

Jerzy Choma, Katarzyna Jedynak, Joanna Górka, Mietek Jaroniec

Właściwości adsorpcyjne mezoporowatych węgli z nanocząstkami dwutlenku tytanu otrzymanych w obecności kopolimerów blokowych

Nanostrukturalne kompozyty węglowe mają wyjątkowe właściwości wynikające z nanometrycznych wymiarów ich porów, a także z zawartości w ich strukturze nanocząstek metali lub ich związków [1]. Materiały te cieszą się dużym zainteresowaniem z uwagi na ich potencjalne zastosowania, poczynając od adsorpcji, katalizy i detekcji, a skończywszy na wykorzystaniu ich w inżynierii środowiska i przetwarzaniu energii [2]. Mezoporowate materiały węglowe, szczególnie otrzymane przy użyciu strukturalnie uporządkowanych matryc polimerowych i krzemionkowych, charakteryzują się dużą powierzchnią właściwą, dużą objętością porów oraz wysoką jednorodnością struktury porowatej. W związku z tym materiały te mogą być z powodzeniem wykorzystane w chromatografii, do separacji dużych cząsteczek [3] i w inżynierii środowiska [4]. Kiedy ponad 10 lat temu Ryoo i wsp. [5] po raz pierwszy otrzymali nową klasę uporządkowanych węgli mezoporowatych, takich jak CMK-1 czy CMK-3, wydarzenie to zapoczątkowało intensywny rozwój badań w dziedzinie chemii tych materiałów, powstały m.in. liczne publikacje o syntezie mezoporowatych kompozytów węglowych zawierających nanocząstki metali lub tlenków metali [6, 7].

Dość prostym sposobem otrzymania węgli mezoporowatych jest metoda miękkiego odwzorowania, która polega na wykorzystaniu np. kopolimeru trójblokowego PEO-PPO-PEO (politlenek etylenu-politlenek propylenopolitlenek etylenu) w charakterze miękkiej matrycy do otrzymania mezoporowatego węgla [8,9]. Synteza mezoporowatych węgli bazujących na żywicach fenolowych może być przeprowadzona w środowisku kwasowym w obecności blokowego kopolimeru PEO-PPO-PEO [8] lub dwuetapowo, rozpoczynając od prepolimeryzacji prekursorów wyżej wspomnianych żywic w warunkach zasadowych i kończąc na tworzeniu tych żywic w obecności PEO-PPO-PEO w środowisku lekko kwasowym. Ta ostatnia procedura, zaproponowana przez Zhao i wsp. [9], oparta jest na prepolimeryzacji prekursora węglowego zwanego rezolem, który jest kopolimerem fenolowo-formaldehadowym o małej masie cząsteczkowej, otrzymanym w obecności wodorotlenku sodu jako katalizatora reakcji polimeryzacji. Następnym etapem tej procedury jest zakwaszenie

rezolu aż do osiągnięcia środowiska lekko kwasowego i jego dodanie do kopolimeru trójblokowego w celu otrzymania uporządkowanego węgla mezoporowatego.

W odróżnieniu od procedury Zhao i wsp. [9], Liang i Dai [8] zaproponowali metodę polimeryzacji florogłucyny i formaldehydu, jako prekursorów węglowych, w obecności kopolimeru trójblokowego w środowisku kwasowym. Istotną zaletą takiego podejścia jest wyeliminowanie etapu prepolimeryzacji oraz konieczności dopasowania wartości pH, czego wymaga synteza rozpoczęta w środowisku zasadowym. Nieco później zaproponowano szereg modyfikacji obu metod wykorzystując mieszaninę rezorcynolu i florogłucyny, jako prekursorów węglowych, ze specjalnym dodatkiem 1,1,1-trietoksyetanu oraz różnorodnych kopolimerów PEO-PPO-PEO, jak np. Pluronic F107, P123 czy F127, jako miękkich matryc.

Z punktu widzenia wykorzystania mezoporowatych węgli w procesach katalitycznych i adsorpcyjnych interesujące są następujące ich właściwości: wymiar i objętość porów oraz całkowita powierzchnia właściwa, a także obecność heteroatomów i nanocząstek metali lub ich tlenków, które istotnie wpływają na właściwości tych materiałów. Mezoporowate węgle z nanocząstkami metali lub tlenków metali mogą być otrzymane z wykorzystaniem metody twardego lub miękkiego odwzorowania, przy czym ta druga metoda ze względów praktycznych wydaje się być bardzo obiecująca. Dodawanie nanocząstek metali, tlenków metali lub też soli może odbywać się na etapie syntezy materiału lub też w procesie obróbki posyntezywej. Nikiel i jego sole, a w szczególności azotan nikielu, jest metalem dość często wykorzystywanym do otrzymywania kompozytowych materiałów węglowych. Na przykład w pracy [10] otrzymano materiał węglowy typu CMK-5 o bardzo cienkich ściankach z wysoce zdyspergowanymi nanocząstkami nikielu. Prekursorem nikielu był sześciowodzian azotanu(V) nikielu(II) ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) w 2-propolanolu. Na podstawie badań za pomocą skaningowej (SEM) i transmisyjnej (TEM) elektronowej mikroskopii wykazano, że nanocząstki nikielu mają wymiary ok. 3 nm i są stosunkowo homogenicznie rozproszone w porach węgla.

Otrzymywanie mezoporowatego materiału węglowego z nanocząstkami nikielu o magnetycznych właściwościach metodą miękkiego odwzorowania opisano w pracy [11]. Z kolei w pracy [12] zaproponowano metodę otrzymywania grafityzowanego węgla zawierającego nikiel w wyniku pirolizy polistyrenu z wykorzystaniem koloidów krzemionkowych jako twardej matrycy. Oprócz szeroko stosowanego azotanu nikielu, również chlorek nikielu (NiCl_2),

Prof. dr hab. inż. J. Choma, mgr K. Jedynak: Uniwersytet Humanistyczno-Przyrodniczy Jana Kochanowskiego w Kielcach, Wydział Matematyczno-Przyrodniczy, Zakład Chemii Fizycznej, ul. Świętokrzyska 15G, 25-406 Kielce, jchoma@wat.edu.pl, kjedynak1106@poczta.fm
Dr J. Górka, prof. dr hab. M. Jaroniec: Kent State University, Department of Chemistry, Kent, Ohio 44242, USA
jgorka@kent.edu, jaroniec@kent.edu

w obecności kwasu solnego [13], był wykorzystywany podczas syntezy uporządkowanych materiałów węglowych. W pracy [13] zaproponowano też nowy sposób otrzymywania binarnego katalizatora węglowego zawierającego nanocząstki niklu i platyny. Otrzymany kompozyt wykorzystano w procesie elektrotleniania metanolu. Także metodą miękkiego odwzorowania otrzymano węgiel z nanocząstkami niklu z wykorzystaniem kopolimeru Pluronic F127 [14]. Węgiel ten odporny na działanie kwasów może być wykorzystywany w magnetycznie kontrolowanej separacji. Innym przykładem materiału z wprowadzonymi nanocząstkami o właściwościach magnetycznych jest mezoporowaty węgiel zsyntezowany w jednoetapowym procesie wykorzystując kopolimer trójblokowy F127 (EO₁₀₆PO₇₀EO₁₀₆), cytrynian żelaza (FeC₆H₅O₇·5H₂O) oraz rezol [15]. Węgiel ten zawierał nanocząstki γ -Fe₂O₃ i wykazywał silne właściwości hydrofilowe oraz magnetyczne, które mogą być z powodzeniem wykorzystane do adsorpcji fuksyny z roztworów wodnych – czerwonego barwnika organicznego z grupy barwników trifenylometylowych. W pracy [16] wykorzystano metodę miękkiego odwzorowania do bezpośredniego wprowadzania koloidów tlenku glinu i krzemionki do mezoporowatych węgli w ilości 10% i 20% wag. Stwierdzono, że bez względu na rodzaj dodanych nanocząstek, w przypadku ich małej ilości, nie pogorszyły się właściwości adsorpcyjne kompozytu w stosunku do mezoporowatego węgla otrzymanego bez dodatku nanocząstek. W przypadku kompozytów węglowych z dużą ilością dodanych nanocząstek właściwości tych materiałów zależały od chemii powierzchni i wymiaru nanocząstek.

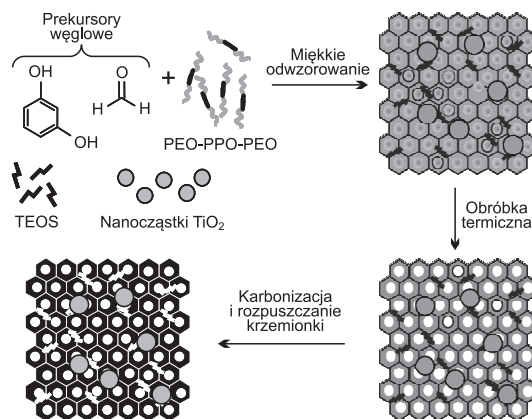
Z punktu widzenia przedmiotu niniejszej pracy istotne są doniesienia literaturowe na temat otrzymywania i zastosowania kompozytów węglowych z wbudowanymi nanocząstkami dwutlenku tytanu (TiO₂). W badaniach [17] zsyntezowano wysoce uporządkowany mezoporowaty węgiel zawierający nanocząstki TiO₂ w szerokim przedziale od 20% do 80% wag., z wykorzystaniem kopolimeru trójblokowego Pluronic P123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀), żywicy fenolowej jako prekursora węglowego oraz czterochlorku tytanu (TiCl₄). Otrzymany kompozyt charakteryzował się uporządkowaną heksagonalną mezostrukturą 2D, wysoką stabilnością termiczną aż do temperatury 700 °C, dużą powierzchnią właściwą (465 m²/g) i średnim wymiarem mezoporów 4,1 nm. Stwierdzono przydatność otrzymanych w ten sposób kompozytów węglowych z nanocząstkami TiO₂ do fotokatalicznego rozkładu rodaminu B. Rozszerzeniem tych badań było użycie podwójnego prekursora TiO₂, tj. kwasowego czterochlorku tytanu (TiCl₄) i zasadowego tetrabutoksytytanu (Ti(OC₄H₉)₄) [18]. Tak otrzymane kompozyty węglowo-tytanowe o zawartości do 87% wag. TiO₂ mogą być wykorzystane do adsorpcji protein oraz do elektrokatalicznej redukcji nadtlenu wodoru. Także w pracy [19] otrzymano kompozyt węglowo-tytanowy (TiO₂), w którym źródłem tytanu był minerał dwutlenku tytanu – anatyz. Kompozyt syntezowano w celu jego zastosowania w bateriach jonowo-litowych.

Ze względu na fotokatalityczne właściwości dwutlenku tytanu, materiały zawierające TiO₂ są stosowane w procesach fotokatalitycznego rozkładu związków organicznych. Materiały te wykazują dużą trwałość chemiczną oraz są stosunkowo tanie [20]. Dwutlenek tytanu z dodatkiem węgla jest natomiast wykorzystywany do fotokatalitycznego usuwania par benzenu, aldehydu octowego oraz tlenku węgla będących zanieczyszczeniami powietrza [21]. Materiały te, zawierające 2,98%, 0,42% i 0,03% wag. węgla, otrzymano w wyniku hydrolizy czterochlorku tytanu z wodorotlenkiem

tetrabutylamoniowym ((C₄H₉)₄N⁺OH⁻), a następnie kalcynowano w temperaturze 400 °C lub 550 °C w ciągu 4 h. Nanorurki węglowe zawierające kryształy anatazy (TiO₂) mogą być wykorzystane jako katalizatory wysokoefektywnego, fotokatalitycznego, rozkładu oranżu metylowego i innych zanieczyszczeń [22]. Otrzymywanie i charakterystykę bardzo interesującego materiału (zawierającego TiO₂), wykorzystywanego do fotokatalitycznego usuwania czerwieni kwasowej 18 z wody, opisano w pracy [23].

Mezoporowaty grafityzowany węgiel o powierzchni właściwej ok. 300 m²/g otrzymano w temperaturze 950 °C wykorzystując monodispersyjną koloidalną krzemionkę o średnicy 26 nm jako twardą matrycę, winylobenzen (styren) jako prekursor węglowy oraz nikiel jako katalizator. Kompozyt TiO₂/grafityzowany mezoporowaty węgiel otrzymano nanosząc cząstki TiO₂ na mezoporowaty węgiel otrzymany metodą żół-żel. Materiał ten wykorzystano do fotokatalitycznego rozkładu rodaminu B i fenolu w roztworach wodnych [24]. Węgle aktywne z naniesionym dwutlenkiem tytanu otrzymano w wyniku impregnacji węgla aktywnego TiO₂. Badano fizykochemiczne właściwości w ten sposób otrzymanych adsorbentów węglowych [25].

W niniejszej pracy zaprezentowano wyniki otrzymywania mezoporowatych kompozytów węglowych zawierających nanocząstki dwutlenku tytanu metodą miękkiego odwzorowania z dodatkiem tetraetoksyilanu (TEOS). Schemat procesu przedstawiono na rysunku 1. Nanocząstki TiO₂ zostały bezpośrednio wbudowane w otrzymaną mezostrukturę węglową. Proces starano się prowadzić tak, aby nanocząstki TiO₂ nie zakłóciły uporządkowania mezostruktury węglowej, a także by nie tworzyły konglomeratów poza strukturą węglową. Ponadto w procesie syntezy do mieszaniny reakcyjnej dodano tetraetoksyilan (TEOS), który po procesie hydrolizy i kondensacji kwasu ortokrzemowego utworzył nanocząstki krzemionki usuwane w końcowym etapie procesu syntezy w celu rozwinięcia struktury mezoporowatych kompozytów węglowo-tytanowych. Zasadniczym celem pracy była adsorpcyjna i rentgenostrukturalna charakterystyka mezoporowatych kompozytów węglowych zawierających nanocząstki TiO₂.



Rys. 1. Ilustracja metody otrzymywania mezoporowatych węgli z nanocząstkami dwutlenku tytanu
Fig. 1. Synthesis of mesoporous carbons with embedded titania nanoparticles

Część doświadczalna

Do otrzymania kompozytowych mezoporowatych materiałów węglowych z nanocząstkami TiO₂ i dodatkiem tetraetoksyilanu (TEOS) wykorzystano metodę miękkiego odwzorowania. Zaproponowany sposób otrzymywania

mezoporowatych kompozytów węglowych z nanocząstkami TiO_2 w środowisku kwasowym był zbliżony do przepisu zaproponowanego przez autorów pracy [26]. W syntezie tej użyto następujące odczynniki: rezorcynol (Sigma-Aldrich, Niemcy) i formaldehyd cz.d.a. (Chempur, Polska) w charakterze prekursorów węglowych, Lutrol F127 ($\text{EO}_{101}\text{PO}_{56}\text{EO}_{101}$, $M_{cz}=12600$ u) (BASF, Niemcy) w charakterze miękkiej matrycy, TEOS (Sigma-Aldrich, Niemcy) jako środek wzmacniający strukturę węgla i porotwórca, TiO_2 , anataz nanoproszek <25 nm (Sigma-Aldrich, Niemcy) jako składnik kompozytu, HCl 35÷38% cz.d.a. (Chempur, Polska) jako katalizator polimeryzacji oraz czynnik umożliwiający tworzenie uporządkowanej miękkiej matrycy, a także etanol 96% cz.d.a. (Chempur, Polska) i wodę zdejonizowaną jako rozpuszczalniki.

Stosunki molowe użytych substratów były następujące: rezorcynol:HCHO:Lutrol F127: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: H_2O : HCl : TiO_2 :TEOS=1:4:0,009:9:6:3:0,05:0,35. Dodatkowe syntezy przeprowadzono przy stosunkach TiO_2 :TEOS=0,05:0,70 oraz 0,10:0,35 i 0,10:0,70.

Przebieg typowej syntezy był następujący: 2,5 g kopolimeru trójblokowego Lutrol F127 i 2,5 g rezorcynolu rozpuszczono w 11,9 cm^3 alkoholu etylowego i 6,6 cm^3 wody zdejonizowanej. Po całkowitym rozpuszczeniu dodano 0,1 g lub 0,2 g nanocząstek dwutlenku tytanu i intensywnie mieszano przez 30 min. Dalej wdroplono pipetą 2,2 cm^3 stęż. kwasu solnego i mieszano przez 30 min. Następnie wdroplono 2,5 cm^3 formaldehydu i 1,87 cm^3 TEOS (lub 3,74 cm^3 TEOS) oraz mieszano do momentu, aż mieszanina przybrała mleczne zabarwienie. Kontynuowano mieszanie przez 30 min, po czym wyjęto mieszadło magnetyczne i pozostawiono mieszaninę do rozdzielania na 3,5–4,0 h. Warstwę organiczno-polimerową wylano na płytkę Petriego, a warstwę wodno-alkoholową usunęto. Płytkę z polimerem umieszczono pod dygestorium do momentu powstania jednorodnego filmu. Następnie film na płytce przeniesiono do suszarki laboratoryjnej i ogrzewano w temp. 100 °C przez 24 h. Proces dalszego ogrzewania przeprowadzono w piecu rurowym w atmosferze przepływającego azotu (20 dm^3/h) z szybkością ogrzewania 1 °C/min od temperatury 20 °C do 400 °C i następnie z szybkością 5 °C/min od temperatury 400 °C do 850 °C. W temperaturze 850 °C próbkę wygrzewano jeszcze przez 2 h. Próbki, do których podczas syntezy dodano TEOS zawierały (po jego hydrolizie i kondensacji kwasu ortokrzemowego) krzemionkę, którą wytrawiono za pomocą 15% wag. roztworu kwasu fluorowodorowego w ciągu 16 h. Materiał wielokrotnie przemyto butanolem, heksanem i suszono w suszarce laboratoryjnej w temp. 80 °C w ciągu 12 h. Materiał węglowy bez TiO_2 i bez TEOS oznaczono symbolem ST-A, podczas gdy reszta otrzymanych materiałów została oznaczona zgodnie z formułą ST-A- TiO_2 -x-TEOS-y, gdzie „x” oznacza molowy wkład dwutlenku tytanu w stosunku do rezorcynolu (0,05 lub 0,10), zaś „y” molowy wkład TEOS (0,35 lub 0,70). Dwutlenek tytanu dodawany podczas syntezy w ilości 0,05 mol i 0,10 mol w stosunku do rezorcynolu stanowił odpowiednio ok. 10% i 20% wag. końcowego kompozytu węglowego.

Pomiary

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 odgazowywano w temperaturze 200 °C w ciągu 2 h.

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

Obliczenia

Na podstawie doświadczalnych niskotemperaturowych izoterm adsorpcji azotu badanych mezoporowatych kompozytów węglowych z nanocząstkami TiO_2 wyznaczono podstawowe parametry charakteryzujące mezostrukturę tych węgla [27–32]. Powierzchnię właściwą Brunauer-Emmett-Tellera (S_{BET}) obliczono na podstawie izoterm adsorpcji w przedziale ciśnień względnych od 0,05 do 0,2, uwzględniając powierzchnię zajmowaną przez pojedynczą cząsteczkę azotu w monowarstwie adsorpcyjnej równą 0,162 nm^2 [27]. Całkowitą objętość porów (V_t) wyznaczono z jednego punktu izoterm adsorpcji odpowiadającego ciśnieniu względnemu $p/p_0=0,99$ [28]. Funkcje rozkładu objętości porów mezoporowatych węgla wyznaczono na podstawie krzywej adsorpcyjnej izoterm adsorpcji–desorpcji azotu za pomocą metody Barretta-Joynera-Halendy (BJH) [32]. W przeciwieństwie do oryginalnej pracy [32], w prezentowanych badaniach wykorzystano statystyczną grubość filmu adsorpcyjnego obliczoną na podstawie adsorpcji azotu na nieporowatej sadzy Cabot BP280 [31] z uwzględnieniem aproksymacji tej grubości w funkcji ciśnienia względnego w przedziale wielowarstwy do statystycznej grubości filmu otrzymanej na podstawie danych adsorpcyjnych azotu na mezoporowatej uporządkowanej krzemionce MCM-41 [33]. Ponadto wykorzystano poprawione przez Kruka, Jarońca i Sayari (KJS) [34] równanie Kelvina. Właśnie tę zmodyfikowaną metodę BJH, nazywaną metodą KJS, wykorzystano do wyznaczenia funkcji rozkładu objętości porów. Maksyma funkcji rozkładu objętości porów posłużyły do określenia wymiaru mikroporów (w_{mi}) i mezoporów (w_{me}).

Na podstawie funkcji rozkładu objętości porów wyznaczono objętość mikroporów i bardzo małych mezoporów (V_{mi}), całkując rozkład objętości porów w przedziale poniżej 3 nm. Odejmując od całkowitej objętości porów (V_t), wyznaczonej na podstawie pojedynczego punktu izoterm adsorpcji, objętość mikroporów (V_{mi}), wyznaczoną na podstawie całkowania funkcji rozkładu objętości porów, otrzymano objętość mezoporów (V_{me}).

Dyskusja wyników

Proces otrzymywania mezoporowatych kompozytów węglowych z nanocząstkami TiO_2 (rys. 1) realizowano w środowisku kwasowym z wykorzystaniem prekursorów węglowych – rezorcynolu i formaldehydu oraz jako miękkiej matrycy – kopolimeru trójblokowego Lutrol F127. Ponadto w procesie syntezy dodano odpowiednią ilość nanocząstek dwutlenku tytanu o wymiarach ok. 25 nm oraz TEOS, który po procesie hydrolizy i kondensacji kwasu ortokrzemowego wytworzył nanocząstki krzemionkowe. Te ostatnie, w końcowym etapie procesu otrzymywania kompozytowego materiału węglowego, wytrawiano za pomocą roztworu kwasu fluorowodorowego. Ostatecznie otrzymano serię mezoporowatych materiałów węglowych o różnym rozwinięciu mikro- i mezostruktury oraz o zróżnicowanej zawartości nanocząstek dwutlenku tytanu rozproszonych w materiale węglowym.

Tabela 1. Parametry struktury porowatej materiałów węglowych wyznaczone na podstawie niskotemperaturowych izoterm adsorpcji azotu
Table 1. Structural parameters of carbon materials obtained with low temperature nitrogen adsorption isotherms

Materiał węglowy	S_{BET} m^2/g	V_t cm^3/g	V_{mi} cm^3/g	V_{me} cm^3/g	w_{mi} nm	w_{me} nm	Udział mezoporowatości %
ST-A	769	0,75	0,19	0,56	2,04	6,29	75
ST-A-TiO ₂ -0,05	756	0,60	0,10	0,50	2,04	5,74	83
ST-A-TiO ₂ -0,05-TEOS-0,35	713	0,64	0,14	0,50	2,05	6,04	78
ST-A-TiO ₂ -0,05-TEOS-0,70	968	0,87	0,21	0,66	2,09	7,06	76
ST-A-TiO ₂ -0,10	747	0,61	0,13	0,48	1,98	6,11	79
ST-A-TiO ₂ -0,10-TEOS-0,35	801	0,78	0,16	0,62	2,06	7,29	79
ST-A-TiO ₂ -0,10-TEOS-0,70	1093	0,97	0,25	0,72	2,07	6,96	74

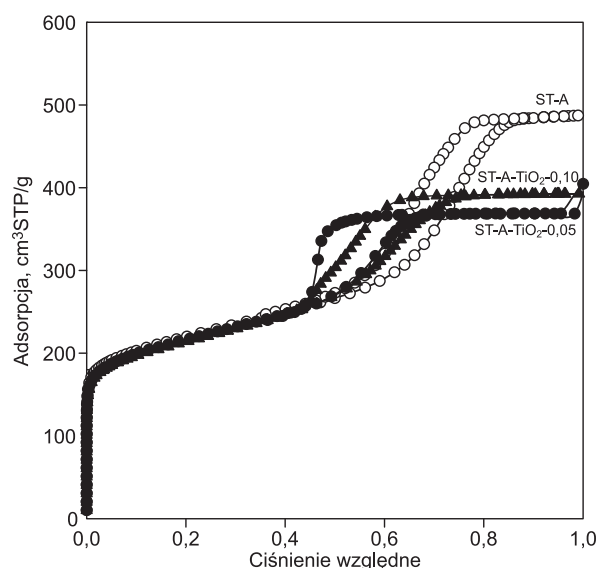
S_{BET} – powierzchnia właściwa materiału wyznaczona metodą BET, V_t – całkowita objętość porów materiału przy $p/p_0=0,99$, V_{mi} – objętość mikroporów materiału wyznaczona w wyniku całkowania funkcji rozkładu objętości porów wyznaczonej metodą KJS w przedziale poniżej 3 nm, V_{me} – objętość mezoporów materiału wyznaczona z różnicy całkowitej objętości porów V_t i objętości mikroporów V_{mi} , w_{mi} – wymiar mikroporów dla maksimum funkcji rozkładu (w przedziale mikroporów) wyznaczonej metodą KJS, w_{me} – wymiar mezoporów dla maksimum funkcji rozkładu (w przedziale mezoporów) wyznaczonej metodą KJS, Udział mezoporowatości – stosunek objętości mezoporów (V_{me}) do całkowitej objętości porów (V_t)

S_{BET} = specific surface area calculated by the BET method; V_t = total pore volume calculated at $p/p_0 = 0.99$; V_{mi} = micropore volume calculated by integration of the pore size distribution (PSD) curve (obtained by the KJS method) up to 3 nm; V_{me} = mesopore volume calculated by subtracting V_{mi} from V_t ; w_{mi} = micropore diameter of small pores (up to 3 nm) at the maximum of the PSD curve obtained by the KJS method; w_{me} = mesopore width at the maximum of the PSD curve obtained by the KJS method; Mesoporosity = the percentage of the volume of mesopores in the total pore volume

Doświadczalne izotermy adsorpcji azotu wyznaczone w temp. -196°C pokazano na rysunkach 2–4. Zgodnie z klasyfikacją IUPAC [35], wszystkie izotermy były IV typu, z pewnym udziałem mikroporowatości oraz ze znacznie większym udziałem mezoporowatości z wyraźnie zaznaczonym charakterystycznym skokiem kondensacji kapilarnej związanym z obecnością jednorodnych mezoporów. Typowe pętle histerezy (H1) potwierdziły występowanie w badanych mezoporowatych kompozytach węglowych jednorodnych mezoporów. Parametry strukturalne obliczone na podstawie izoterm adsorpcji azotu przedstawiono w tabeli 1.

Wszystkie badane mezoporowate węgle, z małym udziałem mikroporów, wykazały dużą powierzchnię właściwą (S_{BET}) zawartą w przedziale od $713 \text{ m}^2/\text{g}$, w przypadku węgla ST-A-TiO₂-0,05-TEOS-0,35, do $1093 \text{ m}^2/\text{g}$, w przypadku węgla ST-A-TiO₂-0,10-TEOS-0,70. Również całkowita objętość porów (V_t) tych węgli osiągnęła duże wartości w przedziale od $0,60 \text{ cm}^3/\text{g}$ (węgiel ST-A-TiO₂-0,05) do $0,97 \text{ cm}^3/\text{g}$ (węgiel ST-A-TiO₂-0,10-TEOS-0,70). Analizując wykresy izoterm adsorpcji przedstawione na rysunku 2 i parametry struktury porowatej tych węgli zamieszczone w tabeli 1 należy stwierdzić, że zarówno dodatek 0,05 mol jak i 0,10 mol nanocząstek dwutlenku tytanu powodował zmniejszenie adsorpcji tych materiałów względem azotu na skutek dodania nieporowatych nanocząstek, co prowadziło do zmniejszenia ilości porowatego węgla na gram próbki. Izotermy adsorpcji w przedziale średnich i wysokich ciśnień względnych były położone wyraźnie niżej względem wyjściowego węgla ST-A bez nanocząstek dwutlenku tytanu. Ma to swoje odzwierciedlenie w wartościach parametrów struktury porowatej, tj. S_{BET} i V_t porównywanych materiałów, które uległy zmniejszeniu.

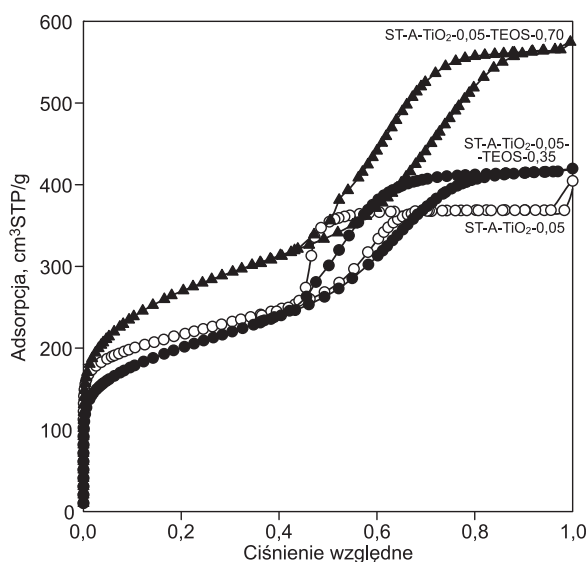
Istotną rolę w zmianach stopnia rozwinięcia struktury porowatej badanych węgli odegrał dodatek tetraetoksydylanu (TEOS). Hydroliza TEOS, a następnie kondensacja wytworzonego kwasu ortokrzemowego i w końcowym etapie otrzymywania węgla rozpuszczenie nanocząstek krzemionki, spowodowało znaczący wzrost stopnia rozwinięcia struktury porowatej tych węgli. Dobrze ilustrują to izotermy adsorpcji (rys. 3) uzyskane w przypadku węgli z dodatkiem 0,05 mol TiO₂ i dodatkiem 0,35 mol lub 0,70 mol TEOS w stosunku do rezorcynolu (jednego z prekursorów węglowych). Szczególnie istotną poprawę



Rys. 2. Niskotemperaturowe izotermy adsorpcji azotu na mezoporowatych węglach bez nanocząstek TiO₂ (ST-A) i z nanocząstkami TiO₂ w ilości 0,05 mol (ST-A-TiO₂-0,05) i 0,10 mol (ST-A-TiO₂-0,10)

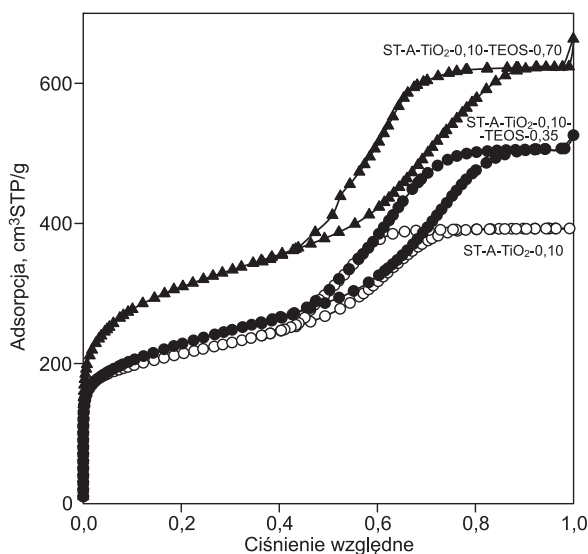
Fig. 2. Low temperature nitrogen adsorption isotherms for mesoporous carbons without TiO₂ nanoparticles (ST-A), and with 0.05 and 0.10 moles of TiO₂ nanoparticles (ST-A-TiO₂-0.05 and ST-A-TiO₂-0.10)

stopnia rozwinięcia struktury porowatej badanych węgli uzyskano przy dodatku 0,70 mol TEOS. Izotermy adsorpcji azotu przedstawione na rysunkach 3 i 4 otrzymane w przypadku węgli z dodatkiem 0,70 mol TEOS były położone wyraźnie wyżej względem pozostałych próbek. Także parametry struktury porowatej węgli przedstawione w tabeli 1 wykazały lepsze rozwinięcie struktury porowatej po dodaniu TEOS. I tak, w przypadku węgla z dodatkiem 0,05 mol TiO₂ zaobserwowano zwiększenie powierzchni właściwej S_{BET} z $756 \text{ m}^2/\text{g}$ (węgiel ST-A-TiO₂-0,05 bez TEOS) do $968 \text{ m}^2/\text{g}$ (węgiel (ST-A-TiO₂-0,05-TEOS-0,70 z największym dodatkiem TEOS). W przypadku węgla ST-A-TiO₂-0,10-TEOS-0,70 powierzchnia S_{BET} wzrosła do $1093 \text{ m}^2/\text{g}$, w porównaniu z $747 \text{ m}^2/\text{g}$ w przypadku węgla ST-A-TiO₂-0,10 (bez TEOS). Podobne wnioski dała analiza całkowitej objętości porów (V_t). Dodatek TEOS znacząco wpływał na wzrost wartości tego parametru



Rys. 3. Niskotemperaturowe izotermi adsorpcji azotu na mezoporowatych węglach z nanocząstkami TiO₂ w ilości 0,05 mol oraz TEOS w ilości 0,35 mol (ST-A-TiO₂-0,05-TEOS-0,35) i 0,70 mol (ST-A-TiO₂-0,05-TEOS-0,70)

Fig. 3. Low temperature nitrogen adsorption isotherms for mesoporous carbons with 0.05 moles of TiO₂ nanoparticles in addition to 0.35 and 0.70 moles of tetraethyl orthosilicate (ST-A-TiO₂-0.05-TEOS-0.35 and ST-A-TiO₂-0.05-TEOS-0.70)



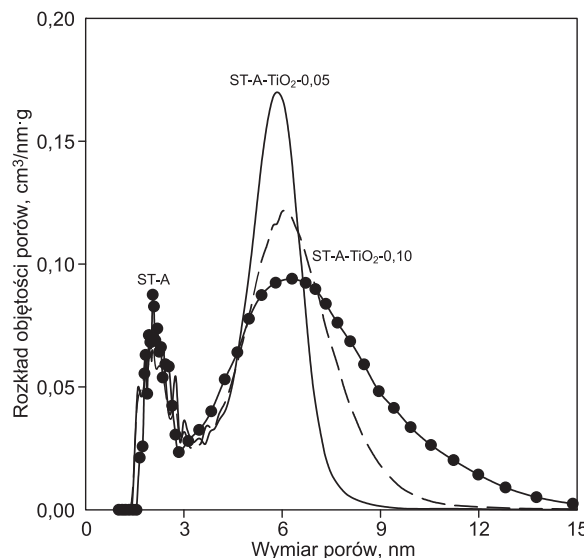
Rys. 4. Niskotemperaturowe izotermi adsorpcji azotu na mezoporowatych węglach z nanocząstkami TiO₂ w ilości 0,10 mol oraz TEOS w ilości 0,35 mol (ST-A-TiO₂-0,10-TEOS-0,35) i 0,70 mol (ST-A-TiO₂-0,10-TEOS-0,70)

Fig. 4. Low temperature nitrogen adsorption isotherms for mesoporous carbons with 0.10 moles of TiO₂ nanoparticles in addition to 0.35 and 0.70 moles of tetraethyl orthosilicate (ST-A-TiO₂-0.10-TEOS-0.35 and ST-A-TiO₂-0.10-TEOS-0.70)

w stosunku do węgla, w syntezie których TEOS był nie dodany. Warto również stwierdzić, że dodanie TEOS spowodowało poprawę struktury porowatej zarówno w obszarze mikro-, jak i mezoporowatości z tym, że poprawa struktury mezoporowatej była znacząco większa. Świadczą o tym wartości V_{mi} i V_{me} wyznaczone wcześniej opisanymi metodami. Wartości V_{mi} zmieniały się w wąskim przedziale od 0,14 cm³/g do 0,21 cm³/g w przypadku kompozytów węglowych z mniejszym dodatkiem TiO₂ i od 0,16 cm³/g do 0,25 cm³/g w przypadku kompozytów z dodatkiem 0,10 mol TiO₂. Także stosunkowo duże zmiany stwierdzono w objętości mezoporów, która wzrosła

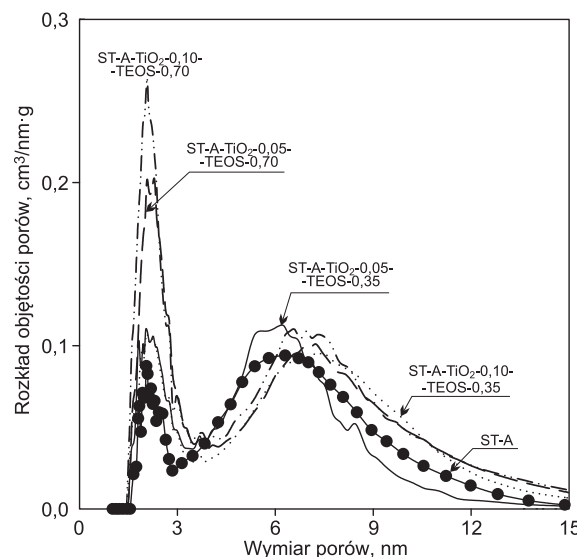
1,5-krotnie wraz z maksymalnym dodatkiem TEOS, w stosunku do węgla bez dodatku TEOS. Dane te pozwalają na stwierdzenie, że w tym układzie dodanie TEOS miało istotny wpływ na zmianę mezoporowatości węgla.

Na rysunkach 5 i 6 pokazano funkcje rozkładu objętości porów badanego węgla ST-A i węglowych kompozytów z nanocząstkami TiO₂. Funkcje te zostały obliczone na podstawie gałęzi adsorpcyjnych izoterm adsorpcyjno-adsorpcyjnych azotu za pomocą metody Barretta-Joynera-Halendy (BJH) [32] zmodyfikowanej przez Kruka-Jaronca-Sayari (KJS) [34].



Rys. 5. Funkcje rozkładu objętości porów mezoporowatych węgla bez nanocząstek TiO₂ (ST-A) i z nanocząstkami TiO₂ w ilości 0,05 mol (ST-A-TiO₂-0,05) i 0,10 mol (ST-A-TiO₂-0,10)

Fig. 5. Pore size distributions for mesoporous carbons without TiO₂ nanoparticles (ST-A), and with 0.05 and 0.10 moles of TiO₂ nanoparticles (ST-A-TiO₂-0.05 and ST-A-TiO₂-0.10)



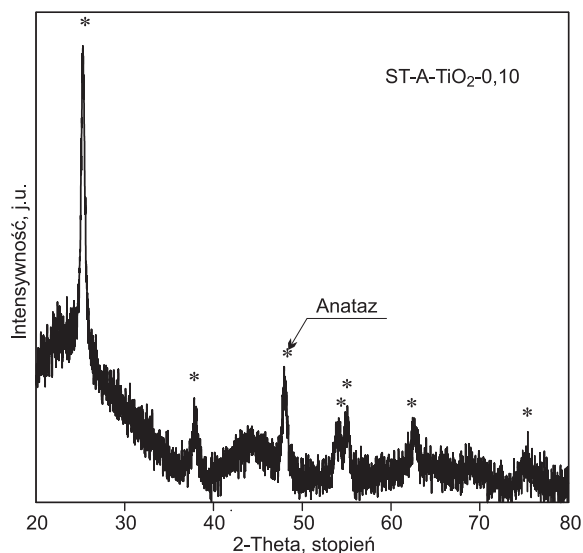
Rys. 6. Funkcje rozkładu objętości porów mezoporowatego węgla bez nanocząstek TiO₂ (ST-A) i węgla z nanocząstkami TiO₂ w ilości 0,05 mol lub 0,10 mol oraz węgla otrzymanych przy użyciu TEOS w ilości 0,35 mol lub 0,70 mol

Fig. 6. Pore size distributions for mesoporous carbon prepared without titania nanoparticles (ST-A) and carbons obtained with the addition of titania nanoparticles (0.05 or 0.10 moles) in the presence of TEOS (0.35 or 0.70 moles)

Funkcje rozkładu zawierały dwa piki – pierwszy odpowiadający mikroporom i drugi odpowiadający mezoporom.

Piki odpowiadające mikroporom miały mniejszą dyspersję niż piki charakteryzujące mezopory. Maksima pików odpowiadających mikroporom były położone w przedziale od 1,98 nm do 2,09 nm, natomiast maksima pików odpowiadających mezoporom w przedziale od 5,74 nm do 7,29 nm. Zmiany położenia maksimów pików w związku z dodawaniem TiO_2 i TEOS nie były więc dość znaczące, natomiast oba te dodatki istotnie wpłynęły na wysokość pików zarówno w obszarze mikro-, jak i mezoporowatości. Dokładne wartości położenia maksimów pików, odpowiadające mikroporom (w_{mi}) i mezoporom (w_{me}), zawarte są w tabeli 1, w której w ostatniej kolumnie przedstawiono też procentowy udział mezoporowatości w całkowitej porowatości badanych kompozytowych materiałów węglowych. Okazało się, że były to węgle ze znaczącą przewagą objętości mezoporów (74÷83%).

Na rysunku 7 przedstawiono widma szerokokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego otrzymane w przypadku mezoporowatego kompozytu węglowego z nanocząstkami TiO_2 . Rejestrację widma przeprowadzono w przedziale kąta 2θ od 20° do 80° z krokiem $0,02^\circ$. Wyniki pomiarów wykazały, że badane kompozyty węglowe otrzymane metodą miękkiego odwzorowania zawierały krystaliczne nanocząstki dwutlenku tytanu TiO_2 (anatazu).



Rys 7. Widmo szerokokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (XRD) kompozytu węglowego z nanocząstkami TiO_2 (ST-A- TiO_2 -0,10)

Fig. 7. Wide-angle XRD pattern of the carbon composite with TiO_2 nanoparticles (ST-A- TiO_2 -0.10)

Podsumowanie

Wykazano, że mezoporowate węgle z dodatkiem nanocząstek dwutlenku tytanu mają jednorodną, bardzo dobrze rozwiniętą strukturę porowatą, a co za tym idzie – bardzo dobre właściwości adsorpcyjne. Stwierdzono, że dodanie nanocząstek dwutlenku tytanu o wymiarach ok. 25 nm nieco pogarszyło te właściwości w stosunku do azotu, natomiast wprowadzenie TEOS w procesie syntezy węgla, a następnie hydroliza i kondensacja kwasu ortokrzemowego z wytworzeniem nanocząstek SiO_2 i ich rozpuszczenie spowodowało znaczącą poprawę stopnia rozwinięcia struktury mezoporowatej otrzymanych w ten sposób węgla. Mezoporowate kompozyty węglowe z dodatkiem dwutlenku tytanu o dobrze rozwiniętej strukturze porowatej mogą być z powodzeniem stosowane w procesach adsorpcyjnych i katalitycznych.

Praca naukowa została sfinansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego ze środków przeznaczonych na naukę, jako projekty NN 204154836 i BS 038/2010.

LITERATURA

1. 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.
2. J. HU, T.W. ODOM, C.M. LIEBER: Chemistry and physics in one dimension: Synthesis and properties of nanowires and nanotubes. *Accounts of Chemical Research* 1999, Vol. 32, No. 5, pp. 435–445.
3. J. CHOMA, M. JARONIEC, M. KLOSKE, A. ZAWIŚLAK: Mezoporowate materiały węglowe: Synteza z wykorzystaniem matrycy krzemionkowych i charakterystyka właściwości adsorpcyjnych. *Ochrona Środowiska* 2008, vol. 30, nr 2, ss. 3–15.
4. J. CHOMA, M. JARONIEC, M. KLOSKE: Zastosowanie uporządkowanych nanomateriałów krzemionkowych i węglowych w inżynierii środowiska. *Ochrona Środowiska* 2007, vol. 29, nr 3, ss. 3–12.
5. R. RYOO, S.H. JOO, S. JUN: Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation. *Journal of Physical Chemistry B* 1999, Vol. 103, pp. 7743–7747.
6. S. ZHU, H. ZHOU, M. HIBINO, I. HONMA, M. ICHIHAIRA: Synthesis of MnO_2 nanoparticles confined in ordered mesoporous carbon using sonochemical method. *Advanced Functional Materials* 2005, Vol. 15, No. 3, pp. 381–386.
7. J.M. CAO, Y.L. CAO, X. CHANG, M.B. ZHENG, J.S. LIU, H.M. JI: Synthesis of silver nanoparticles within ordered CMK-3 mesoporous carbon. *Studies in Surface Science and Catalysis* 2005, Vol. 156, pp. 423–426.
8. C. LIANG, S. DAI: Synthesis of mesoporous carbon materials via enhanced hydrogen-bonding interaction. *Journal of the American Chemical Society* 2006, Vol. 128, pp. 5316–5317.
9. F.Q. ZHANG, Y. MENG, D. GU, Y. YAN, C.Z. YU, B. TU, D.Y. ZHAO: A facile aqueous route to synthesize highly ordered mesoporous polymers and carbon framework with 3D bicontinuous cubic structure. *Journal of the American Chemical Society* 2005, Vol. 127, pp. 13508–13509.
10. P.F. FULVIO, C. LIANG, S. DAI, M. JARONIEC: Mesoporous carbon materials with ultrathin pore walls and highly dispersed nickel nanoparticles. *European Journal of Inorganic Chemistry* 2009, pp. 605–612.
11. X. WANG, S. DAI: A simple method to ordered mesoporous carbons containing nickel nanoparticles. *Adsorption* 2009, Vol. 15, pp. 138–144.
12. Z. LEI, Y. XIAO, L. DANG, S. BAI, L. AN: Graphitized carbon with hierarchical mesoporous structure templated from colloidal silica particles. *Microporous and Mesoporous Materials* 2008, Vol. 109, pp. 109–117.
13. J. ZHOU, J. HE, T. WANG, D. SUN, G. ZHAO, X. CHEN, D. WANG, Z. DI: NiCl_2 assisted synthesis of ordered mesoporous carbon and a new strategy for a binary catalyst. *Journal of Materials Chemistry* 2008, Vol. 18, pp. 5776–5781.
14. J. YAO, L. LI, H. SONG, C. LIU, X. CHEN: Synthesis of magnetic separable ordered mesoporous carbons from $\text{F127}/[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2/\text{resorcinol-formaldehyde}$ composites. *Carbon* 2009, Vol. 47, pp. 436–444.
15. Y. ZHAI, Y. DOU, X. LIU, B. TU, D.Y. ZHAO: One-pot synthesis of magnetically separable ordered mesoporous carbon. *Journal of Materials Chemistry* 2009, Vol. 19, pp. 1–10.
16. J. GÓRKA, M. JARONIEC: Incorporation of inorganic nanoparticles into mesoporous carbons synthesized by soft templating. *Journal of Physical Chemistry C* 2008, Vol. 112, pp. 11657–11660.
17. R. LIU, Y. REN, Y. SHI, F. ZHANG, L. ZHANG, B. TU, D.Y. ZHAO: Controlled synthesis of ordered mesoporous C- TiO_2 nanocomposites with crystalline titania frameworks from organic-inorganic-amphiphilic coassembly. *Chemistry of Materials* 2008, Vol. 20, pp. 1140–1146.

18. X. QIAN, Y. WAN, Y. WEN, N. JIA, H. LI, D.Y. ZHAO: Synthesis of ordered mesoporous crystalline carbon-anatase composites with high titania contents. *Journal of Colloid and Interface Science* 2008, Vol. 328, pp. 367–373.
19. S.K. DAS, S. DARMAKOLLA, A.J. BHATTACHARYYA: High lithium storage in micrometre sized mesoporous spherical self-assembly of anatase titania nanospheres and carbon. *Journal of Materials Chemistry* 2010, Vol. 20, pp. 1600–1606.
20. J.L. FARIA, W. WANG: Carbon materials in photocatalysis. In: *Carbon Materials for Catalysis* [Eds. P. SERP, J.L. FIGUEIREDO], Wiley, Hoboken, New Jersey 2009.
21. S. SAKTHIVEL, H. KISCH: Daylight photocatalysis by carbon-modified titanium dioxide. *Angewandte Chemie – International Edition* 2003, Vol. 42, pp. 4908–4911.
22. B. LIU, H.C. ZENG: Carbon nanotubes supported mesoporous mesocrystals of anatase TiO₂. *Chemistry of Materials* 2008, Vol. 20, pp. 2711–2718.
23. J. GRZECHULSKA-DAMAZEL: Preparation and characterization of titania coating used as a photoactive refill in the process of water purification. *Environment Protection Engineering* 2010, Vol. 36, No. 2, pp. 63–74.
24. Y. XIAO, L. DANG, L. AN, S. BAI, Z. LEI: Photocatalytic degradation of rhodamine B and phenol by TiO₂ loaded on mesoporous graphitic carbon. *Chinese Journal of Catalysis* 2008, Vol. 29, No. 1, pp. 31–36.
25. J. PRZEPIÓRSKI: Badania nad preparatą oraz fizykochemicznymi właściwościami modyfikowanych materiałów węglowych pod kątem praktycznych zastosowań. *Prace Naukowe Politechniki Szczecińskiej* 2007, t. 9, nr 603, ss. 3–108.
26. X. WANG, C. LIANG, S. DAI: Facile synthesis of mesoporous carbons with high thermal stability by self-assembly of resorcinol-formaldehyde and block copolymers under highly acidic conditions. *Langmuir* 2008, Vol. 24, pp. 7500–7505.
27. 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.
28. S.J. GREGG, K.S.W. SING: Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press, New York 1982.
29. M. JARONIEC, K. KANEKO: Physicochemical foundations for characterization of adsorbents by using high-resolution comparative plots. *Langmuir* 1997, Vol. 13, pp. 6589–6596.
30. J. CHOMA, M. JARONIEC: Nowe metody opisu struktury porowatej węgla aktywnych na podstawie danych adsorpcyjnych. *Ochrona Środowiska* 1999, vol. 21, nr 3, ss. 13–17.
31. 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.
32. 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.
33. J. CHOMA, M. JARONIEC, M. KLOSKE: Improved pore size analysis of carbonaceous adsorbents. *Adsorption Science & Technology* 2002, Vol. 20, pp. 307–315.
34. 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.
35. K.S.W. SING, D.H. EVERETT, R.A.W. HAUL, L. MOSCOU, R.A. PIEROTTI, J. ROUQUEROL, T. SIEMIENIEWSKA: Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry* 1985, Vol. 57, pp. 603–619.

Choma, J., Jedynak, K., Gorka, J., Jaroniec, M. Adsorption Properties of Mesoporous Carbons with Titania Nanoparticles Obtained in the Presence of Block Copolymers. *Ochrona Środowiska* 2010, Vol. 32, No. 4, pp. 3–9.

Abstract: The soft-templated mesoporous carbons were successfully synthesized in the presence of titania nanoparticles, with resorcinol and formaldehyde as carbon precursors and triblock copolymer EO₁₀₁PO₅₆EO₁₀₁ as a soft template. Two different loadings of 25 nm titania nanoparticles (0.05 or 0.10 mol) were introduced into the carbon framework. Since titania addition lowers the adsorption volume of the composite materials, the reaction mixture was supplied with TEOS (tetraethyl orthosilicate).

Its addition improves porosity by removing the TEOS-generated silica species, without disturbing mesophase formation. The final composite materials exhibit a high surface area (~1000 m²/g) and a large total pore volume (~1 cm³/g), where mesoporosity accounts for ~75–80% of the total pore volume. Pore size distribution curves confirmed the presence of micropores (~2.0–2.1 nm) and mesopores (~6.0–7.0 nm). The well-developed porous structure with embedded titania nanoparticles substantiates the applicability of these composite materials in many catalytic and adsorption processes.

Keywords: Adsorption, synthesis, mesoporous carbon, nanoparticles, titania, block copolymer.