

Jerzy Choma, Mietek Jaroniec, Aleksandra Jedynak

Otrzymywanie i charakterystyka uporządkowanych nanoporowatych materiałów węglowych

Materiały nanoporowate są ciałami stałymi o bardzo dobrze rozwiniętej powierzchni właściwej i dużej objętości porów, służącymi m.in. do oczyszczania powietrza i wody, odbarwienia roztworów w przemyśle spożywczym i farmaceutycznym, odzyskiwania rzadkich i cennych metali; mogą być także stosowane jako nośniki katalizatorów i katalizatory [1,2]. Na ich strukturę porowatą – zwaną niekiedy teksturą – składa się uporządkowany bądź nieuporządkowany system kanałów i szczelin o wymiarach liniowych od ułamka nanometra do kilkuset nanometrów. Wśród nanoporowatych adsorbentów można wyróżnić węgle aktywne, aktywne włókna węglowe, zeolity, żele krzemionkowe, mezoporowate tlenki, uporządkowane adsorbenty krzemionkowe itp. Te ostatnie od ponad 10 lat, ze względu na swoją specyficzną budowę i wyjątkowe właściwości, budzą ogromne zainteresowanie badaczy na całym świecie [3].

Uporządkowane nanoporowate materiały węglowe są materiałami zawierającymi jednorodnie uporządkowane pory o wymiarach od około 2 nm do około 100 nm. Z punktu widzenia struktury porowatej materiały te dzielą się na heksagonalne, sześciennie, lamelarne itp. Charakteryzują się one dużą powierzchnią właściwą (niekiedy większą od 1000 m²/g) oraz znaczną objętością porów (niekiedy większą od 1,5 cm³/g). Ścianki porów są zbudowane z amorficznego lub grafitopodobnego węgla, powstającego w wyniku procesu karbonizacji różnych substancji pochodzenia organicznego. Na powierzchni tych materiałów mogą znajdować się najróżniejsze grupy funkcyjne – najczęściej tlenowe – o charakterze kwasowym lub zasadowym.

Celem niniejszej pracy było przedstawienie, na podstawie najnowszej literatury, wyników badań dotyczących otrzymywania i charakterystyki właściwości fizyczno-chemicznych nanoporowatych, uporządkowanych i jednorodnych, materiałów węglowych. Szczególną uwagę zwrócono na charakterystykę właściwości adsorpcyjnych tych materiałów, z uwzględnieniem doświadczalnych danych niskotemperaturowej (77 K) adsorpcji azotu. Wspomniano także o metodach oceny porowatości tych materiałów na podstawie izoterm adsorpcji azotu w kontekście wyznaczenia podstawowych parametrów struktury porowatej, takich jak powierzchnia właściwa, objętość porów, wymiar porów czy funkcja rozkładu porów.

Otrzymywanie materiałów węglowych

Otrzymywanie nanoporowatych materiałów węglowych według klasycznej procedury karbonizacji i aktywacji różnych prekursorów węglowych (drewno, węgiel kamienny i brunatny, torf, pestki owoców, polimery itp.) prowadzi do uzyskania węgla aktywnych – adsorbentów o nieuporządkowanej, niejednorodnej budowie strukturalnej, z przewagą mikroporowatości [1,4]. W celu otrzymania jednorodnych i uporządkowanych nanoporowatych adsorbentów węglowych konieczne jest zastosowanie metod pozwalających kontrolować, podczas procesu syntezy, wymiar powstających porów, a także ich geometryczny kształt [5]. Wśród metod projektowania regularnej i uporządkowanej nanostruktury porowatej materiału węglowego najbardziej skuteczne okazały się metody tworzenia replik węglowych z wykorzystaniem matryc nieorganicznych, w tym szczególnie matryc krzemionkowych. Inne metody, w których stosuje się np. polimeryzację i dalej karbonizację tworzyw sztucznych lub wprost otrzymuje się nanorurki węglowe, prowadzą najczęściej do uzyskania nieuporządkowanych struktur węglowych.

Metody otrzymywania nanoporowatych i uporządkowanych materiałów węglowych, w których stosuje się matryce można podzielić na dwie grupy, w zależności od rodzaju tej matrycy:

- metody wykorzystujące uporządkowane mezoporowate krzemionki,

- metody wykorzystujące koloidy bądź koloidalne kryształy.

Metody, w których wykorzystuje się uporządkowane krzemionki polegają na syntezie porowatych replik węglowych na bazie nanoporowatych uporządkowanych adsorbentów krzemionkowych. Materiały krzemionkowe pełnią w tych metodach rolę stałej matrycy, która jest impregnowana roztworem prekursora węglowego, będącego źródłem węgla dla tak otrzymanego nanoporowatego materiału. Jedną z pierwszych metod syntezy uporządkowanych nanoporowatych materiałów węglowych na bazie uporządkowanych nanoporowatych krzemionek zaproponowali Ryoo i współpr. [6]. Polegała ona na wykorzystaniu nanoporowatego uporządkowanego materiału krzemionkowego MCM-48 jako matrycy i roztworu sacharozy jako źródła węgla. Pierwszy etap sprowadzał się do nasączenia matrycy krzemionkowej roztworem sacharozy, z dodatkiem kwasu siarkowego jako katalizatora. Po dwukrotnej impregnacji krzemionki roztworem sacharozy, poprzedzonej suszeniem materiału w temperaturze 373 K, otrzymany kompozyt poddano procesowi karbonizacji w temperaturze 1173 K pod próżnią lub w atmosferze gazów obojętnych. Podczas tego procesu sacharoza wypełniająca mezopory matrycy krzemionkowej uległa prawie całkowicie

Prof. dr hab. inż. J. Choma, mgr A. Jedynak: Akademia Świętokrzyska, Instytut Chemii, ul. Chęcińska 5, 25–020 Kielce
choma@zchem.wat.edu.pl

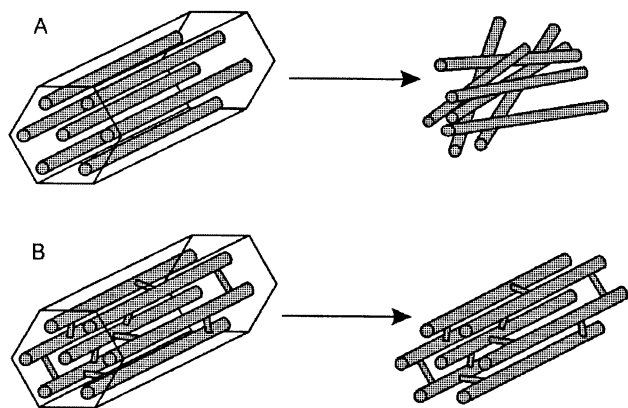
Prof. dr hab. M. Jaroniec: Kent State University, Department of Chemistry, Kent, 44–242 Ohio, USA
jaroniec@kent.edu

zwęglaniu. Następnie rozpuszczono matrycę krzemionkową w wodno-alkoholowym roztworze wodorotlenku sodu. Otrzymany w ten sposób uporządkowany nanoporowaty materiał węglowy oznaczono symbolem CMK-1. Kolejne, otrzymane w ten sposób repliki węglowe, przy wykorzystaniu molekularnych sit krzemionkowych o różnych wymiarach i różnej geometrii porów, oznaczono ogólnie jako CMK-n [7]. Proces otrzymywania jednorodnych i uporządkowanych nanoporowatych replik węglowych, na stałych matrycach krzemionkowych, składa się z następujących etapów:

- dobór odpowiedniej matrycy, tj. uporządkowanego, nanoporowatego materiału krzemionkowego,
- impregnacja matrycy za pomocą prekursora węglowego (w fazie ciekłej lub gazowej),
- suszenie próbki,
- karbonizacja prekursora węglowego naniesionego na matrycę,
- rozpuszczenie matrycy krzemionkowej za pomocą roztworów NaOH lub HF.

Szczególnie ważną rolę odgrywa dobór odpowiedniej matrycy krzemionkowej, czego dowodem może być bezskuteczna próba otrzymania uporządkowanych materiałów węglowych na bazie mezoporowatych materiałów krzemionkowych MCM-41 [3], charakteryzujących się dwuwymiarowym (heksagonalnym) ułożeniem porów. Niepowodzenie to można wyjaśnić brakiem połączenia pomiędzy porami powstałymi w strukturze węglowej, co w konsekwencji daje materiał węglowy nieuporządkowany, nie mający regularnej sieci trójwymiarowej (rys. 1A). Taki materiał węglowy można natomiast otrzymać stosując jako matrycę materiał krzemionkowy z rodziny SBA-15 z połączonymi mezoporami (rys. 1B) [8]. Jako matryce krzemionkowe stosuje się obecnie takie materiały, jak MCM-48, SBA-1, SBA-15, FDU-1 itp. Do impregnacji matryc krzemionkowych stosuje się z fazy gazowej – propylen, acetylen, pary benzenu, natomiast z fazy ciekłej – roztwory glukozy, sacharozy, ksylozy, diwinylobenzenu, alkoholu furfurylowego, żywicy fenolowej itp.

Innym, również skutecznym, sposobem otrzymywania uporządkowanych nanoporowatych materiałów węglowych są metody, w których wykorzystuje się koloidalne żele krzemionkowe. W metodach tych matryca jest polikrystalicznym



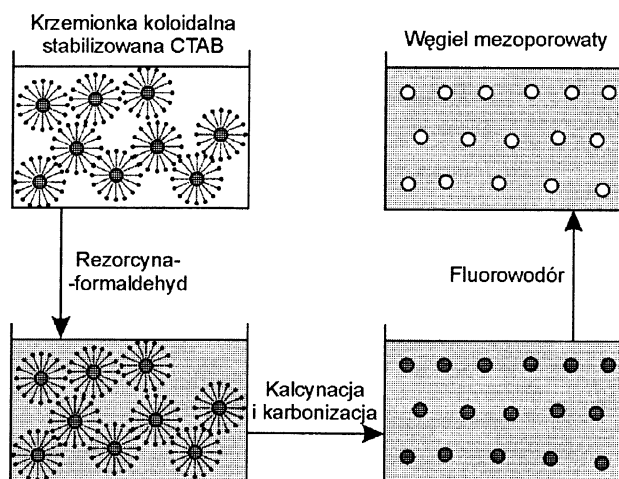
Rys. 1. Schemat powstawania nieuporządkowanej węglowej struktury porowatej z mezoporowatego materiału krzemionkowego MCM-41 o jednowymiarowym systemie nanoporów (A) oraz uporządkowanej węglowej struktury porowatej z materiału krzemionkowego SBA-15 o połączonym systemie porów (B) [8]

agregatem otrzymywanym z koloidalnego roztworu sferycznej monodispersyjnej krzemionki o średnicach zawartych w przedziale od 10 nm do 100 nm i powyżej. Aby otrzymać koloidalny, monodispersyjny roztwór krzemionki, niezbędny do uzyskania matrycy, wykorzystuje się procedurę „niejonowego, odwróconego systemu micelnarowego”, zaproponowaną przez Osseo-Assare i Arriagada [9]. W procedurze tej wykorzystuje się tetraetoksylan (TEOS) jako źródło krzemionki, niejonowy surfaktant Tergitol NP, cykloheksan i wodorotlenek amonu w roztworze wodnym do otrzymania roztworu koloidalnego pojedynczych, sferycznych, monodispersyjnych cząstek SiO₂, powstałych w wyniku hydrolizy TEOS i równoczesnej krystalizacji krzemionki w niejonowym, odwróconym, systemie micelnarowym, złożonym z surfaktantu, NH₄OH, cykloheksanu i wody. Dalszy sposób postępowania obejmuje dwie możliwości wykorzystania koloidalnych monodispersyjnych krzemionek jako matryc:

- impregnację koloidalnych cząstek lub koloidalnego kryształu za pomocą prekursora węglowego,
- koloidalne odwzorowanie polegające na penetracji prekursora węglowego za pomocą koloidalnych cząstek krzemionki o jednakowym kształcie i wymiarze.

Metoda impregnacji matrycy koloidalnej to sposób otrzymania uporządkowanych nanoporowatych materiałów węglowych w kilkietapowym procesie, polegającym najpierw na nasyceniu matrycy prekursorem węglowym, a następnie na karbonizacji tego prekursora i rozpuszczeniu matrycy krzemionkowej. Źródłem węgla są te same substancje, co w metodzie, w której wykorzystuje się uporządkowane krzemionki jako matryce, np. roztwory glukozy lub sacharozy [5], polimeryzujący żel, będący mieszaniną rezorcyny i formaldehydu [10], czy poliakrylonitryl [11].

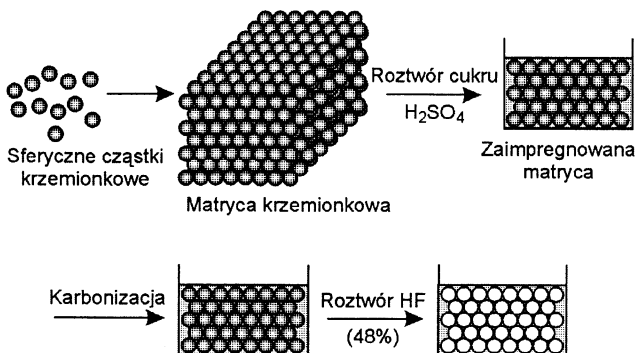
Ciekawy sposób otrzymania nanoporowatych materiałów węglowych metodą impregnacji matrycy koloidalnej został zaproponowany przez Han i Hyeon [10] (rys. 2). Do syntezy wykorzystano wodne, monodispersyjne, roztwory koloidalnej krzemionki Ludox HX-40 (40% wag. SiO₂ o średnicy cząstek 12 nm) oraz Ludox MS-30 (30% wag. SiO₂ o średnicy cząstek 8 nm), na które działano w ciągu kilku godzin surfaktantem CTAB (bromek cetylotrimetyloamoniowy – C₁₆H₃₃N⁺(CH₃)₃Br⁻). Otrzymano w ten sposób sferyczne nanocząstki SiO₂ stabilizowane cząsteczkami surfaktantu, które



Rys. 2. Otrzymywanie jednorodnych, nanoporowatych materiałów węglowych metodą impregnacji matryc krzemionkowych zaproponowaną przez Han i Hyeon [10]

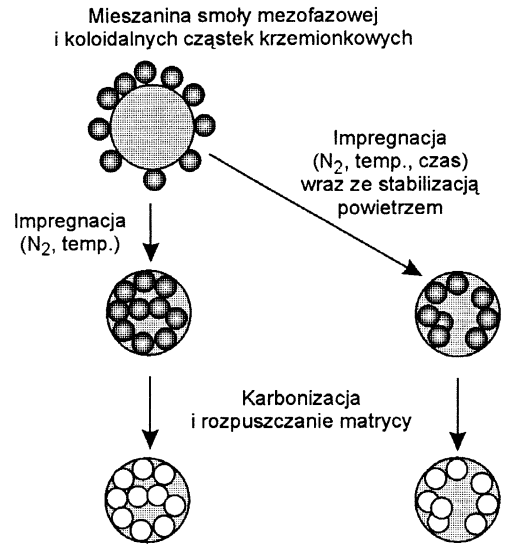
do dodano do żelu rezorcynowo-formaldehidowego, użytego jako prekursora węglowego. Dalej spolimeryzowany prekursor węglowy poddano karbonizacji, a następnie rozpuszczono matrycę krzemionkową za pomocą roztworu fluorowodoru. Otrzymany materiał węglowy zawierał jednorodne nanopory o kształcie i wymiarach cząstek koloidalnej krzemionki tworzącej pierwotne agregaty. Materiały węglowe otrzymane z roztworu Ludox HS-40 zawierały pory o wymiarach ok. 12 nm, zaś z roztworu Ludox MS-30 – ok. 8 nm. W celach porównawczych pokazano, że wykorzystanie koloidów niestabilizowanych surfaktantem prowadziło do otrzymania niejednorodnych materiałów o szerokiej funkcji rozkładu objętości porów, w zależności od ich wymiarów (8÷100 nm) [10].

Charakterystyczną cechą nanoporowatych materiałów węglowych otrzymanych tą metodą jest brak wyraźnej regularności, trójwymiarowego, uporządkowania nanoporów. Sposób otrzymania jednorodnego i uporządkowanego nanoporowatego materiału węglowego o trójwymiarowym rozmieszczeniu porów zaproponowali Yu, Yoon i Chai [5] (rys. 3). W celu otrzymania matrycy krzemionkowej roztwór monodispersyjnej krzemionki odparowano, nanocząstki SiO₂ sprasowano pod ciśnieniem $1 \cdot 10^4$ kPa i następnie ogrzewano je w zakresie temperatur 773÷933 K. W ten sposób otrzymano koloidalny kryształ, który impregnowano roztworem sacharozy, pełniącej funkcję prekursora węglowego, w obecności kwasu siarkowego jako katalizatora procesu karbonizacji. Impregnację powtórzono kilkakrotnie, za każdym razem odparowując wodę w temperaturze 373 K. Proces karbonizacji przeprowadzono powoli, ogrzewając próbkę z szybkością 1 K/min aż do temperatury 1073 K, w której utrzymywano próbkę przez 5 godz. Po otrzymaniu kompozytu krzemionkowo-węglowego matrycę krzemionkową rozpuszczono w 48% roztworze fluorowodoru. Otrzymany nanoporowaty materiał węglowy zawierał jednorodne, regularne i ściśle upakowane pory, które połączone ze sobą utworzyły trójwymiarową strukturę.



Rys. 3. Otrzymywanie jednorodnych i uporządkowanych nanoporowatych materiałów węglowych metodą impregnacji matrycy krzemionkowej [5]

Metoda odwzorowania koloidalnego (CI), zaproponowana przez Jarońca i współpr. [12,13], jest oryginalnym sposobem otrzymywania nanoporowatych materiałów węglowych, polegającym na tworzeniu jednorodnych nanoporów w mezofazie prekursora węglowego. Nanopory powstają na skutek penetracji przez koloidalne cząstki krzemionkowe wnętrza mezomorficznej fazy prekursora węglowego [12] (rys. 4). W metodzie tej trudno mówić o stosowaniu typowej matrycy, na bazie której powstaje materiał węglowy. Jako nanomatricej



Rys. 4. Schemat syntezy materiałów typu CIC [12]

stosuje się pojedyncze, sferyczne, koloidalne cząstki krzemionkowe, penetrujące wnętrze struktury prekursora węglowego. Po wnikięciu koloidalnych cząstek do prekursora węglowego prowadzi się najpierw proces karbonizacji, a następnie usuwania cząstek krzemionkowych przez ich rozpuszczenie w roztworze fluorowodoru lub wodorotlenku sodu. Otrzymane w ten oryginalny sposób nanoporowate materiały węglowe oznaczają się jako CIC (*colloidal imprinted carbons*). Mają one jednorodne sferyczne pory, odpowiadające swoim kształtem koloidalnym cząstkom krzemionki. Istotną zaletą tak otrzymanego materiału węglowego jest prawie całkowity brak mikroporów. Proces otrzymywania nanoporowatego materiału węglowego tą metodą polegał na wykorzystaniu mezomorficznej smoły węglowej z firmy Mitsubishi (stosunek H/C=0,6, temperatura mięknięcia 510 K) jako prekursora węglowego oraz roztworów koloidalnych krzemionek Ludox AS-30 (o powierzchni właściwej sferycznych cząstek SiO₂ ok. 230 m²/g) i Ludox AS-30 (ok. 135 m²/g). W celu otrzymania kompozytu węglowo-krzemionkowego najpierw wytworzono zawiesinę smoły mezomorficznej (średnica cząstek <45 μm) w etanolu z nadmiarem odpowiedniego koloidalnego roztworu krzemionki [12]. Niejednorodną mieszaninę zamkniętą w kolbie mieszano w ciągu 5 godz. w temperaturze 323 K, a następnie w celu usunięcia rozpuszczalnika kolbę otworzono i mieszano przez kolejne 3÷5 godz. Uzyskaną mieszaninę pozostawiono na 30 min w atmosferze azotu w temperaturze 533 K. W ciągu tego ostatniego etapu pojedyncze cząstki SiO₂ wnikały do wnętrza mezofazy smoły węglowej, tworząc kompozyt węglowo-krzemionkowy. Otrzymany kompozyt ogrzewano w atmosferze azotowej z szybkością 25 K/min aż do temperatury 1123 K i dalej w tej temperaturze jeszcze przez 2 godz. prowadzono proces karbonizacji. Syntezę zakończono rozpuszczając krzemionkę w 3 M roztworze wodorotlenku sodu w temperaturze 368 K. W ten sposób otrzymano dwa różne materiały węglowe, tj. CIC-13 (o średnicy porów ok. 13 nm) i CIC-24 (o średnicy porów ok. 24 nm).

Przedstawione w niniejszej pracy metody otrzymywania uporządkowanych nanoporowatych węgla nie wyczerpują wszystkich możliwości syntezy tych materiałów. Ten krótki

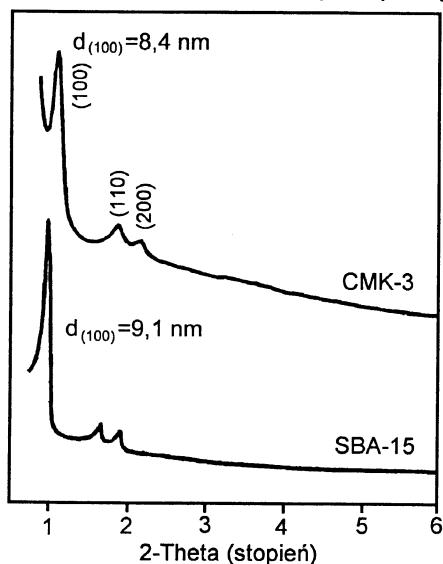
przeгляд metod pokazuje jednak, że nanoporowate węgle z jednorodnymi porami i uporządkowanymi strukturami mogą być dość łatwo otrzymane. Ponadto przedstawione metody pozwalają na otrzymanie materiałów węglowych o ściśle określonym kształcie i wymiarze porów.

Badania właściwości materiałów węglowych

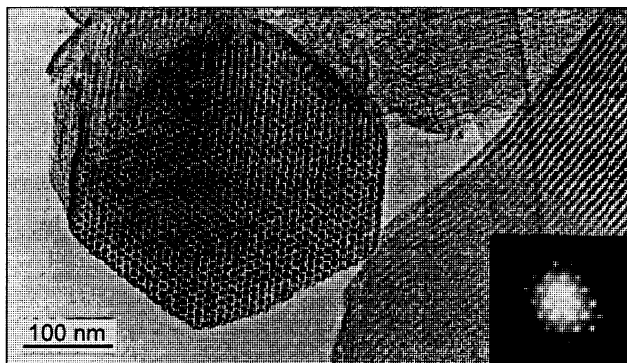
Do badania fizyczno-chemicznych właściwości jednorodnych i uporządkowanych nanoporowatych materiałów węglowych stosuje się różnorodne techniki, dzięki którym można uzyskać informacje na temat ich struktury porowatej, chemii powierzchni, wytrzymałości termicznej i mechanicznej oraz możliwości ich wykorzystania w adsorpcji i katalizie. Do najczęściej stosowanych metod badania tych materiałów zalicza się przede wszystkim metody adsorpcyjne, rozpraszania promieniowania rentgenowskiego, analizy obrazów transmisyjnej i skaningowej mikroskopii elektronowej oraz metody termogravimetryczne i spektroskopowe.

Technika dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego znalazła zastosowanie w analizie struktury porowatej uporządkowanych materiałów węglowych do określania wymiaru porów i grubości ścianek porów. Na podstawie widm rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (rys. 5) można wnioskować o jakości badanych materiałów węglowych – piki o stosunkowo małej dyspersji świadczą o wysokim stopniu strukturalnego uporządkowania. Adsorbent węglowy CMK-3 jest odwrotną repliką matrycy krzemionkowej SBA-15, czego dowodem jest dyfraktogram tego materiału węglowego, bardzo podobny do dyfraktogramu uzyskanego dla materiału krzemionkowego (rys. 5). Widmo uporządkowanego materiału węglowego CMK-3 składało się z trzech pików (100), (110) i (200), które są charakterystyczne dla heksagonalnej grupy przestrzennej $p6mm$ [14].

Mikroskopia elektronowa (szczególnie wysokorozdzielcza transmisyjna mikroskopia elektronowa HR TEM) jest stosowana do otrzymywania rzeczywistego obrazu struktury uporządkowanego nanoporowatego materiału węglowego. Dzięki temu można stwierdzić, że adsorbenty te wykazują wysoki



Rys. 5. Widma rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (XRD) dla uporządkowanego materiału węglowego CMK-3 i uporządkowanej matrycy krzemionkowej SBA-15 [14]



Rys. 6. Typowy obraz HR TEM uporządkowanego nanoporowatego materiału węglowego (materiał zsyntezowano wykorzystując sacharozę jako źródło węgla i uporządkowany materiał krzemionkowy SBA-15 jako stałą matrycę) [14]

stopień jednorodności regularnie rozmieszczonych porów oraz charakterystyczną strukturę, np. plastra miodu (rys. 6) [14]. Tak więc metoda HR TEM dostarcza znaczących informacji dotyczących struktury badanego adsorbentu – symetrii i kształtu porów oraz grubości ścianek szkieletu węglowego [15].

Najpopularniejszą techniką stosowaną do charakterystyki uporządkowanych nanoporowatych materiałów krzemionkowych jest adsorpcja najróżniejszych adsorbatów. Przedstawione na rysunku 7 doświadczalne izotermy adsorpcji azotu [12] służą do wyznaczenia powierzchni właściwej (S_{BET}), objętości całkowitej porów (V_c) i wymiaru porów (w) (tab. 1). Na podstawie takich izoterm adsorpcji oraz porównawczej metody adsorpcyjnej α_s Gregga i Singa [16,17] można uzyskać dodatkowe parametry struktury porowatej uporządkowanych nanoporowatych adsorbentów węglowych, takie jak powierzchnia całkowita (S_c), objętość pierwotnych mezoporów (V_{me}) i powierzchnia zewnętrzna (S_{zew}) (tab. 1). Na podstawie przedstawionych na rysunku 7 doświadczalnych izoterm adsorpcji i np. metody Barretta, Joynera i Halendy (BJH) [18] można wyznaczyć funkcje rozkładu objętości porów uporządkowanych nanoporowatych adsorbentów węglowych (rys. 8).

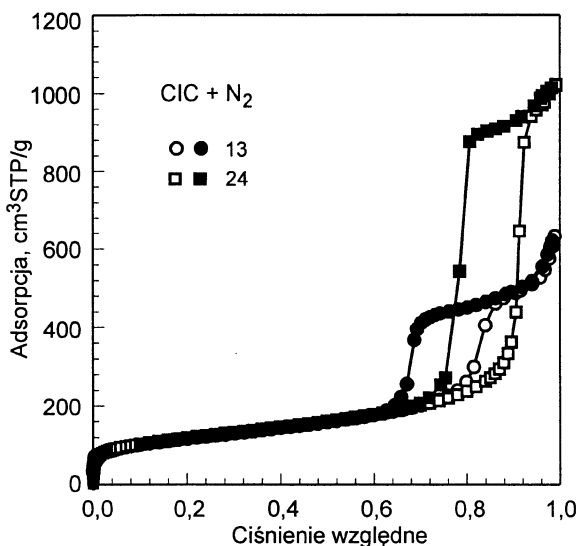
Tabela 1. Strukturalne właściwości uporządkowanych nanoporowatych adsorbentów węglowych otrzymane metodą odwzorowania koloidalnego (CI) [12]

Materiał węglowy	S_{BET} m ² /g	V_c cm ³ /g	w nm	S_c m ² /g	V_{me} cm ³ /g	S_{zew} m ² /g
CIC-13	418	0,91	12,7	364	0,63	96
CIC-24	425	1,57	23,6	371	1,37	64

S_{BET} – powierzchnia właściwa wyznaczona metodą BET
 V_c – całkowita objętość porów adsorbentu wyznaczona dla $p/p_0=0,99$
 w – wymiar pierwotnych nanoporów odpowiadający maksimum funkcji rozkładu wyznaczonej metodą BJH
 S_c – całkowita powierzchnia adsorbentu wyznaczona metodą α_s
 V_{me} – objętość pierwotnych nanoporów adsorbentu wyznaczona metodą α_s
 S_{zew} – powierzchnia zewnętrzna adsorbentu wyznaczona metodą α_s

Podsumowanie

Synteza porowatych węgli, w czasie której kontroluje się wymiary porów z przedziału mezo- i makroporów, jest bardzo ważna z punktu widzenia zastosowania tych na wskroś nowoczesnych materiałów. Jak się wydaje, materiały te już w najbliższym czasie znajdą zastosowanie w szeroko pojętej nanotechnologii. Będą one stosowane jako adsorbenty o dużej



Rys. 7. Niskotemperaturowe (77 K) izotermi adsorpcji azotu dla uporządkowanych materiałów węglowych (CIC-13 i CIC-24) otrzymanych metodą koloidalnego odwzorowania [12]

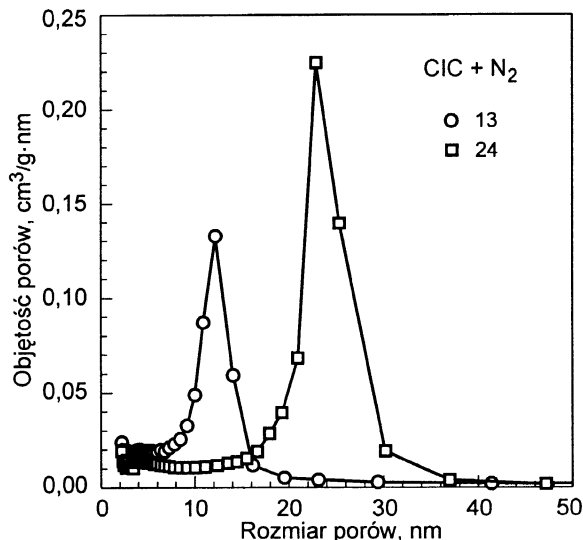
pojemności adsorpcyjnej, katalizatory o dużej selektywności (po modyfikacji strukturalnej i powierzchniowej), nanosensory, nanoreaktory, nanoprzewodniki, a także jako modelowe porowate materiały węglowe do rozwijania zaawansowanych metod analizy i opisu nanoporowatych adsorbentów.

Wydaje się, że uporządkowane nanoporowate materiały krzemionkowe i węglowe [19,20] znajdują bardzo interesujące zastosowania w niedalekiej przyszłości.

Niniejszą pracę częściowo wykonano w ramach badań statutowych Instytutu Chemii Akademii Świętokrzyskiej w Kielcach.

LITERATURA

1. H. JANKOWSKA, A. ŚWIĄTKOWSKI, J. CHOMA: Active Carbon, Ellis Horwood Ltd., Chichester 1991.
2. J. W. PATRICK (Ed.): Porosity in Carbons. Edward Arnold, London 1995.
3. J. CHOMA, M. JARONIEC, M. KLOSKE: Właściwości adsorpcyjne uporządkowanych mezoporowatych adsorbentów krzemionkowych. Biblioteka Wiadomości Chemicznych, 2001, ss. 89–137.
4. J. CHOMA, M. JARONIEC: Struktura porowata i właściwości adsorpcyjne węgla aktywnych. Wiadomości Chem., 1990, T. 44, ss. 35–69.
5. J.-S. YU, S. B. YOON, G. S. CHAI: Ordered uniform porous carbon by carbonization of sugars. Carbon, 2001, Vol. 39, pp. 1442–1446.
6. R. RYOO, S. J. 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.
7. T. OHKUBO, J. MIYAWAKI, K. KANEKO, R. RYOO, N. A. SEATON: Adsorption properties of templated mesoporous carbons (CMK-1) for nitrogen and supercritical methane – experimental and GCMC simulations. J. Phys. Chem. B, 2002, Vol. 106, pp. 6523–6528.



Rys. 8. Funkcje rozkładu objętości porów dla uporządkowanych materiałów węglowych (CIC-13 i CIC-24) otrzymanych metodą koloidalnego odwzorowania [12]

8. R. RYOO, S. H. JOO, M. KRUK, M. JARONIEC: Ordered mesoporous carbons. Advanced Mater., 2001, Vol. 13, pp. 677–680.
9. K. OSSEO-ASSARE, F. J. ARRIAGADA: Novel activation process for preparing highly mesoporous carbon materials. Colloids Sur., 1990, Vol. 50, pp. 321–339.
10. S. HAN, T. HYEON: Simple silica particle template synthesis of mesoporous carbons. Chem. Commun., 1999, pp. 1955–1956.
11. Z. LI, M. JARONIEC: Silica-gel templated mesoporous carbons prepared from mesophase pitch and polyacrylonitrile. Carbon, 2001, Vol. 39, pp. 2077–2088.
12. Z. LI, M. JARONIEC: Colloidal imprinting: A novel approach to the synthesis of mesoporous carbons. J. Am. Chem. Soc., 2001, Vol. 123, pp. 9208–9209.
13. S. KANG, J. S. YU, M. KRUK, M. JARONIEC: Synthesis of ordered mesoporous carbon with 62 nm spherical pores that exhibit unique gas adsorption properties. Chem. Commun., 2002, pp. 1670–1671.
14. S. JUN, S. H. JOO, R. RYOO, M. KRUK, M. JARONIEC, Z. LIU, T. OHSUNA, O. TERASAKI: Synthesis of new, nanoporous carbon with hexagonally ordered mesostructure. J. Am. Chem. Soc., 2000, Vol. 12, pp. 10712–10713.
15. S. H. JOO, S. J. CHOI, I. OH, J. KWAK, Z. LIU, O. TERASAKI, R. RYOO: Ordered nanoporous array of carbon supporting high dispersions of platinum nanoparticles. Nature, 2001, Vol. 412, pp. 169–172.
16. S. J. GREGG, K. S. W. SING: Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press, London 1991.
17. J. CHOMA, M. JARONIEC, E. MICHALSKI, M. KLOSKE: Charakterystyka struktury uporządkowanych nanoporowatych materiałów krzemionkowych na podstawie adsorpcji argonu w temperaturze 77 K. Ochrona Środowiska, 2002, nr 4, ss. 3–9.
18. E. P. BARRETT, L. G. JOYNER, P. P. HALENDA: The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. J. Am. Chem. Soc., 1951, Vol. 73, pp. 373–383.
19. S. POLARZ, B. SMARSLY: Nanoporous materials. J. Nanoscience and Nanotechnology, 2002, Vol. 2, pp. 581–612.
20. A. STEIN: Advances in microporous and mesoporous solids – highlights of recent progress. Adv. Mater., 2003, Vol. 15, pp. 763–775.

Choma, J., Jaroniec, M., Jedynek A. Ordered Nanoporous Carbonaceous Materials: Synthesis and Characterization. *Ochrona Środowiska* 2003, Vol. 25, No. 4, pp. 13–18.

Abstract: This paper presents an account of recent research on the synthesis and characterization of ordered nanoporous carbons. The first papers on ordered nanoporous carbons appeared several years after reporting the self-assembly synthesis of ordered mesoporous silica. These papers showed that ordered mesoporous silicas, as well as siliceous colloidal crystals, can be used as templates to prepare highly ordered nanoporous

carbons. Another way for the synthesis of carbons with uniform mesopores is colloidal imprinting, which involves the penetration of colloidal silica into the mesophase pitch used as a carbon precursor. These methods afford ordered carbon nanostructures of a high surface area (often above 1000 m²/g) and high pore volume (about 1.5 cm³/g). An experimental illustration is provided to show the usefulness of powder X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and nitrogen adsorption for the characterization of these novel carbons.

Keywords: Nanoporous carbons, mesoporous silica, sorption.