

Katarzyna Jedynak, Jan Zdenkowski, Aleksandra Świącicka, Jerzy Choma

## Zastosowanie inwersyjnej chromatografii gazowej do charakterystyki właściwości adsorpcyjnych uporządkowanych węgli mezoporowatych

Uporządkowane węgle mezoporowate w ostatniej dekadzie cieszą się bardzo dużym zainteresowaniem badaczy ze względu na ich różnorodne zastosowania w adsorpcji, katalizie, przechowywaniu gazów, separacji oraz elektrochemii. Wciąż najważniejszą rolę odgrywają one jednak w adsorpcji, gdyż są wykorzystywane do oczyszczania powietrza, wody i gazów przemysłowych, do odzyskiwania rozpuszczalników oraz rozdzielania mieszanin gazowych i ciekłych [1–3]. Kiedy w 1999 r. [4] po raz pierwszy otrzymano uporządkowane węgle mezoporowate, między innymi CMK-1 czy CMK-3, zapoczątkowano intensywne badania związane z tą grupą nowych materiałów o regularnej strukturze, termicznej stabilności, chemicznej trwałości oraz bardzo dobrych właściwościach adsorpcyjnych [5–9]. Nieco później w literaturze pojawiły się informacje dotyczące mezoporowatych kompozytowych materiałów węglowych z nanocząstkami metali i tlenków metali [10, 11]. Mezoporowate kompozyty węglowo-metaliczne przyciągają szczególną uwagę z powodu ich wyjątkowych właściwości związanych z wymiarami porów (od 2 nm do 50 nm) oraz obecnością w ich strukturze metali lub ich tlenków o nanometrycznych wymiarach cząstek [12].

Inwersyjna chromatografia gazowa (IGC) jest w od wielu lat stosowana do badania właściwości materiałów porowatych. W technice tej kolumnę chromatograficzną napełnia się materiałem porowatym będącym obiektem badań i wykorzystując adsorbenty (o różnej budowie cząsteczkowej) przepływające przez tę warstwę bada się właściwości powierzchniowe i strukturalne adsorbentu [13]. Z punktu widzenia niniejszej pracy istotne są doniesienia literaturowe na temat wykorzystania inwersyjnej chromatografii gazowej do badania właściwości adsorpcyjnych mezoporowatych materiałów węglowych.

Autorzy pracy [14] badali właściwości adsorpcyjne trzech węgli aktywnych – WS-4 (USA) oraz NP-5 i R (Hajnówka) za pomocą inwersyjnej chromatografii gazowej. Wyznaczono entalpie i entropie adsorpcji benzenu, cykloheksanu, cykloheksenu, 1,3-cykloheksadienu, n-heksanu, n-heptanu i n-pentanu na tych węglach. Entalpia adsorpcji ( $\Delta H_{\text{ads}}$ ) n-alkanów wzrastała wraz ze wzrostem liczby atomów węgla, przy czym średni wzrost na jedną grupę  $\text{CH}_2$

wynosił około 20 kJ/mol w przypadku węgla WS-4 i około 12 kJ/mol w przypadku węgla R i NP-5. Wartości  $\Delta H_{\text{ads}}$  adsorbatów cyklicznych były mniejsze niż adsorbatów łańcuchowych z taką samą liczbą atomów węgla w cząsteczce. Entalpie adsorpcji cykloheksanu i 1,3-cykloheksadienu były podobne i węgle pod względem tych wartości układały się w kolejności  $\text{R} > \text{WS-4} > \text{NP-5}$ . Ta sama kolejność charakteryzowała węgle w wypadku adsorpcji benzenu, lecz wartości  $\Delta H_{\text{ads}}$  były mniejsze.

W pracy [15] badano za pomocą techniki IGC adsorpcję aldehydu octowego na trzech węglach aktywnych (BAX, BPL, MPV), które utleniono kwasem azotowym w celu wprowadzenia tlenowych grup funkcyjnych. Wykazano, że ciepła adsorpcji różniły się w zależności od struktury porowatej i chemicznej budowy powierzchni materiałów węglowych. W przypadku adsorbentów o bardzo małych porach i grupach tlenowych umieszczonych w matrycy węglowej interakcje aldehydu octowego były najsilniejsze. Wynikało to z udziału wiązania wodorowego w dyspersyjnych oddziaływaniach grupy kwasowej adsorbentu z utlenianymi ściankami porowatego węgla. Utlenianie powierzchni węgla powodowało więc wzrost ilości zaadsorbowanego aldehydu octowego.

Z kolei w pracy [16] za pomocą IGC wyznaczono wielkości termodynamiczne (entalpię adsorpcji  $\Delta H_{\text{ads}}$  oraz energię swobodną adsorpcji  $\Delta G_{\text{ads}}$ ) kilku alkanów, węglowodorów cyklicznych, węglowodorów aromatycznych i związków chloropochodnych na węglu GF 40 (Norit, Holandia) aktywowanym za pomocą kwasu fosforowego. Parametry strukturalne tego węgla aktywnego były następujące: powierzchnia właściwa  $S_{\text{BET}} = 1340 \text{ m}^2/\text{g}$ , objętość mezoporów  $V_{\text{me}} = 0,294 \text{ cm}^3/\text{g}$  oraz objętość mikroporów  $V_{\text{mi}} = 0,174 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Stosowano następujące adsorbenty: pentan, heksan, heptan, oktan, cykloheksan, cykloheptan, benzen, chloroform, trichloroetylen, tetrachloroetylen. Entalpia adsorpcji wszystkich n-alkanów wzrastała wraz ze wzrostem liczby atomów węgla w cząsteczce węglowodoru. Benzen wykazywał bardziej ujemne  $\Delta H_{\text{ads}}$  niż węglowodory cykliczne i alifatyczne o tej samej liczbie atomów węgla, tzn. heksan i cykloheksan. Znaczne wartości  $\Delta H_{\text{ads}}$  wskazywały na silne oddziaływania adsorbat-adsorbent. W wypadku związków chloropochodnych entalpia adsorpcji wzrastała wraz z wielkością cząsteczek następująco: chloroform < trichloroetylen < tetrachloroetylen. Energia swobodna adsorpcji ( $\Delta G_{\text{ads}}$ ) n-alkanów zwiększała się wraz z liczbą atomów węgla w cząsteczce. Energia swobodna adsorpcji danego adsorbentu była sumą energii adsorpcji oddziaływań dyspersyjnych i specyficznych.

Dr K. Jedynak, dr J. Zdenkowski, mgr A. Świącicka: Uniwersytet Jana Kochanowskiego, Wydział Matematyczno-Przyrodniczy, Zakład Chemii Fizycznej, ul. Świętokrzyska 15G, 25-406 Kielce  
[kjedynak@ujk.edu.pl](mailto:kjedynak@ujk.edu.pl), [jan.zdenkowski@ujk.edu.pl](mailto:jan.zdenkowski@ujk.edu.pl)  
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](mailto:jchoma@wat.edu.pl)

Benzen przyjmował bardziej ujemne wartości  $\Delta G_{\text{ads}}$ . W wypadku związków chloropochodnych wartość  $\Delta G_{\text{ads}}$  wzrastała wraz z wielkością cząsteczki w szeregu: chloroform < trichloroetylen < tetrachloroetylen.

Autorzy pracy [17] badali za pomocą IGC właściwości adsorpcyjne dwóch węgla – GF-40 (Norit) aktywowanego kwasem fosforowym ( $V_{\text{me}}=0,29 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $V_{\text{mi}}=0,17 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) oraz RB1 (Norit) aktywowanego parą wodną ( $V_{\text{me}}=0,16 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $V_{\text{mi}}=0,37 \text{ cm}^3/\text{g}$ ). W celu usunięcia zanieczyszczeń mineralnych badane węgle przemysłowe 0,5M roztworem HCl lub 0,5M roztworem NaOH, co wpłynęło pozytywnie na ich właściwości adsorpcyjne (zwłaszcza w przypadku n-alkanów i związków chloropochodnych). Wykorzystano takie same adsorbenty jak w pracy [16] i wykazano, że entalpia adsorpcji na węglu aktywowanym parą wodną (RB1) była nieco większa niż w wypadku węgla aktywowanego kwasem fosforowym (GF-40). Z kolei w pracy [18] badano adsorpcję formaldehydu na węglach aktywnych wykorzystując metodę IGC. Wykazano, że aldehyd był silnie adsorbowany, a wartości izosterycznego ciepła adsorpcji zawarte były w przedziale od 15 kJ/mol do 33 kJ/mol. Objętości retencji wzrastały wraz ze wzrostem wartości powierzchni właściwej badanych węgli aktywnych.

Autorzy pracy [19] badali za pomocą techniki IGC właściwości adsorpcyjne handlowych nanowłókien węglowych (CNF) oraz nanowłókien utlenianych za pomocą  $\text{HNO}_3$  (CNF-oxi). Porównali także adsorpcję różnych alkanów (łańcuchowych i cyklicznych) oraz związków aromatycznych na badanych adsorbentach. Pojemność adsorpcyjna została wyznaczona z izoterm adsorpcji, a wielkości termodynamiczne (entalpia i entropia adsorpcji oraz swobodna energia powierzchniowa) otrzymano wykorzystując chromatograficzne dane retencyjne. Zaobserwowano, że zdolność i nieodwracalność adsorpcji zmniejszała się w wypadku utlenionych nanowłókien węglowych, co wynikało ze sterycznych ograniczeń adsorpcji. W wypadku adsorpcji związków aromatycznych ograniczenia te były kompensowane przez nukleofilowe interakcje pomiędzy pierścieniem aromatycznym i tlenowymi grupami powierzchniowymi, co prowadziło do podobnych zachowań obu adsorbentów. Brak grup nukleofilowych w związkach zawierających chlor utrudniał ich adsorpcję na aktywnych nanowłókanach.

Adsorpcję różnych alkanów C5–C8 (łańcuchowych i cyklicznych), związków aromatycznych i chlorowęglowodorów na niemikroporowatych węglach – nanorurkach węglowych (CNTs) i nanowłóknach węglowych (CNFs) za pomocą metody IGC badano w pracy [20]. Nanorurki węglowe wykazywały większą zdolność adsorpcyjną niż nanowłókna (entalpie adsorpcji wykazywały taką samą tendencję). Oddziaływania związków cyklicznych (benzenu i cykloheksanu) oraz związków chloru (trichloroetylen, tetrachloroetylen i chloroformu) z powierzchnią węgla miały charakter głównie dyspersyjny. Na nanorurkach węglowych obserwowano większy udział oddziaływań dyspersyjnych niż na nanowłóknach. Autorzy kolejnej pracy [21] wykorzystali technikę IGC do badania adsorpcji tych samych adsorbatów [20] na CNTs, CNFs oraz dodatkowo na graficie o dużej powierzchni właściwej (HSAGs). Grafit HSAGs wykazał największą zdolność do adsorpcji, dalej CNTs i CNFs. Entalpia adsorpcji wykazywała ten sam trend, co oznacza, że energia adsorpcji na CNTs była mniejsza niż energia adsorpcji na graficie HSAGs.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badania właściwości adsorpcyjnych wybranych uporządkowanych węgli mezoporowatych, a także tych samych węgli z cząstkami złota i srebra, za pomocą inwersyjnej chromatografii gazowej z wykorzystaniem n-heksanu, benzenu oraz trichloroetenu.

## Część doświadczalna

Badaniom poddano cztery adsorbenty otrzymane metodą miękkiego odwzorowania:

– C-S-Au: mezoporowaty węgiel z cząstkami złota w ilości 10% wag. Au, otrzymany w obecności kwasu solnego (na etapie syntezy dodawano kwas tertachlorozłotowy  $\text{HAuCl}_4$  30% (wag.) będący prekursorem cząstek złota) [22],

– C-S-Ag: mezoporowaty węgiel z nanocząstkami srebra w ilości 10% (wag.) Ag, otrzymany w obecności kwasu solnego (na etapie syntezy dodawano nanoproszek Ag o wymiarach cząstek ok. 90 nm) [23],

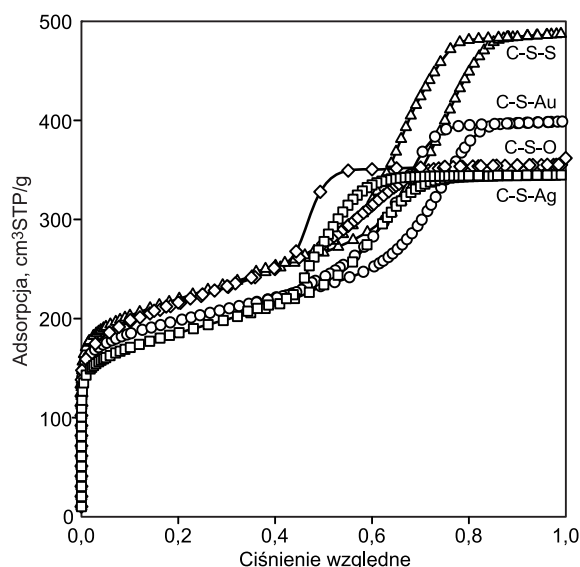
– C-S-S: mezoporowaty węgiel, podczas syntezy którego dodawano kwas solny jako katalizator reakcji polimeryzacji oraz odczynnik ułatwiający tworzenie uporządkowanej miękkiej matrycy [23],

– C-S-O: mezoporowaty węgiel, podczas syntezy którego dodawano kwas octowy jako katalizator polimeryzacji oraz odczynnik ułatwiający tworzenie uporządkowanej miękkiej matrycy [24].

Wykorzystano trzy adsorbenty: n-heksan (Merck, Niemcy, czystość  $\geq 99\%$ ), benzen (Sigma-Aldrich, Niemcy, czystość  $\geq 99,55\%$ ) oraz trichloroeten (ACROS, Niemcy, czystość  $\geq 99\%$ )

## Pomiary

Na rysunku 1 przedstawiono doświadczalne niskotemperaturowe ( $-196^\circ\text{C}$ ) izoterm adsorpcji azotu na badanych mezoporowatych materiałach węglowych. Izoterm te zaczerpnięto z wcześniej opublikowanych prac – w przypadku węgla C-S-Au z pracy [22], C-S-Ag z [23], C-S-S z [23] oraz C-S-O z [24]. Izoterm te wyznaczono za pomocą objętościowego analizatora powierzchni i porowatości



Rys. 1. Izoterm adsorpcji azotu ( $\text{N}_2$ ) na uporządkowanych węglach mezoporowatych wyznaczone w temperaturze  $-196^\circ\text{C}$   
Fig. 1. Nitrogen ( $\text{N}_2$ ) adsorption isotherms measured at  $-196^\circ\text{C}$  for the ordered mesoporous carbons

ASAP 2020 (Micromeritics Instrument Corp., Norcross, USA). Wszystkie badane próbki materiałów węglowych przed pomiarami adsorpcyjnymi odgazowano w temperaturze 200°C w ciągu 2 h pod zmniejszonym ciśnieniem.

Pomiary IGC prowadzone były przy użyciu chromatografu gazowego Shimadzu GC-2010, wyposażonego w detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID). Całkowity strumień objętości gazu nośnego (hel) wynosił 30 cm<sup>3</sup>/min. Adsorbenty przed badaniami chromatograficznymi rozdrobniono oraz przesiano, a zebraną frakcję 0,20÷0,63 mm wygrzewano w ciągu 5 h w temperaturze 100°C. Adsorbenty (w szklanej rurce) umieszczano w dawkowniku. Kwartowa kolumna kapilarna (bez fazy stacjonarnej) pełniła w tym wypadku jedynie funkcję łącznika między dawkownikiem a detektorem. Próbki adsorbatów wprowadzono za pomocą mikrostrzykawki. Za każdym razem wprowadzono próbkę o objętości 1 µl, w której znajdowały się benzen (11,25 µmol), n-heksan (7,60 µmol) oraz trichloroeten (11,00 µmol).

### Obliczenia

Na podstawie niskotemperaturowych izoterm adsorpcji azotu określono wartość powierzchni właściwej ( $S_{BET}$ ) badanych węgli aktywnych metodą Brunauera-Emmetta-Tellera [25]. Powierzchnię tę wyznaczono w przedziale ciśnień względnych od 0,05 do 0,20 z zastosowaniem powierzchni zajmowanej przez pojedynczą cząsteczkę azotu w monowarstwie równej 0,162 nm<sup>2</sup>. Całkowitą objętość porów ( $V_t$ ) węgli aktywnych wyznaczono przekształcając objętość zaadsorbowanego azotu (cm<sup>3</sup> STP/g) przy ciśnieniu względnym  $p/p_0=0,99$  w objętość ciekłego azotu (cm<sup>3</sup>/g) równą objętości porów wypełnionych tą cieczą [26].

Funkcje rozkładu objętości porów badanych węgli aktywnych wyznaczono na podstawie niskotemperaturowych izoterm adsorpcji stosując nieliniową metodę z teorii funkcjonalu gęstości (density functional theory – DFT) dotyczącą niejednorodnych powierzchni, zaproponowaną przez autorów prac [27, 28]. Do obliczeń funkcji rozkładu objętości porów wykorzystano program numeryczny SAIEUS (autor J. Jagiełło).

Na podstawie pomiarów IGC wyznaczono metodą profilu pików [29] doświadczalne izoterm adsorpcji n-heksanu, benzenu i trichloroetenu na węglach C-S-Au, C-S-Ag, C-S-S oraz C-S-O. Piki chromatograficzne dotyczące każdego adsorbentu rejestrowano na komputerze za pomocą programu CHROMAX.

Funkcje rozkładu potencjału adsorpcyjnego analizowanych adsorbatów na badanych adsorbentach wyznaczono na podstawie doświadczalnych izoterm adsorpcji. Aby otrzymać funkcję rozkładu potencjału adsorpcyjnego  $X(A)$  należało przekształcić równowagowe ciśnienie par adsorbentu w odpowiadający mu potencjał adsorpcyjny ( $A$ ) korzystając ze wzoru [30]:

$$A = RT \ln(p_0/p) \quad (1)$$

w którym:

$p$  – ciśnienie równowagowe adsorbentu

$p_0$  – ciśnienie pary nasyconej adsorbentu

$T$  – temperatura bezwzględna,

$R$  – stała gazowa

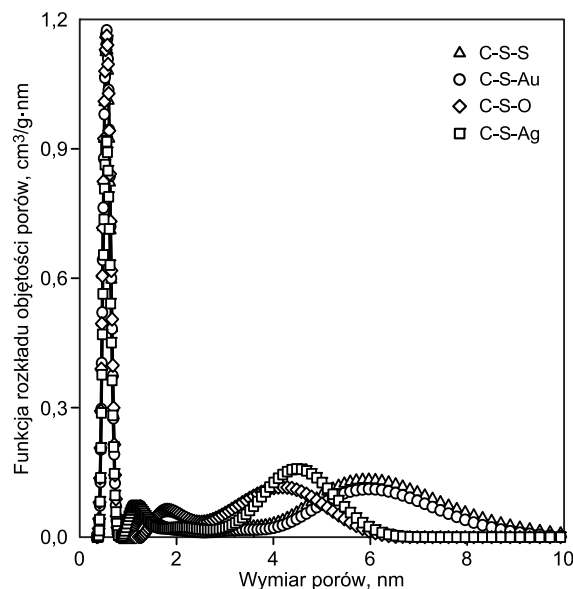
a następnie zróżniczkować ilość zaadsorbowanego adsorbentu ( $a$ ) względem potencjału adsorpcyjnego ( $A$ ) korzystając z zależności [30]:

$$X(A) = -da/dA \quad (2)$$

### Dyskusja wyników

Najważniejszym celem pracy była charakteryzacja właściwości strukturalnych i powierzchniowych uporządkowanych mezoporowatych materiałów węglowych, w tym także zawierających cząstki złota i srebra, za pomocą inwersyjnej chromatografii gazowej (IGC). Według klasyfikacji IUPAC [31], prezentowane na rysunku 1 izoterm można zaliczyć do typu IV z pętlami histerezy typu H4. Jeśli chodzi o maksymalną ilość zaadsorbowanego azotu dla ciśnienia  $p/p_0=0,99$  to badane węgle można było uszeregować w następującej kolejności: C-S-S > C-S-Au > > C-S-O > C-S-Ag. W tabeli 1 przedstawiono wartości parametrów struktury porowatej badanych węgli uzyskane na podstawie niskotemperaturowych izoterm adsorpcji azotu. Badane materiały węglowe charakteryzowały się dużymi wartościami powierzchni właściwej wyznaczonymi metodą DFT ( $S_{DFT}$ ) od 830 m<sup>2</sup>/g (C-S-Ag) do 1020 m<sup>2</sup>/g (C-S-S) oraz wartościami powierzchni właściwej wyznaczonymi metodą BET ( $S_{BET}$ ) od 644 m<sup>2</sup>/g (C-S-Ag) do 769 m<sup>2</sup>/g (C-S-S). Jak widać, za pomocą metody BET uzyskano mniejsze wartości powierzchni właściwej badanych węgli. Badane węgle charakteryzowały się dużymi wartościami całkowitej objętości porów ( $V_t$ ) od 0,53 cm<sup>3</sup>/g (C-S-Ag) do 0,75 cm<sup>3</sup>/g (C-S-S).

Na rysunku 2 pokazano funkcje rozkładu objętości porów badanych węgli wyznaczone na podstawie niskotemperaturowych izoterm adsorpcji azotu metodą DFT. Funkcje te składały się z trzech dobrze wykształconych pików – pierwszy odpowiadał rozkładowi objętości ultramikroporów, drugi rozkładowi mikroporów, a trzeci rozkładowi mezoporów. Funkcje różniczkowego rozkładu objętości porów dobrze ilustrowały rozwój mikro- i mezoporowatości w przypadku porów o wymiarach 0÷10 nm.



Rys. 2. Funkcje rozkładu objętości porów uporządkowanych węgli mezoporowatych obliczone metodą DFT

Fig. 2. Pore size distribution functions for the ordered mesoporous carbons calculated by DFT method

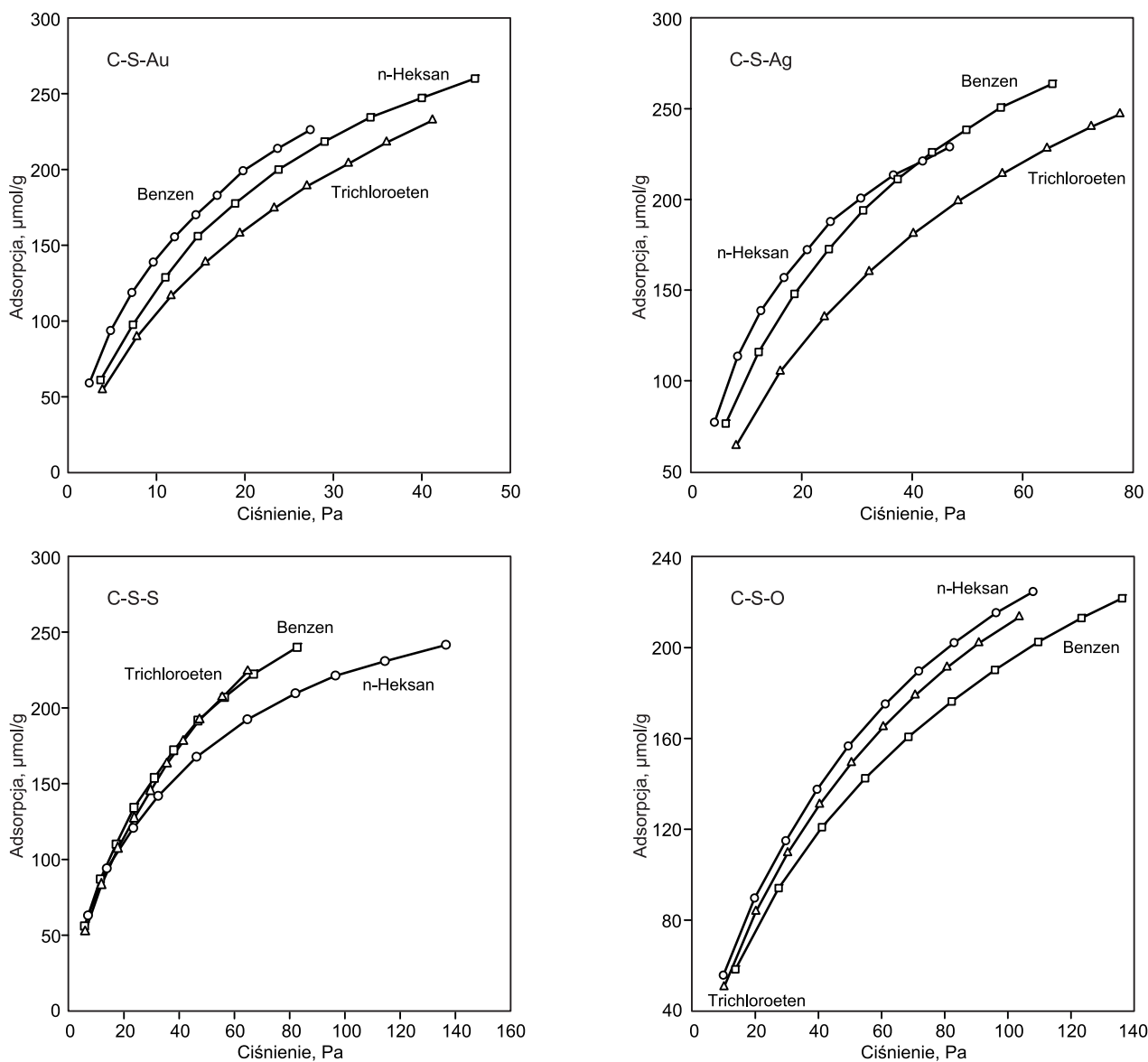
W tabeli 1 przedstawiono także wartości odpowiadające położeniu maksimum pierwszego ( $w_1$ ), drugiego ( $w_2$ ) i trzeciego ( $w_3$ ) pików. Maksima ultramikroporów ( $w_1$ ) były położone około 0,56 nm. Maksima mikroporów ( $w_2$ ) były położone w przedziale od 1,16 nm (C-S-Ag) do 1,81 nm (C-S-O), natomiast maksima mezoporów ( $w_3$ ) w przedziale

Tabela 1. Parametry struktury porowatej uporządkowanych węgla mezoporowatych wyznaczone na podstawie niskotemperaturowej adsorpcji azotu

Table 1. Structural parameters of ordered mesoporous carbon samples calculated on the basis of low-temperature nitrogen adsorption data

Węgiel	$S_{DFT}$ m <sup>2</sup> /g	$S_{BET}$ m <sup>2</sup> /g	$V_t$ cm <sup>3</sup> /g	$V_1$ cm <sup>3</sup> /g	$V_2$ cm <sup>3</sup> /g	$V_3$ cm <sup>3</sup> /g	$w_1$ nm	$w_{r1}$ nm	$w_2$ nm	$w_{r2}$ nm	$w_3$ nm	$w_{r3}$ nm	Mezoporowatość %
C-S-S	1020	769	0,75	0,22	0,26	0,49	0,56	0,89	1,24	1,89	5,97	12,9	65
C-S-Au	940	690	0,62	0,22	0,25	0,37	0,56	0,89	1,33	2,58	5,97	11,1	60
C-S-O	1000	746	0,55	0,23	0,28	0,27	0,56	0,82	1,81	2,47	4,19	6,8	49
C-S-Ag	830	644	0,53	0,17	0,21	0,32	0,55	0,83	1,16	1,81	4,48	7,3	60

$S_{DFT}$  – powierzchnia właściwa obliczona za pomocą metody 2D-NLDFT i programu numerycznego SAIEUS w przypadku węgla ze szczelinowymi porami oraz energetycznie niejednorodną i pofalowaną powierzchnią,  $S_{BET}$  – powierzchnia właściwa obliczona metodą Brunauera-Emmetta-Tellera z wykorzystaniem niskotemperaturowej adsorpcji azotu w przedziale ciśnień względnych 0,05÷0,2 i powierzchni zajmowanej przez cząsteczkę azotu w monowarstwie równej 0,162 nm<sup>2</sup>,  $V_t$  – objętość porów wyznaczona na podstawie pojedynczego punktu na izotermie adsorpcji azotu w wyniku przekształcenia ilości zaadsorbowanego gazowego azotu w ciekły azot przy ciśnieniu względnym równym ok. 0,99 i w temperaturze -196°C;  $V_1$  – objętość ultramikroporów obliczona w wyniku całkowania funkcji rozkładu objętości porów w przedziale od zera do  $w_{r1}$  ( $w_{r1}$  – minimum za pierwszym pikiem),  $V_2$  – objętość mikroporów obliczona w wyniku całkowania funkcji rozkładu objętości porów w przedziale od zera do  $w_{r2}$  ( $w_{r2}$  – koniec drugiego pik),  $V_3$  – objętość mezoporów równa  $V_t - V_2$ ,  $w_1$  – wymiar ultramikroporów odpowiadający maksimum pierwszego pik funkcji rozkładu objętości porów,  $w_2$  – wymiar mikroporów odpowiadający maksimum drugiego pik funkcji rozkładu objętości porów,  $w_3$  – wymiar mezoporów odpowiadający maksimum trzeciego pik funkcji rozkładu objętości porów,  $w_{r3}$  – minimum za trzecim pikiem, mezoporowatość – stosunek  $V_3/V_t$



Rys. 3. Izotermy adsorpcji n-heksanu, benzenu i trichloroetenu na uporządkowanych mezoporowatych węglach w temperaturze 190°C.

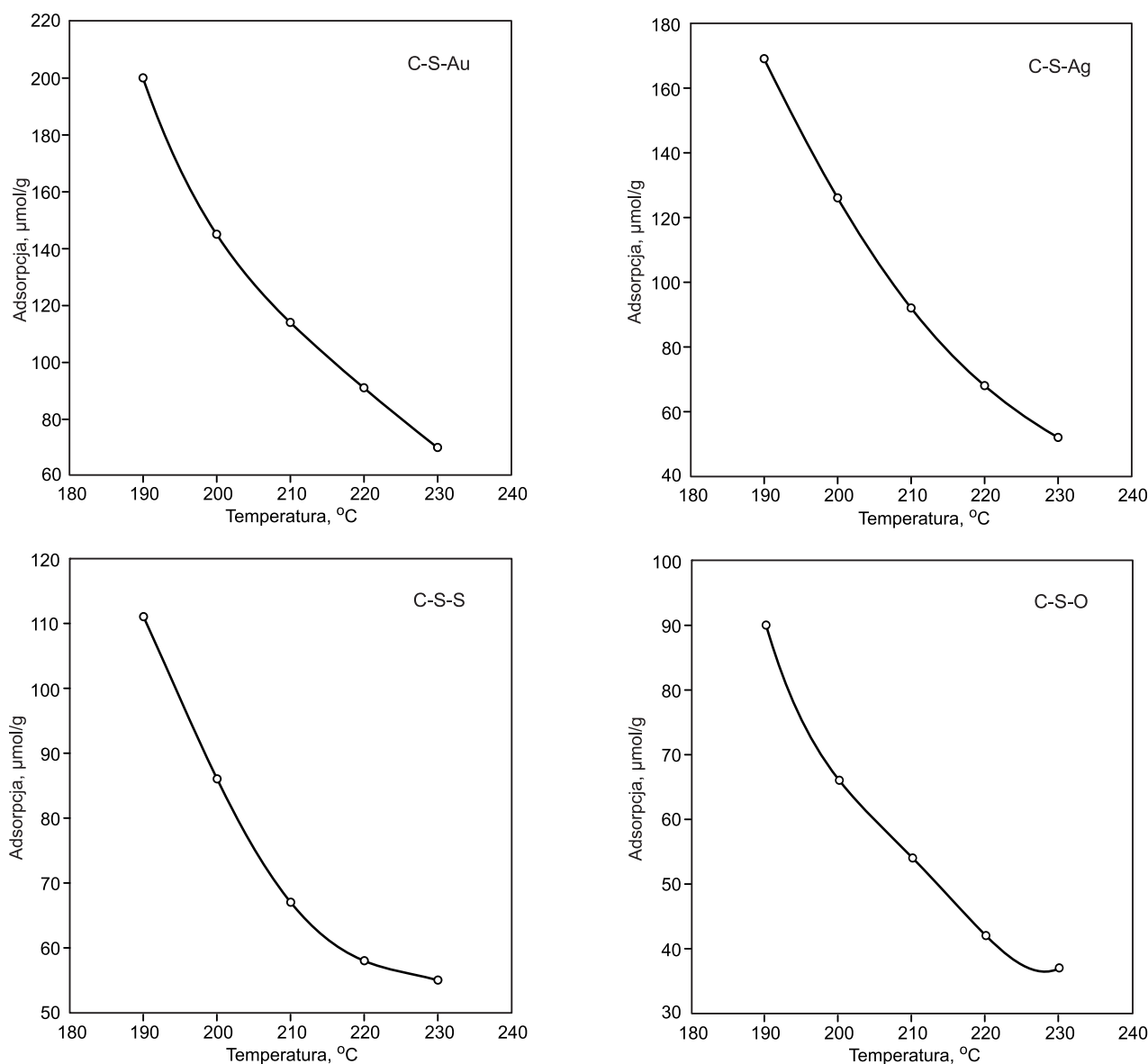
Fig. 3. Adsorption isotherms of n-hexane, benzene and trichloroethene on ordered mesoporous carbons at 190°C

od 4,19 nm (C-S-O) do 5,97 nm (C-S-S i C-S-Au). Analizując zaprezentowane funkcje rozkładu należy podkreślić, że funkcje te mało różniły się w przedziale ultra- i mikroporowatości, natomiast były zróżnicowane w obszarze mezoporowatości. Było to spowodowane zastosowaniem w procesie ich otrzymywania różnych kwasów, a także dodawaniem do dwóch węgli cząstek Au i Ag. Na podstawie funkcji rozkładu objętości porów wyznaczonych metodą DFT określono objętość ultramikroporów ( $V_1$ ) w wypadku wymiaru porów zmieniającego się od zera do  $w_{r1}$  (odpowiadającego wymiarowi minimum za pierwszym pikiem), objętość mikroporów ( $V_2$ ) w przypadku wymiaru mikroporów od zera do  $w_{r2}$  (odpowiadającego wymiarowi porów za drugim pikiem) oraz objętość mezoporów od  $w_{r2}$  do  $w_{r3}$  (odpowiadającego wymiarowi porów za trzecim pikiem). Wymiar ultramikroporów ( $w_{r1}$ ), odpowiadający minimum za pierwszym pikiem, zmieniał się nieznacznie w przedziale od 0,82 nm do 0,89 nm, wymiar mikroporów za drugim pikiem ( $w_{r2}$ ) zmieniał się od 1,81 nm (C-S-Ag) do 2,58 nm (C-S-Au), natomiast wymiar mezoporów za trzecim pikiem zmieniał się w szerokim przedziale od 6,8 nm (C-S-O) do 12,9 nm (C-S-S). Badane węgle można scharakteryzować

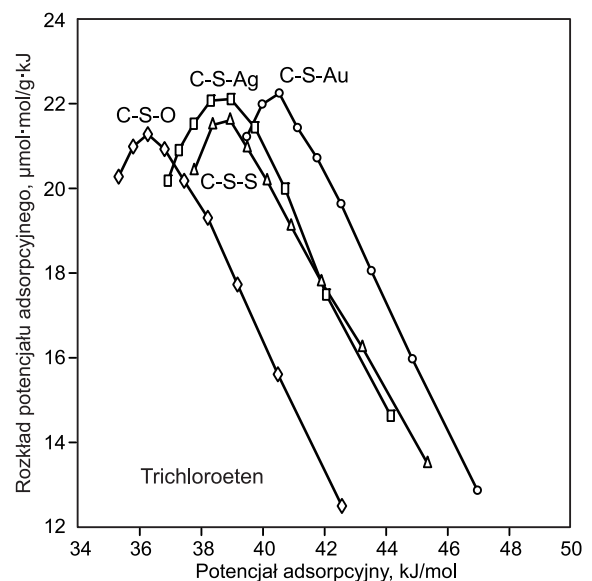
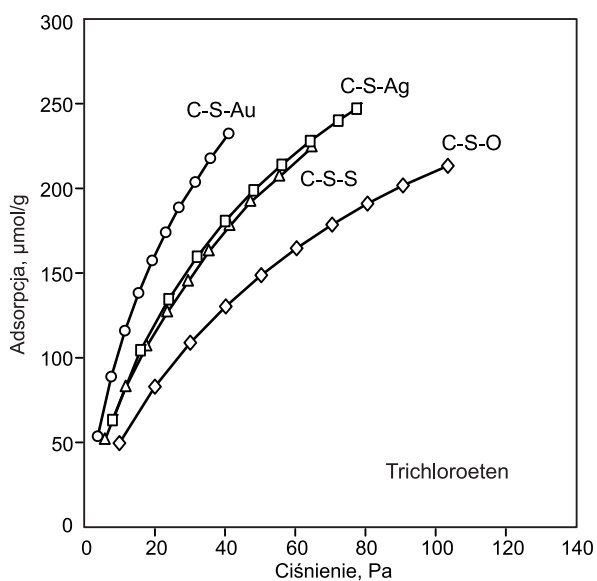
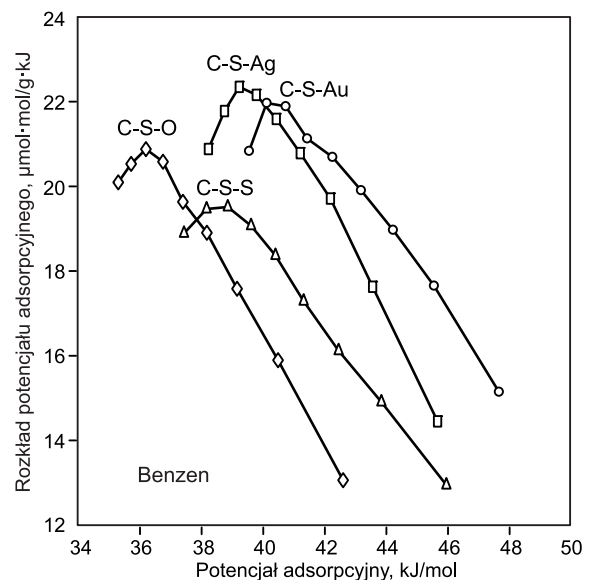
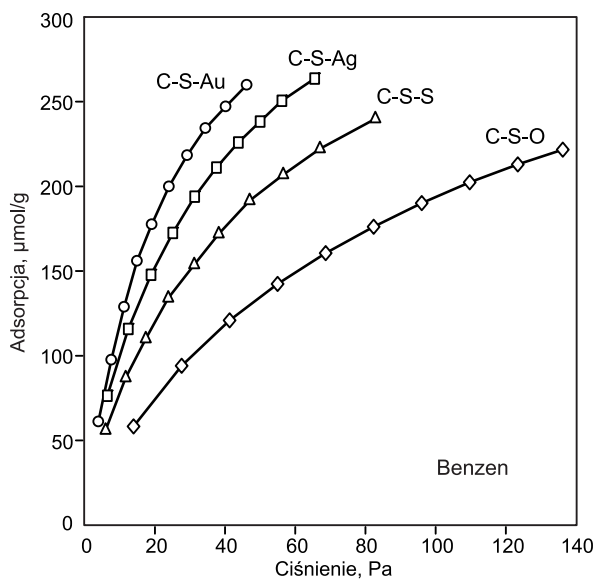
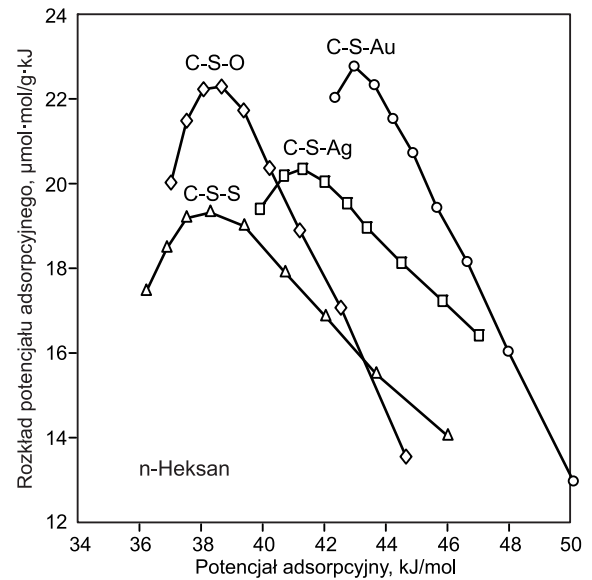
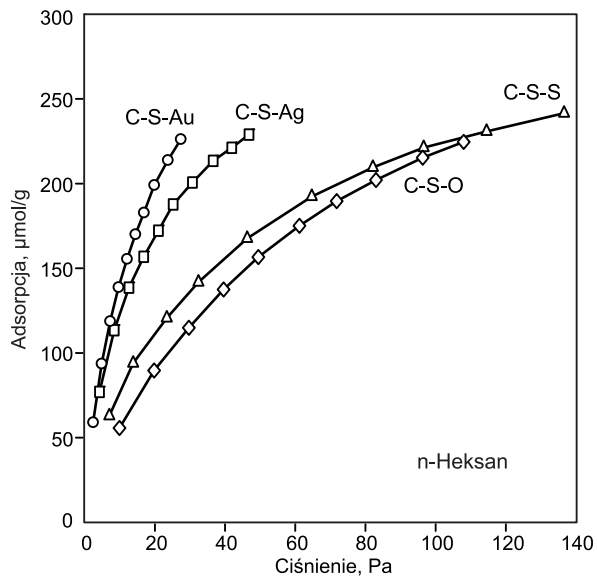
jako mezoporowate, z udziałem mezoporowatości zmieniającej się w przedziale od około 50% do około 65 % (tab. 1).

Na rysunku 3 przedstawiono doświadczalne izotermy adsorpcji n-heksanu, benzenu i trichloroetenu na uporządkowanych węglach mezoporowatych wyznaczone metodą IGC w temperaturze 190°C. Analizując te izotermy należy podkreślić, że na węglach C-S-Au, C-S-Ag i C-S-O najlepiej adsorbował się n-heksan, dalej benzen, a najgorzej trichloroeten. W przypadku węgla C-S-S kolejność ta była nieco zaburzona.

Rysunek 4 przedstawia zależność adsorpcji n-heksanu na badanych adsorbentach od temperatury kolumny. Zgodnie z zazwyczaj obserwowaną zależnością, adsorpcja badanych związków malała wraz ze wzrostem temperatury. Na rysunku 5 w celach porównawczych przedstawiono izotermy adsorpcji n-heksanu, benzenu oraz trichloroetenu – kolejno na każdym z badanych adsorbentów. Analizując te izotermy można zauważyć, że największą adsorpcją n-heksanu, benzenu i trichloroetenu charakteryzowały się mezoporowate węgle uporządkowane z nanocząstkami złota (C-S-Au) i srebra (C-S-Ag). Funkcje rozkładu potencjału adsorpcyjnego trzech zastosowanych adsorbentów na czterech badanych



Rys. 4. Zależność adsorpcji n-heksanu na uporządkowanych węglach mezoporowatych od temperatury kolumny  
Fig. 4. Dependence of n-hexane adsorption on ordered mesoporous carbons on the temperature of the column



Rys. 5. Izotermi adsorpcji n-heksanu, benzenu i trichloroetenu na uporządkowanych węglach mezoporowatych w temperaturze 190°C

Fig. 5. Adsorption isotherms of n-hexane, benzene and trichloroethene on ordered mesoporous carbons at 190°C

Rys. 6. Funkcje rozkładu potencjału adsorpcyjnego n-heksanu, benzenu oraz trichloroetenu na uporządkowanych mezoporowatych węglach w temperaturze 190°C

Fig. 6. Adsorption potential distribution functions of n-hexane, benzene and trichloroethene on ordered mesoporous carbons at 190°C

adsorbentach, wyznaczone na podstawie doświadczalnych izoterm adsorpcji, przedstawiono na rysunku 6.

Analizując przebieg funkcji rozkładu potencjału adsorpcyjnego trzeba podkreślić, że maksima uzyskane w przypadku uporządkowanych węgla mezoporowatych z cząstkami Au oraz Ag odpowiadały największym wartościom potencjału adsorpcyjnego. Takie spostrzeżenie dotyczy każdego z badanych adsorbatów. Jak się wydaje było to wynikiem najsilniejszego oddziaływania cząsteczek adsorbatów z powierzchnią tych węgla. Warto także podkreślić, że cząsteczki n-heksanu najsilniej oddziaływały z powierzchnią wszystkich analizowanych węgla.

## Podsumowanie

Wykorzystując inwersyjną chromatografię gazową (IGC) wyznaczono izoterm adsorpcji n-heksanu, benzenu oraz trichloroetenu na uporządkowanych węglach mezoporowatych (C-S-Au, C-S-Ag, C-S-S oraz C-S-O) w temperaturze 190 °C. Badania te wykazały, że na większości badanych węgla najlepiej adsorbował się n-heksan, następnie benzen, a najsłabiej trichloroeten. Najlepszymi adsorbentami zastosowanych związków były mezoporowate węgle z nanocząstkami złota (C-S-Au) i srebra (C-S-Ag). Jak się wydaje było to wynikiem silniejszego oddziaływania cząsteczek zastosowanych adsorbatów z powierzchnią tych węgla, o czym świadczyło położenie maksimum funkcji rozkładu potencjału adsorpcyjnego n-heksanu, benzenu i trichloroetenu.

*Dr K. Jedynak – pracę sfinansowano ze środków Narodowego Centrum Nauki, przyznanych na podstawie decyzji nr DEC-2012/05/N/ST5/00246 oraz ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego jako grant BS 612 490.*

*Prof. J. Choma – pracę sfinansowano ze środków Narodowego Centrum Nauki, przyznanych na podstawie decyzji nr DEC-2013/09/B/ST5/00076.*

## LITERATURA

- J. CHOMA, M. JARONIEC A. ZAWIŚLAK: Mezoporowate węgle: Synteza i właściwości. *Wiadomości Chemiczne* 2008, vol. 61, nr 5–6, ss. 373–402.
- J. LI, J. GU, H. LI, Y. LIANG, Y. HAO, X. SUN, L. WANG: Synthesis of highly ordered Fe-containing mesoporous carbon materials using soft templating route. *Microporous and Mesoporous Materials* 2010, Vol. 128, pp. 144–149.
- L. STREK, J. GÓRKA, M. JARONIEC: Polymer-templated mesoporous carbons with nickel nanoparticles. *Colloids & Surfaces* 2010, Vol. 362, pp. 20–27.
- 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, No. 37, pp. 7743–7747.
- M. KRUK, M. JARONIEC, T.W. KIM, R. RYOO: Synthesis and characterization of hexagonally ordered carbon nanotubes. *Chemistry of Materials* 2003, Vol. 15, pp. 2815–2823.
- H. YANG, Y. YAN, Y. LIU, F. ZHANG, R. ZHANG, Y. MENG, M. LI, S. XIE, B. TU, D. ZHAO: A simple melt impregnation method to synthesize ordered mesoporous carbon and carbon nanofiber bundles with graphitized structure from pitches. *The Journal of Physical Chemistry B* 2004, Vol. 108, pp. 17320–17328.
- C.H. KIM, D.K. LEE, T.J. PINNAVAIA: Graphitic mesostructured carbon prepared from aromatic precursors. *Langmuir* 2004, Vol. 20, pp. 5157–5159.
- J. LEE, J. KIM, T. HYEON: Recent progress in the synthesis of porous carbon materials. *Advanced Materials* 2006, Vol. 18, pp. 2073–2094.
- H. SONG, L. LI, X. CHE: The synthesis of ordered mesoporous carbons via a template method. *New Carbon Materials* 2006, Vol. 21, pp. 374–383.
- Y.L. CAO, X. CHANG: Synthesis of silver nanoparticles within ordered CMK-3 mesoporous carbon. *Studies in Surface Science and Catalysis* 2005, Vol. 156, pp. 423–426.
- S. ZHU, H. ZHOU, M. HIBINO, I. HONMA, M. ICHIHARA: Synthesis of MnO<sub>2</sub> nanoparticles confined in ordered mesoporous carbon using a sonochemical method. *Advanced Functional Materials* 2005, Vol. 15, pp. 381–386.
- J. SUN, X. BAO: Textural manipulation of mesoporous materials for hosting of metallic nanocatalysts. *Chemistry – A European Journal* 2008, Vol. 14, No. 25, pp. 7478–7488.
- F. THIELMANN: Introduction into the characterization of porous materials by inverse gas chromatography. *Journal of Chromatography A* 2004, Vol. 1037, pp. 115–123.
- H. GRAJEK, Z. WITKIEWICZ, H. JANKOWSKA: Application of Kovats retention indices for investigation of adsorption properties of activated carbons. *Journal of Chromatography A* 1997, Vol. 782, pp. 87–94.
- Y. EL-SAYED, T.J. BANDOSZ: A study of acetaldehyde adsorption on activated carbons. *Journal of Colloid and Interface Science* 2001, Vol. 242, pp. 44–51.
- E. DIAZ, S. ORDONEZ, A. VEGA, J. COCA: Adsorption characterization of different volatile organic compounds over alumina, zeolites and activated carbon using inverse gas chromatography. *Journal of Chromatography A* 2004, Vol. 1049, pp. 139–146.
- E. DIAZ, S. ORDONEZ, A. VEGA, J. COCA: Comparison of adsorption properties of a chemically activated and a steam-activated carbon, using inverse gas chromatography. *Microporous and Mesoporous Materials* 2005, Vol. 82, pp. 173–181.
- M. DOMINGO-GARCIA, I. FERNANDEZ-MORALES, F.J. LOPEZ-GARZON, C. MORENO-CASTILLA, M. PEREZ-MENDOZA: On the adsorption of formaldehyde at high temperatures and zero surface coverage. *Langmuir* 1999, Vol. 15, No. 9, pp. 3226–3231.
- M.R. CUERVO, E. ASEDEGBEGA-NIETO, E. DIAZ, A. VEGA, S. ORDONEZ, E. CASTILLEJOS-LOPEZ, I. RODRIGUEZ-RAMOS: Effect of carbon nanofiber functionalization on the adsorption properties of volatile organic compounds. *Journal of Chromatography A* 2008, Vol. 1188, pp. 264–273.
- E. DIAZ, S. ORDONEZ, A. VEGA: Characterization of nanocarbons (nanotubes and nanofibers) by inverse gas chromatography. *Journal of Physics: Conference Series* 2007, Vol. 61, pp. 904–908.
- E. DIAZ, S. ORDONEZ, A. VEGA: Adsorption of volatile organic compounds onto carbon nanotubes, carbon nanofibers, and high-surface-area graphites. *Journal of Colloid and Interface Science* 2007, Vol. 305, pp. 7–16.
- J. CHOMA, K. JEDYNAK, J. GÓRKA, M. MARSZEWSKI, M. JARONIEC: Synteza i właściwości mezoporowatych węgla z cząstkami złota (Synthesis and properties of mesoporous carbons with gold particles). *Ochrona Środowiska* 2011, vol. 33, nr 3, ss. 3–8.
- J. CHOMA, K. JEDYNAK, J. GÓRKA, M. JARONIEC: Morfologia i właściwości adsorpcyjne mezoporowatych węgla z nanocząstkami srebra (Morphology and adsorption properties of mesoporous carbons with silver nanoparticles). *Ochrona Środowiska* 2011, vol. 33, nr 1, ss. 3–8.
- J. CHOMA, K. JEDYNAK, M. MARSZEWSKI, M. JARONIEC: Organic acid-assisted soft-templating synthesis of ordered mesoporous carbons. *Adsorption* 2013, Vol. 19, pp. 563–569.
- 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, 2<sup>nd</sup> ed. Academic Press, New York 1982.
27. J. JAGIELLO, J.P. OLIVIER: 2D-NLDFT Adsorption models for carbon slit-shaped pores with surface energetical heterogeneity and geometrical corrugation, *Carbon* 2013, Vol. 55, pp. 70–80.
28. J. JAGIELLO, J.P. OLIVIER: Carbon slit pore model incorporating surface energetical heterogeneity and geometrical corrugation, *Adsorption* 2013, Vol. 19, pp. 777–783.
29. T. PARYJCZAK: Chromatografia gazowa w badaniach adsorpcji i katalizy. PWN, Warszawa 1975.
30. M. JARONIEC, K.P. GADKAREE, J. CHOMA: Relation between adsorption potential distribution and pore volume distribution for microporous carbon. *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects* 1996, Vol. 118, pp. 203–210.
31. K.S.W. SING, D.H. EVERETT, R.A.W. HAUL, L. MOSCOU, R.A. PIEROTT, J. ROUQUEROL, T. SIEMIENIEWSKA: Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface and porosity. *Pure and Applied Chemistry* 1985, Vol. 57, pp. 603–619.

---

**Jedynak, K., Zdenkowski, J., Swiecicka, A., Choma, J. Adsorption Properties Characterization of Ordered Mesoporous Carbons by Inverse Gas Chromatography. *Ochrona Srodowiska* 2015, Vol. 37, No. 2, pp. 3–10.**

**Abstract:** Adsorption properties of ordered mesoporous carbons were studied using inverse gas chromatography (IGC). Four different adsorbents obtained by soft templating with hydrochloric or acetic acid were used, two of them containing particles of silver or gold. Porous structure characteristics of the studied carbons was presented on the basis of experimental isotherms of nitrogen adsorption. Standard parameters and functions of pore volume distribution were determined by Density Functional Theory method (DFT).

Additionally, adsorption isotherms of n-hexane, benzene and trichloroethene were determined by IGC method. The highest adsorption for most of the examined carbons was observed for n-hexane, then benzene, while the lowest adsorption was determined for trichloroethene. The mesoporous carbons with silver and gold particles showed the highest adsorption of the tested compounds. This could be related to the strongest interactions between the adsorbate molecules and the carbon surface, determined on the basis of location of maximums of adsorption potential distribution functions for n-hexane, benzene and trichloroethene.

**Keywords:** Adsorption, pore volume distribution, gas chromatography, n-hexane, benzene, trichloroethene.