 °C i w tej temperaturze wygrzewano jeszcze przez 2 h. Następnie po ochłodzeniu węgiel przemyto kolejno 0,1 M roztworem HCl i wodą destylowaną do pH przesączu równego 7,0. Dalej węgiel suszono w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 105 °C w ciągu 5 h. Łącznie (zgodnie ze ścieżką B na rys. 1) otrzymano cztery węgle oznaczone symbolami: C-KS-P i C-KS-P-KOH oraz C-KC-P i C-KC-P-KOH (C – węgiel, KS – kwas solny, KC – kwas cytrynowy, KOH – aktywacja za pomocą KOH).

Pomiary i obliczenia

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

za pomocą aparatu TGA 2950 Hi-Res firmy TA Instruments (New Castle, DE, USA) w przedziale temperatur od 30 °C do 800 °C w powietrzu z szybkością ogrzewania 5 °C/min. Zdjęcia materiałów węglowych wykonano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) LEO 1530 firmy Zeiss (Niemcy) przy napięciu 2,0 kV.

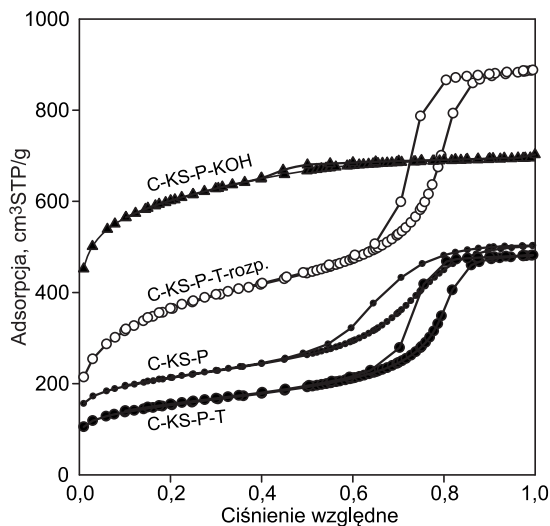
Podstawowe standardowe parametry charakteryzujące mikro- i mezoporowatą strukturę badanych węgli wyznaczono na podstawie doświadczalnych niskotemperaturowych (–196 °C) izoterm adsorpcji–desorpcji azotu [22–27]. Powierzchnię właściwą (S_{BET}) wyznaczono metodą Brunauera-Emmetta-Tellera (BET) na podstawie izoterm adsorpcji azotu w przedziale ciśnień względnych 0,05÷0,2, uwzględniając powierzchnię zajmowaną przez pojedynczą cząsteczkę azotu w monowarstwie adsorpcyjnej (tzw. powierzchnię siadania) równą 0,162 nm² [23]. Całkowitą objętość porów (V_t), będącą sumą objętości mikroporów (V_{mi}) i mezoporów (V_{me}), wyznaczono metodą jednego punktu [24] z izotermy adsorpcji azotu przy ciśnieniu względnym $p/p_0=0,99$. Objętość mikroporów (V_{mi}) wyznaczono porównawczą metodą α_s [24] w przedziale $\alpha_s=0,8\div1,2$ (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). Adsorpcję na badanych porowatych węglach porównano z adsorpcją na adsorbencie standardowym – niegrafityzowanej sadzy Cabot BP280 (dane adsorpcji azotu na tej sadzy zaczerpnięto z pracy [25]). Powierzchnię zewnętrzną węgli (S_{ext}) wyznaczono porównawczą metodą α_s w przedziale 2÷8. Objętość mezoporów (V_{me}) wyznaczono odejmując od całkowitej objętości porów (V_t) objętość mikroporów (V_{mi}). Oprócz podstawowych parametrów struktury porowatej badanych węgli wyznaczono także funkcje rozkładu objętości porów z wykorzystaniem krzywej adsorpcyjnej izoterm adsorpcji–desorpcji azotu za pomocą metody Kruka-Jarońca-Sayari (KJS) [26]. W metodzie tej, stanowiącej rozwinięcie metody Barretta-Joynera-Halendy (BJH) [27], wykorzystano poprawione równanie Kelvina podające zależność pomiędzy ciśnieniem kondensacji kapilarnej i wymiarem porów. Maksima funkcji rozkładu objętości porów posłużyły do określenia wymiaru mikroporów (w_{mi}) i wymiaru mezoporów (w_{me}). Mezoporowatość węgli (%) obliczono jako stosunek objętości mezoporów (V_{me}) do całkowitej objętości porów (V_t).

Dyskusja wyników

Mikro-mezoporowate węgle otrzymane z żywicy fenolowej i TEOS

Celem tych badań było otrzymanie mikro-mezoporowatych węgli w wyniku dodawania, w trakcie syntezy mezoporowatych uporządkowanych węgli, związku krzemooorganicznego – tetraetoksylanu (TEOS). Związek ten w środowisku wodno-alkoholowym ulegał hydrolizie, dając ostatecznie kompozyty węglowo-krzemionkowe. Wytrawienie amorficznej krzemionki doprowadziło do rozwinięcia struktury mikroporowatej w mezoporowatych jednorodnych materiałach węglowych.

Doświadczalne izotermy adsorpcji azotu na uporządkowanych mezoporowatych węglach otrzymanych z żywicy fenolowej w obecności kopolimeru trójblokowego Pluronic F127 i kwasu solnego (C-KS-P), z dodatkiem TEOS (C-KS-P-T) oraz po rozpuszczeniu amorficznej krzemionki powstałej z TEOS (C-KS-P-T-rozp.) przedstawiono na rysunku 2. Doświadczalne izotermy adsorpcji azotu na uporządkowanych mezoporowatych węglach otrzymanych z żywicy fenolowej w obecności kopolimeru trójblokowego Pluronic F127 i kwasu cytrynowego (C-KC-P), z dodatkiem TEOS (C-KC-P-T) oraz po rozpuszczeniu amorficznej krzemionki powstałej z TEOS (C-KC-P-T-rozp.) przedstawiono natomiast na rysunku 3.

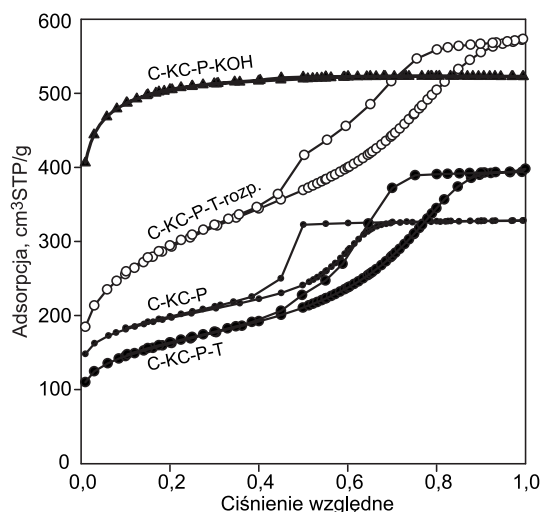


Rys. 2. Izotermy adsorpcji azotu na mezoporowatych i mikro-mezoporowatych węglach otrzymanych w obecności kwasu solnego przy użyciu żywicy fenolowej i TEOS lub aktywowanych za pomocą KOH

Fig. 2. Nitrogen adsorption isotherms for mesoporous and micro-mesoporous carbon samples prepared using phenolic resin and TEOS in the presence of HCl or subjected to KOH activation

Przebieg izoterm adsorpcji na węglach otrzymanych metodą miękkiego odwzorowania w obecności kwasu solnego (C-KS-P) lub w obecności kwasu cytrynowego (C-KC-P) wskazuje, że były to izotermy IV typu według klasyfikacji IUPAC i miały dobrze wykształcone pętle histerezy typu H1 [28]. Parametry struktury porowatej wyznaczone na podstawie izoterm adsorpcji azotu zostały przedstawione w tabeli 1.

Dane w tabeli 1 pokazują, że węgiel C-KS-P miał powierzchnię właściwą równą $736 \text{ m}^2/\text{g}$ i całkowitą objętość porów $0,78 \text{ cm}^3/\text{g}$, natomiast w przypadku węgla C-KC-P wartości tych parametrów były odpowiednio równe $678 \text{ m}^2/\text{g}$ i $0,51 \text{ cm}^3/\text{g}$. Porównanie tych wartości wskazuje, że środowisko kwasu solnego pozwoliło na otrzymanie



Rys. 3. Izotermy adsorpcji azotu na mezoporowatych i mikro-mezoporowatych węglach otrzymanych w obecności kwasu cytrynowego przy użyciu żywicy fenolowej i TEOS lub aktywowanych za pomocą KOH

Fig. 3. Nitrogen adsorption isotherms for mesoporous and micro-mesoporous carbon samples prepared using phenolic resin and TEOS in the presence of citric acid or subjected to KOH activation

mezoporowatego węgla o nieco lepszych parametrach strukturalnych niż środowisko kwasu cytrynowego. Dodatek TEOS, który hydrolizując w trakcie syntezy daje amorficzną krzemionkę, w końcowym etapie doprowadził do otrzymania kompozytowych materiałów węglowo-krzemionkowych o symbolach C-KS-P-T i C-KC-P-T. Przebieg izoterm adsorpcji azotu na tych materiałach (rys. 2 i 3), a także wartości parametrów struktury porowatej (tab. 1) wskazują, że materiały te miały gorsze właściwości adsorpcyjne w porównaniu do węgli otrzymanych bez dodatku TEOS. Wynikało to z wprowadzenia do mezoporowatej matrycy węglowej nieporowatej amorficznej krzemionki, która miała co prawda gęstość porównywalną z gęstością amorficznego węgla, lecz z uwagi na brak rozwiniętej powierzchni nie brała udziału w procesie adsorpcji, a jedynie spowodowała wzrost masy próbki, co doprowadziło do zmniejszenia wartości parametrów adsorpcyjnych. Węgłe o symbolach C-KS-P-T-rozp. i C-KC-P-T-rozp., otrzymane odpowiednio przy użyciu kwasu solnego i kwasu cytrynowego, po rozpuszczeniu krzemionki miały natomiast te właściwości znacząco lepsze także od węgli otrzymanych bez użycia TEOS. Powierzchnia właściwa (S_{BET}) i całkowita objętość porów (V_t) węgla C-KS-P-T-rozp. były równe odpowiednio $1300 \text{ m}^2/\text{g}$ i $1,37 \text{ cm}^3/\text{g}$, a węgla C-KC-P-T-rozp. odpowiednio $1036 \text{ m}^2/\text{g}$ i $0,88 \text{ cm}^3/\text{g}$. Najważniejsze jednak było to, że w przypadku węgli z wytrawioną krzemionką uzyskano około trzykrotny wzrost objętości mikroporów (V_{mi}) w porównaniu z odpowiednimi węglami zawierającymi niewytrawioną krzemionkę i ponaddwukrotny w porównaniu z mezoporowatymi węglami otrzymanymi bez użycia TEOS. Analizując szczegółowo dane przedstawione w tabeli 1 można stwierdzić, że nastąpił także pewien wzrost objętości mezoporów (V_{me}) węgla po rozpuszczeniu krzemionki, w porównaniu z materiałami kompozytowymi węglowo-krzemionkowymi, a także mezoporowatymi węglami otrzymanymi bez użycia TEOS. Podsumowując rozważania dotyczące parametrów struktury porowatej węgli otrzymanych z żywicy fenolowej i TEOS można stwierdzić, że jeden z celów został osiągnięty – znacząco zwiększono udział mikroporów w całkowitej porowatości, nie niszcząc także mezoporowatości

Tabela 1. Parametry struktury porowatej mezoporowatych i mikro-mezoporowatych węgla wyznaczone na podstawie niskotemperaturowych izoterm adsorpcji azotu

Table 1. Structural parameters of mesoporous and micro-mesoporous carbon samples calculated based on low temperature nitrogen adsorption isotherms

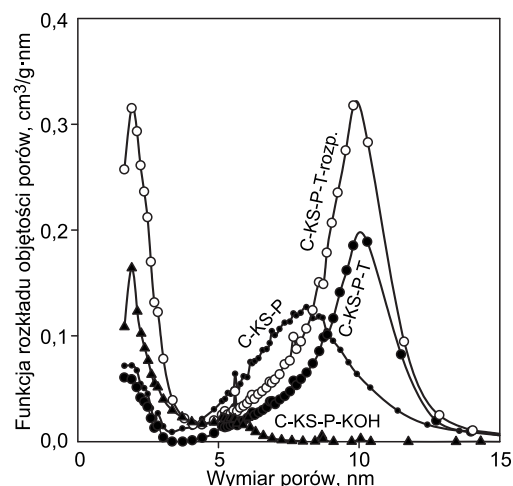
Węgiel	S_{BET} m ² /g	V_t cm ³ /g	V_{mi} cm ³ /g	V_{me} cm ³ /g	S_{ext} m ² /g	w_{mi} nm	w_{me} nm	Mezoporowatość %
C-KS-P	736	0,78	0,14	0,64	1,8	1,92	8,12	82
C-KS-P-T	536	0,74	0,10	0,64	2,9	1,91	10,3	86
C-KS-P-T-rozp.	1300	1,37	0,32	1,05	4,8	1,92	9,80	77
C-KS-P-KOH	2049	1,09	0,76	0,33	1,8	1,92	–	30
C-KC-P	678	0,51	0,11	0,40	0,6	1,93	6,13	78
C-KC-P-T	568	0,61	0,07	0,54	0,6	1,91	8,36	89
C-KC-P-T-rozp.	1036	0,88	0,21	0,67	3,4	1,92	7,92	76
C-KC-P-KOH	1117	0,55	0,45	0,10	0,1	1,92	5,59	18

S_{BET} – powierzchnia właściwa BET, V_t – całkowita objętość porów wyznaczona z jednego punktu na izotermie adsorpcji, 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 odpowiadający maksimum funkcji rozkładu objętości porów, w obszarze mikroporowatości, wyznaczonej metodą KJS, w_{me} – wymiar mezoporów odpowiadający maksimum funkcji rozkładu objętości porów, w obszarze mezoporowatości, wyznaczonej metodą KJS, Mezoporowatość – procentowy udział objętości mezoporów w całkowitej objętości porów

otrzymanych węgli. Pełnym potwierdzeniem wyników są także funkcje rozkładu objętości porów przedstawione na rysunkach 4 i 5. Każda z prezentowanych krzywych w przypadku węgla C-KS-P, C-KS-P-T i C-KS-P-T-rozp. oraz C-KC-P, C-KC-P-T i C-KC-P-T-rozp. zawierała dwa maksima. Jedno odpowiadało mikroporom, a drugie mezoporom z tym, że wysokość odpowiedniego pików i jego dyspersja były różne w przypadku różnych węgli i wskazywały na udział danych porów w całkowitej porowatości. Tak więc węgle C-KS-P i C-KC-P charakteryzowały się stosunkowo wysokim pikiem w obszarze mezoporowatości, natomiast niskim w obszarze mikroporowatości.

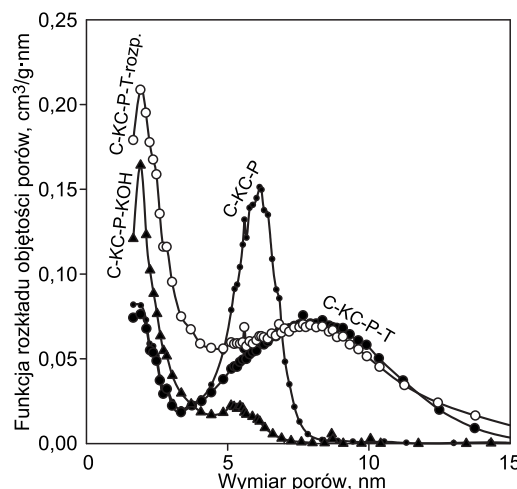
Dodatek TEOS i obecność krzemionki w materiałach kompozytowych węgiel–krzemionka (C-KS-P-T i C-KC-P-T) spowodowały zmianę wysokości pików odpowiadającego mezoporom i przesunięcie położenia maksimum tego pików w kierunku większych wymiarów mezoporów, natomiast w przypadku mikroporów wysokość pików zmieniła się nieznacznie. Nie zmieniło się również położenie maksimum pików. Dokładne wartości dotyczące wymiarów mikroporów (w_{mi}) i mezoporów (w_{me}) przedstawiono w tabeli 1. Istotnie natomiast zmienił się przebieg funkcji rozkładu objętości porów po wytrawieniu krzemionki, szczególnie w przypadku węgla C-KS-P-T-rozp. – nastąpił istotny wzrost zarówno mikro-, jak i mezoporowatości. Świadczące o tym pikki wyraźnie dominowały w przedziale zarówno mikro-, jak i mezoporowatości. W przypadku węgla C-KC-P-T-rozp. ta dominacja, związana z wysokością pików, dotyczyła tylko mikroporowatości.

Istotne z punktu widzenia realizacji celów pracy były odpowiedzi na dwa pytania – jak dużą ilość amorficznej krzemionki udało się wprowadzić do kompozytów węgiel-krzemionkowych (C-KS-P-T i C-KC-P-T) oraz ile tej krzemionki pozostało po jej wytrawieniu za pomocą roztworu NaOH w węglach C-KS-P-T-rozp. i C-KC-P-T-rozp.? Odpowiedzi uzyskano wykonując badania termogravimetryczne tych węgli w atmosferze powietrza w przedziale temperatur od 30 °C do 800 °C. Wyniki pomiarów w przypadku węgla C-KS-P-T i C-KS-P-T-rozp. przedstawiono na rysunku 6, a węgli C-KC-P-T i C-KC-P-T-rozp. – na rysunku 7. W górnej części tych rysunków przedstawiono krzywe TG – zmiany masy węgla w funkcji temperatury, natomiast w dolnej części krzywe DTG – pochodnej zmiany masy węgla w funkcji temperatury.



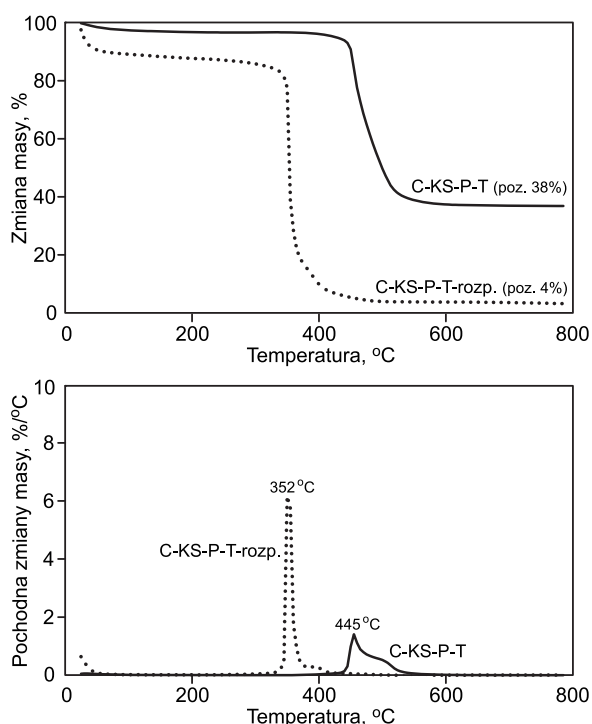
Rys. 4. Funkcje rozkładu objętości porów w węglach otrzymanych w obecności kwasu solnego przy użyciu żywicy fenolowej i TEOS lub aktywowanych za pomocą KOH

Fig. 4. Pore size distribution functions for carbon samples prepared using phenolic resin and TEOS in the presence of HCl or subjected to KOH activation



Rys. 5. Funkcje rozkładu objętości porów w węglach otrzymanych w obecności kwasu cytrynowego przy użyciu żywicy fenolowej i TEOS lub aktywowanych za pomocą KOH

Fig. 5. Pore size distribution functions for carbon samples prepared using phenolic resin and TEOS in the presence of citric acid or subjected to KOH activation



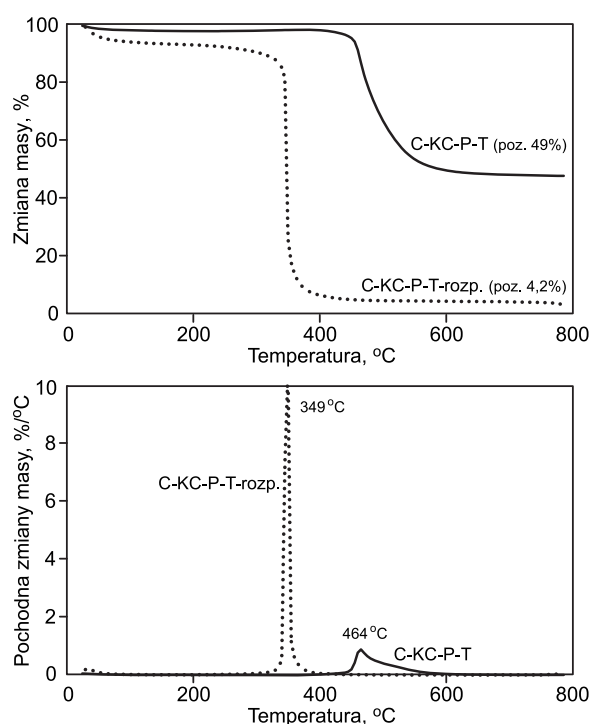
Rys. 6. Krzywe TG i DTG (w powietrzu) kompozytu węglowo-krzemionkowego i odpowiadającego mu węgla otrzymanego przy użyciu kwasu solnego

Fig. 6. TG and DTG curves recorded in air for the carbon-silica composite and the corresponding carbon prepared in the presence of hydrochloric acid

Na podstawie badań termogravimetrycznych stwierdzono, że ilość krzemionki wprowadzonej do węgla C-KS-P-T wynosiła 38% wag., natomiast w przypadku węgla C-KC-P-T – 49% wag. Po wytrawieniu krzemionki i otrzymaniu węgla oznaczonych symbolami C-KS-P-T-rozp. i C-KC-P-T-rozp. ilość pozostałej krzemionki była mniej więcej równa w obu węglach i wynosiła ok. 4% wag. Tak więc niewielka ilość krzemionki pozostała w węglu. Być może była to krzemionka niedostępna NaOH, za pomocą którego wytrawiano SiO_2 . Krzywe DTG pozwoliły na oszacowanie trwałości badanych kompozytów węglowo-krzemionkowych i węgla po rozтворzeniu krzemionki. Okazało się, że kompozyty węglowo-krzemionkowe (C-KS-P-T i C-KC-P-T) utleniane tlenem z powietrza były trwalsze od węgla po wytrawieniu krzemionki (C-KS-P-T-rozp. i C-KC-P-T-rozp.). W przypadku tych pierwszych materiałów maksimum szybkości ich utleniania było położone w przedziale temperatur ok. 450–460 °C, natomiast tych drugich – ok. 350 °C. Obecność krzemionki utrudniała więc proces utleniania węgla w kompozytach węglowo-krzemionkowych tlenem z powietrza.

Mikroporowate węgle otrzymane z żywicy fenolowej i aktywowane KOH

Węgły otrzymane według ścieżki B (rys. 1), tj. C-KS-P-KOH i C-KC-P-KOH, miały odmienne właściwości strukturalne od węgla opisanych wcześniej. Przebieg doświadczalnych izoterm adsorpcji azotu pokazanych na węglach C-KS-P-KOH i C-KC-P-KOH (odpowiednio na rysunkach 2 i 3) wskazuje, że były to węgle mikroporowate z bardzo dużym udziałem mikroporowatości, zaś wartości mezoporowatości w przypadku obu tych węgla zostały zmniejszone odpowiednio do 30% i 18% (tab. 1). Oznacza to, że proces rozwijania mikroporowatości w uporządkowanych

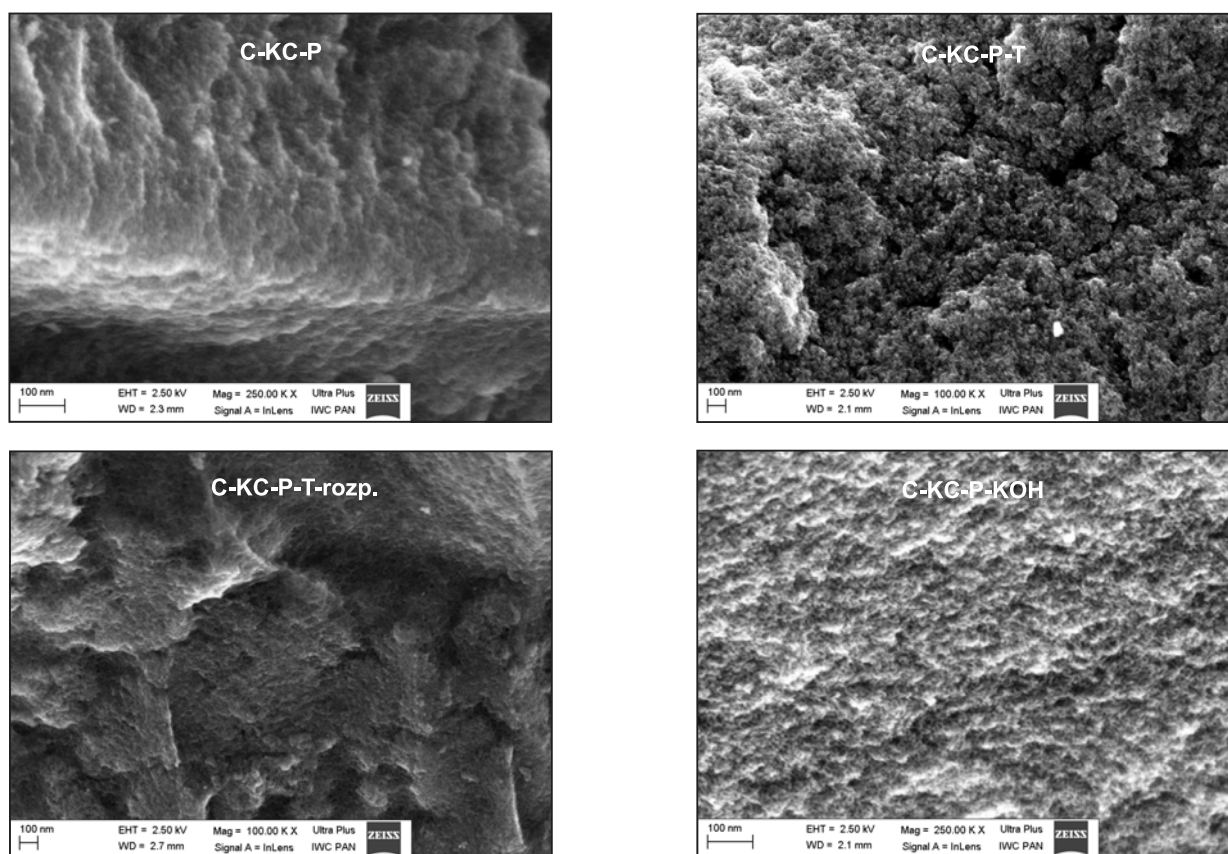


Rys. 7. Krzywe TG i DTG (w powietrzu) kompozytu węglowo-krzemionkowego i odpowiadającego mu węgla otrzymanego przy użyciu kwasu cytrynowego

Fig. 7. TG and DTG curves (air) for the carbon-silica composite and the corresponding carbon prepared in the presence of citric acid

mezoporowatych węglach za pomocą aktywacji chemicznej przy użyciu KOH w znaczącym stopniu zniszczył tę mezoporowatość kosztem rozwijania mikroporowatości. Wartości parametrów charakteryzujących strukturę porowatą tych węgla były bardzo duże – powierzchnia właściwa (S_{BET}) węgla C-KS-P-KOH wynosiła 2049 m^2/g , a całkowita objętość porów (V_t) 1,09 cm^3/g . Parametry te w przypadku węgla C-KC-P-KOH wynosiły odpowiednio 1117 m^2/g i 0,55 cm^3/g . Funkcje rozkładu objętości porów (rys. 4 i 5) całkowicie potwierdziły wnioski wyciągnięte na podstawie izoterm adsorpcji. W przypadku obu węgla otrzymanych w wyniku zastosowania procesu aktywacji przy użyciu KOH: C-KS-P-KOH i C-KC-P-KOH zaobserwowano istotne zwiększenie piku odpowiadającego mikroporowatości i bardzo znaczące zmniejszenie piku odpowiadającego mezoporowatości. Świadczyło to niewątpliwie o rozwinięciu mikroporowatości węgla w wyniku aktywacji za pomocą KOH oraz o zniszczeniu mezoporowatości. Struktura mezoporowatych węgla otrzymanych w wyniku karbonizacji w temperaturze 600 °C nie była dostatecznie odporna chemicznie na działanie agresywnego aktywatora, jakim był KOH w temperaturze aktywacji 700 °C. Objętość mikroporów (V_{mi}) węgla C-KS-P-KOH (w porównaniu z węglem C-KS-P) wzrosła z 0,14 cm^3/g do 0,76 cm^3/g , a węgla C-KC-P-KOH (w porównaniu z węglem C-KC-P) z 0,11 cm^3/g do 0,45 cm^3/g , natomiast objętość mezoporów (V_{me}) odpowiednich węgla zmalała z 0,64 cm^3/g do 0,33 cm^3/g oraz z 0,40 cm^3/g do 0,10 cm^3/g .

Na rysunku 8 przedstawiono zdjęcia serii badanych węgla otrzymanych przy użyciu kwasu cytrynowego, uzyskane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego. Na podstawie tych zdjęć można stwierdzić, że mezoporowaty węgiel C-KC-P miał strukturę warstwową, kompozyt węglowo-krzemionkowy C-KC-P-T charakteryzował się



Rys. 8. Zdjęcia mezoporowatego węgla C-KC-P, kompozytu węglowo-krzemionkowego C-KC-P-T, mikro-mezoporowatego węgla C-KC-P-T-rozp. oraz mikroporowatego węgla C-KC-P-KOH (SEM)

Fig. 8. SEM images of mesoporous carbon C-KC-P, carbon-silica composite C-KC-P-T, micro-mesoporous carbon C-KC-P-T-rozp. and microporous carbon C-KC-P-KOH

bardzo nieregularną strukturą, a węgiel po rozpuszczeniu krzemionki C-KC-P-T-rozp. miał strukturę bardziej regularną. Wydaje się, że najbardziej gładką była powierzchnia węgla aktywowanego za pomocą wodorotlenku potasu – C-KC-P-KOH. Na wszystkich zdjęciach wykonanych z rozdzielczością 100 nm dostrzec można mezopory, chociaż przy tej rozdzielczości trudno dopatrzeć się ich uporządkowania.

Podsumowanie

Do syntezy mezoporowatych węgli zastosowano metodę miękkiego odwzorowania w obecności kwasu solnego lub kwasu cytrynowego, wykorzystując rezorcynol i formaldehyd jako prekursory węglowe oraz trójblokowy kopolimer Pluronic F127 jako miękką matrycę. Zasadniczym celem pracy było rozwijanie mikroporowatości tych mezoporowatych węgli, co może rozszerzyć ich potencjalne zastosowania – głównie adsorpcyjne. Jedną metodą było dodawanie TEOS i w końcowym etapie wytrawianie powstałej krzemionki, natomiast drugą metodą rozwijania mikroporowatości była aktywacja chemiczna mezoporowatego węgla za pomocą KOH. Wydaje się, że lepsze rezultaty otrzymano w metodzie polegającej na wytrawianiu krzemionki, głównie dlatego, że metoda ta nie powodowała niszczenia struktury mezoporowatej, a nawet wręcz przeciwnie w trakcie syntezy tych materiałów (C-KS-P-T-rozp. i C-KC-P-T-rozp.) nie dość, że znacząco rozwijała się mikroporowatość, to dodatkowo zaobserwowano wzrost objętości mezoporów. Ogólne parametry tych węgli też były bardzo dobre – odpowiednio wartości powierzchni właściwej

(S_{BET}) były równe $1300 \text{ m}^2/\text{g}$ i $1036 \text{ m}^2/\text{g}$, a wartości całkowitej objętości porów (V_t) – $1,37 \text{ cm}^3/\text{g}$ i $0,88 \text{ cm}^3/\text{g}$. W przypadku aktywacji węgla za pomocą KOH w temperaturze $700 \text{ }^\circ\text{C}$ (K-KS-P-KOH i C-KC-P-KOH) otrzymano co prawda bardzo duże wartości powierzchni właściwej (odpowiednio $2049 \text{ m}^2/\text{g}$ i $1117 \text{ m}^2/\text{g}$) oraz całkowitej objętości porów (odpowiednio $1,09 \text{ cm}^3/\text{g}$ i $0,55 \text{ cm}^3/\text{g}$), lecz niestety zniszczeniu uległa struktura mezoporowata. Objętość mezoporów (V_{me}) zmniejszyła się odpowiednio dwu- i czterokrotnie w stosunku do węgli wyjściowych (C-KS-P i C-KC-P). Ponieważ tak otrzymane mikro-mezoporowate węgle mają bardzo dobrze rozwiniętą strukturę porowatą, to mogą być z powodzeniem wykorzystywane w procesach adsorpcyjnego oczyszczania wody i powietrza.

Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki, przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2012/05/N/ST5/00246.

LITERATURA

1. S. INAGAKI, K. OIKAWA, Y. KUBOTA: Effect of carbon source on the textural and electrochemical properties of novel cage-type mesoporous carbon as a replica of KIT-5 mesoporous silica. *Chemistry Letters* 2009, Vol. 38, pp. 918–919.
2. R. RYOO, S.H. JOO, S. JUN: Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation. *The Journal of Physical Chemistry B* 1999, Vol. 103, pp. 7745–7746.
3. S. JUN, S.H. JOO, R. RYOO, M. KRUK, M. JARONIEC, Z. LIU, T. OSHUNA, O. TERASAKI: Synthesis of new, nanoporous carbon with hexagonally ordered mesostructure. *Journal of the American Chemical Society* 2000, Vol. 122, pp. 10712–10713.

4. J. LEE, S. YOON, T. HYEON, S.M. OH, K.B. KIM: Synthesis of a new mesoporous carbon and its application to electrochemical double-layer capacitors. *Chemical Communications* 1999, pp. 2177–2178.
5. T. KYOTANI: Control of porous structure in carbon. *Carbon* 2000, Vol. 38, pp. 269–286.
6. J. LEE, J. KIM, T. HYEON: Recent progress in the synthesis of porous carbon materials. *Advanced Materials* 2006, Vol. 18, pp. 2073–2094.
7. 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. *Angewandte Chemie International Edition* 2004, Vol. 43, pp. 5785–5789.
8. 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 Ia3d bicontinuous cubic structure. *Journal of the American Chemical Society* 2005, Vol. 127, pp. 13508–13509.
9. S. TANAKA, N. NISHIYAMA, Y. EGASHIRA, K. UEYAMA: Synthesis of ordered mesoporous carbons with channel structure from an organic-organic nanocomposite. *Chemical Communications* 2005, pp. 2125–2127.
10. J. JIN, N. NISHIYAMA, Y. EGASHIRA, K. UEYAMA: Pore structure and pore size controls of ordered mesoporous carbons prepared from resorcinol/formaldehyde/triblock polymers. *Microporous and Mesoporous Materials* 2009, Vol. 118, pp. 218–223.
11. J. GÓRKA, A. ZAWIŚLAK, J. CHOMA, M. JARONIEC: KOH activation of mesoporous carbons obtained by soft-templating. *Carbon* 2008, Vol. 46, pp. 1159–1161.
12. J. CHOMA, K. JEDYNAK, D. JAMIOŁA, M. JARONIEC: Wpływ temperatury karbonizacji na adsorpcyjne i strukturalne właściwości mezoporowatych węgla otrzymanych metodą miękkiego odzorowania. *Ochrona Środowiska* 2012, vol. 34, nr 2, ss. 3–8.
13. J. GÓRKA, A. ZAWIŚLAK, J. CHOMA, M. JARONIEC: Adsorption and standard properties of soft-templated mesoporous carbons obtained by carbonization at different temperatures and KOH activation. *Applied Surface Science* 2010, Vol. 256, pp. 5187–5190.
14. M. KUBOTA, A. HATA, H. MATSUDA: Preparation of activated carbon from phenolic resin by KOH chemical activation under microwave heating. *Carbon* 2009, Vol. 47, pp. 2805–2811.
15. J. JIN, S. TANAKA, Y. EGASHIRA, N. NISHIYAMA: KOH activation of ordered mesoporous carbons prepared by a soft-templating method and their enhanced electrochemical properties. *Carbon* 2010, Vol. 48, pp. 1985–1989.
16. K. XIA, Q. GAO, J. JIANG, J. HU: Hierarchical porous carbons with controlled micropores and mesopores for supercapacitor-electrode materials. *Carbon* 2008, Vol. 46, pp. 1718–1726.
17. K. XIA, Q. GAO, C. WU, S. SONG, M. RUAN: Activation, characterization and hydrogen storage properties of the mesoporous carbon CMK-3. *Carbon* 2007, Vol. 45, pp. 1989–1996.
18. M. CHOI, R. RYOO: Mesoporous carbons with KOH activated framework and their hydrogen adsorption. *Journal of Materials Chemistry* 2007, Vol. 17, pp. 4204–4209.
19. M. JARONIEC, J. GÓRKA, J. CHOMA, A. ZAWIŚLAK: Synthesis and properties of mesoporous carbons with high loadings of inorganic species. *Carbon* 2009, Vol. 47, No. 4, pp. 15–22.
20. J. GÓRKA, M. JARONIEC: Tailoring adsorption and framework properties of mesoporous polymeric composites and carbons by addition of organosilanes during soft-templating synthesis. *The Journal of Physical Chemistry C* 2010, Vol. 114, pp. 6298–6303.
21. X. WANG, C.D. LIANG, S. DAI: Facile synthesis of ordered mesoporous carbons with highly thermal stability by self-assembly of resorcinol-formaldehyde and block copolymers under highly acidic conditions. *Langmuir* 2008, Vol. 24, pp. 7500–7505.
22. M. JARONIEC, J. CHOMA: Characterization of activated carbons by distribution function of adsorption potential and micropore dimension. *Materials Chemistry and Physics* 1987, Vol. 18, pp. 103–117.
23. 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.
24. S.J. GREGG, K.S.W. SING: Adsorption, Surface Area and Porosity, 2nd Ed. Academic Press, New York 1982.
25. 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.
26. 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.
27. 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.
28. 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., Jedynek, K., Fahrenholz, W., Ludwinowicz, J., Jaroniec, M. Development of Microporosity in Mesoporous Carbons. *Ochrona Środowiska* 2013, Vol. 35, No. 1, pp. 3–10.

Abstract: Mesoporous carbons were obtained in the presence of hydrochloric and citric acids *via* soft-templating method. Resorcinol and formaldehyde were used as carbon precursors and triblock copolymer Pluronic F127 as a soft template. Tetraethyl orthosilicate was introduced to the system in order to develop microporosity and sodium hydroxide at the final stage to etch the silica. After silica dissolution the expected increase in microporosity was observed; interestingly, the mesoporosity was also improved. Post-synthesis activation with KOH at 700 °C was proposed as an alternative approach to develop additional microporosity.

The treatment resulted in the increased microporosity; however, the mesoporosity significantly decreased (2 to 4 fold) in comparison to the initial values. Both methods were effective and led to the formation of additional microporosity. For instance, the sample obtained with addition of TEOS exhibited the BET specific surface area of 1300 m²/g and total pore volume of about 1.4 cm³/g. The post-synthesis activation resulted in the specific surface area over 2000 m²/g and total pore volume exceeding 1 cm³/g. Carbon materials obtained with both methods showed good adsorption properties, therefore, they are suitable for environmental applications such as water treatment and air purification.

Keywords: Nitrogen adsorption, micro-mesoporous carbons, soft-templating, TEOS, KOH activation, TG study, SEM images.