

Jerzy Choma, Katarzyna Jedynak, Joanna Górka, Mietek Jaroniec

## Morfologia i właściwości adsorpcyjne mezoporowatych węgla z nanocząstkami srebra

Nanoporowate materiały zawierające nanocząstki metali mają unikalne właściwości wynikające zarówno z nanometrycznych wymiarów cząstek, jak i bardzo rozwiniętej struktury porowatej, zapewniającej dużą powierzchnię właściwą, istotną w wielu procesach fizykochemicznych. Przed tą klasą materiałów rysują się ogromne możliwości zastosowań, począwszy od adsorpcji i katalizy, a skończywszy na sensorach czy najnowszych nośnikach leków [1]. Wśród nanoporowatych materiałów szczególnie interesujące są uporządkowane węgle z mezoporami, czyli porami zawartymi w przedziale od 2 nm do 50 nm, ponieważ mają one dużą powierzchnię właściwą oraz jednorodne i łatwo dostępne pory o pożądanym wymiarze i geometrii [2–5]. Od 1999 r., w którym R. Ryoo i wsp. [6] opublikowali pierwszą pracę nt. uporządkowanych węgla mezoporowatych, rozpoczął się bardzo intensywny rozwój tej dziedziny chemii nanomateriałów. Niewiele lat później pojawiły się pierwsze prace nt. mezoporowatych kompozytów węglowych zawierających nanocząstki metali lub tlenków metali [7–9].

Srebro, dzięki swym wyjątkowym właściwościom, w tym szczególnie działaniu antybakteryjnym, jest bardzo często wykorzystywane jako dodatek do różnego rodzaju materiałów, w tym i materiałów węglowych, zwłaszcza wówczas, kiedy te materiały są stosowane do oczyszczania wody. Autorzy prac [10, 11] dodawali nanocząstki srebra do włókien węglowych otrzymanych ze smoły węglowej aktywowanych parą wodną. Tak otrzymany kompozyt węglowo-srebrowy wykazywał dobre właściwości adsorpcyjne względem jodu i błękitu metylenowego z roztworów wodnych. Ponadto nanowłókna węglowe, zarówno ze srebrem, jak i bez, wykazywały podobne właściwości adsorpcyjne względem azotu, co oznacza, że obecność nanocząstek srebra nie miała istotnego wpływu na właściwości adsorpcyjne węgla względem azotu. Obserwacje te dotyczyły porównania zarówno aktywowanych nanowłókien węglowych, jak i nanowłókien węglowych zawierających od 0,1% do 1% srebra. W pracy [8] opisano uporządkowany mezoporowaty węgiel CMK-3 z nanocząstkami srebra, otrzymany w wyniku impregnacji roztworem  $\text{AgNO}_3$ , a następnie termicznego rozkładu tej soli. Stosując transmisyjną mikroskopię elektronową (TEM) wykazano, że nanocząstki srebra o wymiarach ok. 3 nm znajdują się

w tunelowych porach węgla CMK-3. W pracy [12] opisano antybakteryjne właściwości kompozytów węglowo-srebrowych otrzymanych w wyniku impregnacji włókien węglowych roztworem azotanu(V) srebra ( $\text{AgNO}_3$ ). Wykazano, że włókna impregnowane zaledwie 1% wag. roztworem  $\text{AgNO}_3$  miały silne właściwości antybakteryjne w stosunku do gronkowca złocistego (*Staphylococcus aureus*) oraz pałeczki okrężnicy (*Escherichia coli*). Autorzy pracy podejrzewali, że dystrybucja nanocząstek srebra w materiale węglowym była bardzo ważnym czynnikiem, który istotnie wpływał na ogólne właściwości końcowego kompozytu. W przypadku opisywanych kompozytów, na podstawie badań za pomocą TEM i XRD, stwierdzono, że nanocząstki srebra były niejednorodnie rozproszone w matrycy węglowej [13].

Inny interesujący sposób otrzymywania mezoporowatych węgla z nanocząstkami srebra oraz nanokoloidalnej krzemionki (jako twardej matrycy) zaproponowali M. Jaroniec i wsp. [14] oraz J. Choma i wsp. [15]. Synteza ta polegała na sprasowaniu koloidalnych nanocząstek krzemionki i srebra do postaci monolitu, który zaimpregnowano żywicą fenolową będącą prekursorem węglowym. Tak przygotowany materiał kompozytowy skarbonizowano, po czym rozpuszczono matrycę krzemionkową kwasem fluorowodorowym. Ostateczny mezoporowaty węgiel z nanocząstkami srebra charakteryzował się dużymi i jednorodnymi mezoporami, odzwierciedlającymi kształt i wymiar nanocząstek zastosowanej krzemionki (kulki o średnicy ok. 27 nm), dużą powierzchnią właściwą (ok.  $830 \text{ m}^2/\text{g}$ ) i dużą objętością porów (ok.  $2,32 \text{ cm}^3/\text{g}$ ). W pracy [16] opisano otrzymywanie membran węglowych zawierających nanocząstki srebra i ich wykorzystanie do rozdzielania mieszanin gazowych wodoru i azotu oraz dwutlenku węgla i metanu. W procesie otrzymywania tych membran zaobserwowano ciekawe zjawisko, polegające na przemieszczaniu się nanocząstek srebra i ich agregacji w strukturze membrany węglowej podczas karbonizacji. Autorzy pracy [17] zaproponowali metodę osadzania nanocząstek metalicznego srebra na powierzchni i w porach węgla aktywnego za pomocą superkrytycznej impregnacji wodą. Jako źródło srebra wykorzystano roztwór octanu srebra. Stwierdzono, że srebro w tych warunkach było jednorodnie i dobrze rozproszone na powierzchni węgla aktywnego. Sposób otrzymywania i charakterystykę fizykochemicznych właściwości membran otrzymanych z włókien octanu celulozy z nanocząstkami srebra przeznaczonych do oczyszczania wody przedstawiono w pracy [18]. Stwierdzono znaczne antybakteryjne właściwości tych membran w stosunku do

Prof. dr hab. inż. J. Choma, mgr K. Jedynak: Uniwersytet Humanistyczno-Przyrodniczy Jana Kochanowskiego w Kielcach, Wydział Matematyczno-Przyrodniczy, Zakład Chemii Fizycznej, ul. Świętokrzyska 15 G, 25-406 Kielce, [jchoma@wat.edu.pl](mailto:jchoma@wat.edu.pl), [kjedynak1106@poczta.fm](mailto:kjedynak1106@poczta.fm)  
Dr J. Górka, prof. dr hab. M. Jaroniec: Kent State University, Department of Chemistry, Kent, Ohio 44-242 USA, [jgorka@kent.edu](mailto:jgorka@kent.edu), [jaroniec@kent.edu](mailto:jaroniec@kent.edu)

bakterii pałeczki okrężnicy (*E. coli*) i gronkowca złocistego (*S. aureus*). Oprócz węgla, nanocząstki srebra dodaje się także do innych mezoporowatych materiałów, np. mezoporowatych krzemionek. Jednym z przykładów może być wykorzystanie mezoporowatego aerożelu krzemionkowego z 1%, 5%, 10% i 25% wag. dodatkiem srebra, jako katalizatora selektywnego utleniania benzenu [19]. Pokazano, że aerożel krzemionkowy z 1% wag. zawartością srebra był bardzo skutecznym katalizatorem utleniania par benzenu do dwutlenku węgla z dużą wydajnością i dobrą selektywnością. W badaniach [20] otrzymano mezoporowatą krzemionkę z tetraetoksyilanu (TEOS) i polimeru Brij-75, w której kationy srebra przyłączyły się do powierzchni ścianek porów w wyniku posyntezowej impregnacji wodnym roztworem octanu srebra. Bazując na licznych wynikach badań spektroskopowych (spektroskopii fotoelektronów wzbudzonych promieniowaniem rentgenowskim – XPS, spektroskopii elektronów Augera – XE-AES, dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego – XRD oraz transmisyjnej mikroskopii elektronowej – TEM) stwierdzono, że na powierzchni ścianek porów utworzyły się sferyczne nanocząstki srebra o wymiarach od 3 nm do 20 nm.

W ciekawych pracach przeglądowych [21, 22] omówiono zastosowanie nanocząstek dwutlenku tytanu, trójtlenku glinu, dwutlenku krzemu, srebra i innych nanocząstek do otrzymywania polimerowych i ceramicznych membran, przedstawiając najnowsze osiągnięcia w zastosowaniu nowych nanomateriałów w procesach oczyszczania wód powierzchniowych i podziemnych oraz ścieków przemysłowych zanieczyszczonych toksycznymi jonami metali ciężkich, radionuklidami, rozpuszczonymi substancjami organicznymi i nieorganicznymi, a także bakteriami i wirusami.

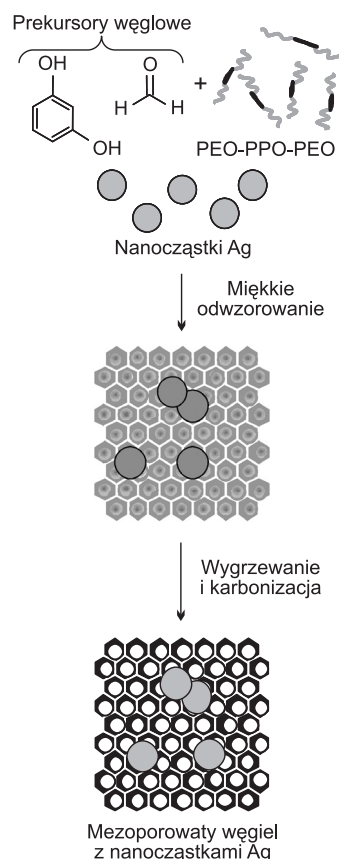
W niniejszej pracy przedstawiono sposób otrzymywania porowatych nanokompozytów składających się z mezoporowatego materiału węglowego i nanocząstek metalicznego srebra. Nanokompozyty otrzymano metodą miękkiego odwzorowania, a schemat tej metody przedstawiono na rysunku 1. Zasadniczym celem pracy było otrzymanie mezoporowatych węgli z nanocząstkami srebra wbudowanymi w matrycę węglową. Istotną częścią tej pracy była również charakterystyka właściwości adsorpcyjnych tych materiałów na podstawie niskotemperaturowych izoterm adsorpcji azotu. Badano także te materiały za pomocą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD) i skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), aby potwierdzić obecność cząstek srebra oraz określić morfologię i porowatość otrzymanych kompozytów węglowych.

## Część doświadczalna

Do otrzymania porowatych nanokompozytów, składających się z mezoporowatego materiału węglowego i nanocząstek metalicznego srebra, zastosowano rezorcynol i nanoproszek Ag (~90 nm) z firmy Sigma-Aldrich (Niemcy), Lutrol F127 ( $\text{EO}_{101}\text{PO}_{56}\text{EO}_{101}$ ;  $M_{cz}=12600$  u) z firmy BASF (Niemcy), natomiast etanol (96%), kwas solny (35÷38%) i formaldehyd (37%) z firmy Chempur (Polska).

## Synteza

Mezoporowate kompozyty węglowe otrzymano na podstawie zmodyfikowanej metody zaproponowanej w pracy [23]. W typowej syntezie 2,5 g rezorcynolu i 2,5 g politolenu etylenu/politolenu propylenu/politolenu etylenu,



Rys. 1. Ilustracja metody otrzymywania mezoporowatych węgli z nanocząstkami srebra

Fig. 1. Synthesis of mesoporous carbons with embedded silver nanoparticles

czyli kopolimeru trójblokowego Lutrol F127, rozpuszczono w  $11,9\text{ cm}^3$  etanolu i  $6,6\text{ cm}^3$  wody. Po całkowitym rozpuszczeniu do roztworu dodano 0,1 g lub 0,2 g nanocząstek srebra i energicznie mieszano przez 30 min. Dalej wkroplono pipetą  $2,2\text{ cm}^3$  stężonego kwasu solnego i mieszano przez kolejne 30 min. Następnie do mieszaniny dodano  $2,5\text{ cm}^3$  37% roztworu formaldehydu i mieszano dopóki mieszanina nie rozdzieliła się na dwie warstwy. Polimerową dolną warstwę przelano na szalkę Petriego i przeniesiono do suszarki laboratoryjnej, w której wygrzewano polimer w temperaturze  $100\text{ }^\circ\text{C}$  w ciągu 24 h. Obróbkę termiczną i dalej karbonizację filmu polimerowego prowadzono w rurze kwarcowej pieca elektrycznego z automatyczną regulacją temperatury w atmosferze przepływającego azotu, ogrzewając materiał na łódkach kwarcowych do temperatury  $400\text{ }^\circ\text{C}$  z szybkością ogrzewania  $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , następnie tę szybkość zwiększono do  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  i ogrzewano do temperatury  $850\text{ }^\circ\text{C}$ , by ostatecznie karbonizować żywicę fenolową w ciągu 2 h w tej temperaturze. Mezoporowaty materiał węglowy bez nanocząstek srebra oznaczono symbolem ST-A, natomiast materiały z 10% wag. lub 20% wag. zawartością nanocząstek srebra oznaczono odpowiednio symbolami ST-A-Ag10% i ST-A-Ag20%. W każdej z syntez otrzymywano ok. 1 g materiału.

## Pomiary

Izotermie adsorpcji azotu wyznaczono w temperaturze  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  za pomocą objętościowego analizatora adsorpcyjnego ASAP 2020 firmy Micromeritics (Norcross, GA, USA). Wszystkie próbki przed pomiarami adsorpcyjnymi odgazowano w ciągu 2 h w temperaturze  $200\text{ }^\circ\text{C}$ .

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

Zdjęcia badanych materiałów wykonano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) LEO 1530 firmy Zeiss (Niemcy) wykorzystując napięcie 20 kV.

## Obliczenia

Na podstawie doświadczalnych, niskotemperaturowych (-196°C), izoterm adsorpcji azotu na mezoporowatych kompozytach węglowych bez nanocząstek srebra (ST-A) i z nanocząstkami srebra (ST-A-Ag10% i ST-A-Ag20%) wyznaczono standardowe parametry charakteryzujące mezostrukturę tych węgla [24–29]. Powierzchnię właściwą mezoporowatych kompozytów wyznaczono metodą Brunauera-Emmetta-Tellera ( $S_{BET}$ ) na podstawie izoterm adsorpcji azotu w przedziale ciśnień względnych od 0,05 do 0,2, uwzględniając powierzchnię zajmowaną przez pojedynczą cząsteczkę azotu w monowarstwie adsorpcyjnej równą 0,162 nm<sup>2</sup> [24]. Całkowitą objętość porów ( $V_t$ ), będącą sumą objętości mikro- ( $V_{mi}$ ) i mezoporów ( $V_{me}$ ), wyznaczono z jednego punktu izoterm adsorpcji azotu odpowiadającego ciśnieniu względnemu  $p/p_0=0,99$  [25]. Funkcje rozkładu objętości porów badanych kompozytów węglowych wyznaczono na podstawie krzywej adsorpcyjnej izoterm adsorpcji-desorpcji azotu za pomocą metody Barretta-Joynera-Halendy (BJH) [29]. W przeciwieństwie do oryginalnej pracy [29], w prezentowanych badaniach wykorzystano statystyczną grubość filmu adsorpcyjnego, obliczoną na podstawie adsorpcji azotu na nieporowatej sadzy Cabot BP280 [28]. W obliczeniach tych uwzględniono aproksymację grubości filmu adsorpcyjnego azotu na mezoporowatej, uporządkowanej heksagonalnie, krzemionce MCM-41 [30]. Ponadto w obliczeniach funkcji rozkładu objętości porów wykorzystano poprawione przez M. Kruka, M. Jarońca i A. Sayari (KJS) [31] równanie Kelvina. Tak zmodyfikowana metoda BJH, znana jako metoda KJS, była wykorzystana do wyznaczenia funkcji rozkładu objętości porów. Maksima funkcji rozkładu objętości porów posłużyły do określenia wymiaru mikroporów ( $w_{mi}$ ) i mezoporów ( $w_{me}$ ).

Na podstawie funkcji rozkładu objętości porów obliczonych za pomocą własnego programu numerycznego 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 poprzez całkowanie funkcji rozkładu objętości porów) otrzymano objętość mezoporów ( $V_{me}$ ).

## Dyskusja wyników

Schematyczna ilustracja procesu syntezy mezoporowatych węgla metodą miękkiego odwzorowania (rys. 1) pokazuje, że tą metodą można otrzymać mezoporowate kompozyty węglowe zawierające nanocząstki nieorganiczne, np. srebra. W metodzie tej wykorzystuje się kopolimery trójblokowe, jako miękkie matryce, oraz żywice fenolowe, jako prekursorzy węglowe. Nanocząstki srebra stosowane są natomiast do modyfikacji właściwości adsorpcyjno-katalitycznych mezoporowatych węgla. W procesie syntezy tych materiałów niezbędny jest etap karbonizacji, w wyniku którego następuje zwęglenie żywicy fenolowej, poprzedzone rozkładem kopolimeru trójblokowego w temperaturze ok. 400°C, co powoduje uwolnienie wnętrza mezoporów istotnych w potencjalnych zastosowaniach tych materiałów w charakterze adsorbentów i katalizatorów.

Doświadczalne izoterm adsorpcji na mezoporowatym węglu ST-A (bez nanocząstek srebra) i dwóch próbkach tego węgla ST-A-Ag10% i ST-A-Ag20% (odpowiednio z 10% i 20% wag. zawartością nanocząstek srebra) przedstawiono na rysunku 2. Zgodnie z klasyfikacją IUPAC [32], otrzymane doświadczalne izoterm adsorpcji były IV typu, charakterystycznego w przypadku materiałów mezoporowatych, natomiast pętle histerezy były typu H1, oznaczającego, że materiały te zawierały mezopory dostępne dla cząsteczek azotu. Parametry strukturalne obliczone na podstawie izoterm adsorpcji azotu przedstawiono w tabeli 1.

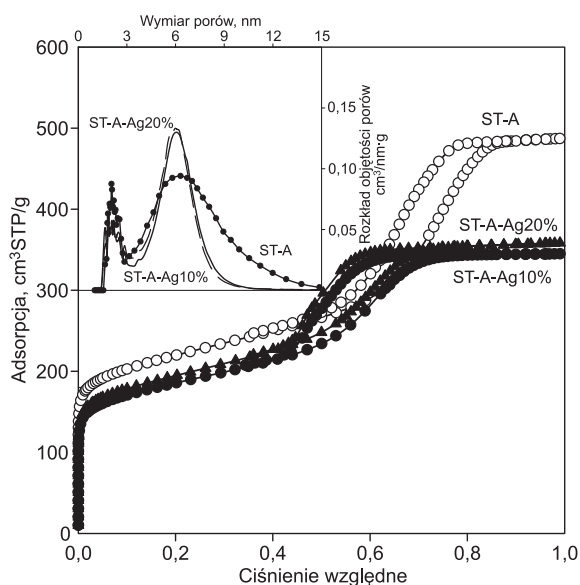
Badane materiały charakteryzowały się względnie małą mikroporowatością i oczywiście dużą mezoporowatością, co było bardzo typowe w przypadku materiałów węglowych otrzymanych metodą miękkiego odwzorowania z wykorzystaniem żywic fenolowych. Wyznaczona powierzchnia właściwa zmieniała się w przedziale od 769 m<sup>2</sup>/g (czysty węgiel ST-A) do 644 m<sup>2</sup>/g (węgiel ST-A-Ag10% z 10% wag. dodatkiem nanocząstek srebra).

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

Materiał węglowy	$S_{BET}$ m <sup>2</sup> /g	$V_t$ cm <sup>3</sup> /g	$V_{mi}$ cm <sup>3</sup> /g	$V_{me}$ cm <sup>3</sup> /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-Ag10%	644	0,53	0,14	0,39	2,04	6,06	74
ST-A-Ag20%	676	0,55	0,16	0,39	2,05	5,97	71

$S_{BET}$  – 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 przy maksimum funkcji rozkładu (w przedziale mikroporów) wyznaczonej metodą KJS,  $w_{me}$  – wymiar mezoporów przy maksimum funkcji rozkładu (w przedziale mezoporów) wyznaczonej metodą KJS, Udział mezoporowatości – udział procentowy objętości mezoporów ( $V_{me}$ ) w całkowitej objętości porów ( $V_t$ )

$S_{BET}$  = specific surface area of the material determined by the BET method;  $V_t$  = total pore volume at  $p/p_0=0,99$ ;  $V_{mi}$  = micropore volume of the material calculated by integrating the function of the pore size distribution obtained with the KJS method over the range below 3 nm;  $V_{me}$  = mesopore volume of the material determined from the difference between total pore volume ( $V_t$ ) and micropore volume ( $V_{mi}$ );  $w_{mi}$  = micropore size at the maximum of the distribution function (within the micropore range) determined by the KJS method;  $w_{me}$  = mesopore size at the maximum of the distribution function (within the mesopore range) determined by the KJS method; Mesoporosity = percentage of mesopore volume ( $V_{me}$ ) in the total pore volume ( $V_t$ )



Rys. 2. Niskotemperaturowe izotermy adsorpcji azotu i funkcje rozkładu objętości porów mesoporowatego węgla bez nanocząstek srebra (ST-A) i z nanocząstkami srebra w ilości 10% wag. (ST-A-Ag10%) i 20% wag. (ST-A-Ag20%)

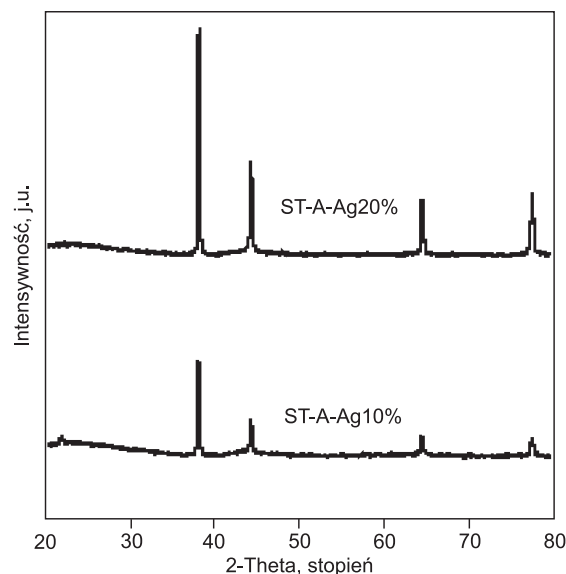
Fig. 2. Low temperature nitrogen adsorption isotherms and corresponding pore size distribution functions for mesoporous carbons without Ag nanoparticles (ST-A), and with 10wt% and 20wt% of Ag nanoparticles (ST-A-Ag10% and ST-A-Ag20%)

Jak widać na rysunku 2, węgle zawierające nanocząstki srebra miały nieco gorsze właściwości adsorpcyjne, w porównaniu z węglem bez tych nanocząstek, co wynikało z ich mniejszej powierzchni właściwej i mniejszej objętości porów przypadających na jeden gram tego materiału. Było to spowodowane przede wszystkim wprowadzeniem do matrycy węglowej nieporowatych nanocząstek srebra o dużej gęstości, znacznie większej od gęstości czystego węgla. Podobne pogorszenie się właściwości adsorpcyjnych obserwowano w przypadku kompozytów mesoporowatych z nanocząstkami  $\text{TiO}_2$ , w porównaniu z właściwościami czystego węgla ST-A [33].

Funkcje rozkładu objętości porów obliczono według danych z gałęzi adsorpcyjnych, wykorzystując metodę Kruka-Jarońca-Sayari (KJS) i przedstawiono je na rysunku 2. Każda z tych krzywych składała się z dwóch pików, z których jeden odpowiadał rozkładowi mikroporów z maksimum położonym ok.  $2,04 \div 2,05$  nm, a drugi rozkładowi mezoporów z maksimum położonym w przedziale  $5,79 \div 6,29$  nm. Piki odpowiadające rozkładowi mikroporów były niższe i charakteryzowały się znacznie mniejszą dyspersją, w porównaniu z pikami odpowiadającymi mezoporom. Porównując położenie pików odpowiadających mikroporom oraz ich wysokości i dyspersję można stwierdzić że dodatek nawet dość znaczny nanocząstek srebra nie wpłynął na mikroporowatość otrzymanych kompozytów węglowo-srebrowych, natomiast miał istotny wpływ na przebieg funkcji rozkładu objętości mezoporów, w porównaniu z czystym węglem ST-A. Zaobserwowano istotne zwiększenie wysokości pików i zmniejszenie ich dyspersji w przypadku próbek ST-A-Ag10% i ST-A-Ag20%, w porównaniu z węglem ST-A bez nanocząstek srebra.

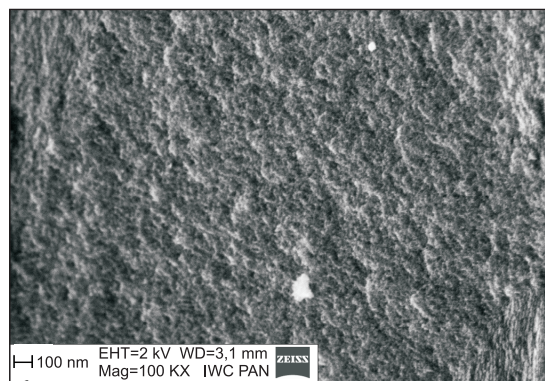
Podsumowując rozważania dotyczące wpływu nanocząstek srebra na właściwości adsorpcyjne otrzymanych kompozytów węglowo-srebrowych trzeba stwierdzić, że właściwości te nieco się pogorszyły, nie na tyle jednak, aby tych kompozytów nie można było uważać za dobre adsorbenty o dużej powierzchni właściwej i dużej objętości porów.

Na rysunku 3 przedstawiono widma szerokokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (XRD) w przypadku mezoporowatych kompozytów zawierających w matrycy węglowej nanocząstki srebra. Wszystkie piki potwierdziły obecność srebra o sześciennym symetrii  $Fm\bar{3}m$  (karta o numerze 087-0597).



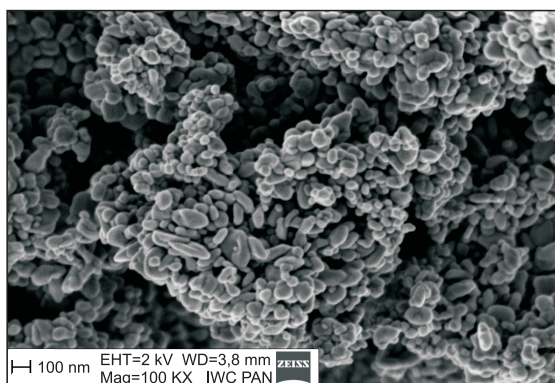
Rys. 3. Widma szerokokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (XRD) kompozytów węglowych z nanocząstkami srebra (ST-A-Ag10% i ST-A-Ag20%)  
Fig. 3. Wide-angle XRD patterns of carbon composites with Ag nanoparticles (ST-A-Ag10% and ST-A-Ag20%)

Istotną, z punktu widzenia realizacji celów tej pracy, była analiza morfologii zarówno czystego węgla, nanocząstek srebra, jak i kompozytów węglowo-srebrowych. W tym celu do badań wykorzystano skaningową mikroskopię elektronową (SEM). Na rysunku 4 przedstawiono zdjęcie fragmentu powierzchni węgla ST-A otrzymanego metodą miękkiego odwzorowania. Zdjęcie to pozwala jedynie dostrzec stosunkowo małe mezopory o wymiarach ok. 6 nm, natomiast trudno na tym zdjęciu dopatrzeć się uporządkowania tych mezoporów.



Rys. 4. Zdjęcie mezoporowatego węgla ST-A (SEM)  
Fig. 4. SEM image of mesoporous carbon ST-A

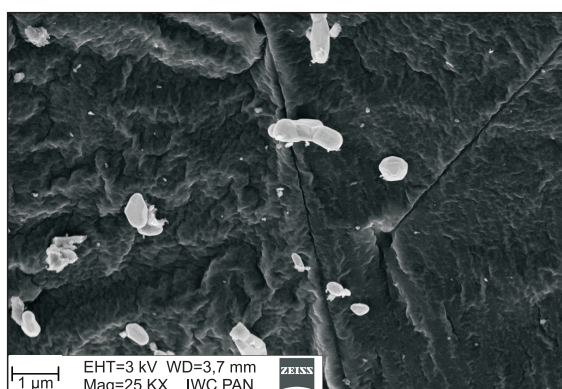
Na rysunku 5 przedstawiono zdjęcie SEM nanocząstek srebra wykorzystywanych do otrzymywania kompozytów węglowo-srebrowych metodą miękkiego odwzorowania. Nanocząstki srebra miały bardzo różne kształty i wymiary. Dostrzec można było cząstki o kształcie kulistym, pałeczkowatym, a także o kształcie nieregularnym. Wymiary cząstek zmieniały się w przedziale od ok. 50 nm do ok. 150 nm.



Rys. 5. Zdjęcie nanocząstek srebra o średnich wymiarach około 90 nm (SEM)

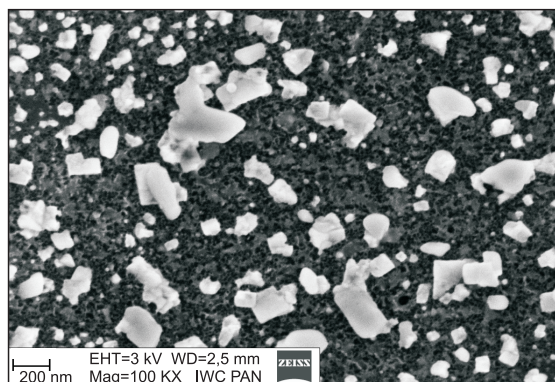
Fig. 5. SEM image of silver nanoparticles with average size of ~90 nm

Najważniejsza, z punktu widzenia właściwości mezoporowatych węgli z nanocząstkami srebra, była morfologia tych nanocząstek zawartych w strukturze węglowej. Na rysunkach 6 i 7 przedstawiono wybrane zdjęcia SEM o mniejszej i większej rozdzielczości, ilustrujące morfologię nanocząstek srebra w kompozytach węglowo-srebranych. Na rysunkach tych można było zauważyć zarówno pojedyncze nanocząstki srebra o wymiarach ok. 100 nm występujące na powierzchni węglowej, jak i aglomeraty tych nanocząstek przekraczające 200 nm.



Rys. 6. Zdjęcie nanocząstek srebra w matrycy kompozytu węglowo-srebranego (o mniejszej rozdzielczości) (SEM)

Fig. 6. Low resolution SEM image of silver nanoparticles in carbon matrix of carbon-silver composite



Rys. 7. Zdjęcie pojedynczych i zaglomerowanych nanocząstek srebra w matrycy kompozytu węglowo-srebranego (o większej rozdzielczości) (SEM)

Fig. 7. High resolution SEM image of single and aggregated silver nanoparticles in the carbon matrix of carbon-silver composite

Podsumowując obserwacje dotyczące morfologii nanocząstek srebra trzeba podkreślić, że nanocząstki te w kompozycie węglowym występowały w formie pojedynczych nanocząstek, jak też w postaci agregatów złożonych z dwóch i większej liczby nanocząstek srebra. Warto również podkreślić niejednorodność rozproszenia tych nanocząstek w matrycy węglowej, a także różnorodność wymiarów i kształtów cząstek srebra występujących w kompozycie węglowo-srebrowym.

## Podsumowanie

Zsyntezowano metodą miękkiego odwzorowania mezoporowate węgle z nanocząstkami srebra w jednoetapowym procesie, wykorzystując rezorcynol i formaldehyd jako prekursor węglowy oraz trójblokowy kopolimer Lutrol F127 w charakterze miękkiej matrycy. Otrzymane mezoporowate kompozyty węglowe z nanocząstkami srebra miały dużą powierzchnię właściwą ok.  $650 \text{ m}^2/\text{g}$  i dużą objętość porów ok.  $0,55 \text{ cm}^3/\text{g}$ , ze znaczącym udziałem mezoporów (ok. 6 nm) wynoszącym ponad 70%. Zdjęcia ze skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) wskazują na niejednorodność rozproszenia nanocząstek srebra w strukturze węglowej kompozytu oraz także na obecność agregatów złożonych z tych nanocząstek. W efekcie tego zaobserwowano znaczne zróżnicowanie wymiarów cząstek srebra od ok. 50 nm do kilkuset nanometrów. W związku z tym, że otrzymane kompozytowe mezoporowate materiały węglowo-srebrane miały dobrze rozwiniętą strukturę porowatą i stosunkowo dużą zawartość nanocząstek srebra (10% wag. i 20% wag.), mogą być one z powodzeniem wykorzystane w odpowiednich procesach adsorpcyjnych i katalitycznych, w tym w szczególności w procesach oczyszczania wody.

*Praca naukowa została sfinansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego ze środków przeznaczonych na naukę, jako granty NN 204154836 i BS 038/2011.*

*Katarzyna Jedynak jest stypendystką projektu „Stypendia naukowe dla doktorantów kierunków istotnych dla rozwoju regionu” w ramach Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki.*

## LITERATURA

1. R.J. WHITE, R. LUQUE, V.L. BUDARIN, J.H. CLARK, D.J. MACQUARRIE: Supported metal nanoparticles on porous materials. Methods and applications. *Chemical Society Reviews* 2009, Vol. 38, pp. 481–494.
2. J. CHOMA, M. KLOSKE, A. ZAWIŚLAK, M. JARONIEC: Synteza i właściwości mezoporowatych węgli otrzymanych z żywicy fenolowych w obecności polimerów blokowych. *Ochrona Środowiska* 2007, vol. 29, nr 1, ss. 3–9.
3. C. LIANG, Z. LI, S. DAI: Mesoporous carbon materials. Synthesis and modification. *Angewandte Chemie – International Edition* 2008, Vol. 4, pp. 3696–3717.
4. J. CHOMA, M. JARONIEC, A. ZAWIŚLAK, J. GÓRKA: Synteza i właściwości adsorpcyjne koloidalnie odwzorowanych nanoporowatych węgli otrzymanych z kopolimeru chlorku winylidenu i chlorku winylu (Saranu). *Ochrona Środowiska* 2009, vol. 31, nr 1, ss. 3–7.
5. M. JARONIEC, J. GÓRKA, J. CHOMA, A. ZAWIŚLAK: Synthesis and properties of mesoporous carbons with high loadings of inorganic species. *Carbon* 2009, Vol. 47, pp. 3034–3040.
6. R. RYOO, S.H. JOO, S. JUN: Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation. *The Journal of Physical Chemistry B* 1999, Vol. 103, pp. 7743–7747.

7. S. ZHU, H. ZHOU, M. HIBINO, I. HONMA, M. ICHIHARA: Synthesis of MnO<sub>2</sub> nanoparticles confined in ordered mesoporous carbon using sonochemical method. *Advanced Functional Materials* 2005, Vol. 15, No. 3, pp. 381–386.
8. 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.
9. J. GÓRKA, M. JARONIEC: Incorporation of inorganic nanoparticles into mesoporous carbons synthesized by soft templating. *The Journal of Physical Chemistry C* 2008, Vol. 112, pp. 11657–11660.
10. S.K. RYU, S.Y. KIM, N. GALLEGRO, D.D. EDIE: Physical properties of silver-containing pitch-based activated carbon fibres. *Carbon* 1999, Vol. 37, pp. 1619–1625.
11. S.K. RYU, S.Y. KIM, Z.J. LI, M. JARONIEC: Characterization of silver-containing pitch-based activated carbon fibres. *Journal of Colloid and Interface Science* 1999, Vol. 220, pp. 157–162.
12. S.-J. PARK, Y.-S. JANG: Effect of micropore filling by silver and anti-bacterial activity of activated carbon fiber treated with AgNO<sub>3</sub>. *Journal of the Korean Industrial and Engineering Chemistry* 2002, Vol. 13, pp. 166–172.
13. S.K. RYU, S.Y. EOM, T.H. CHO, D.D. EDIE: Distribution of silver particles in silver-containing activated carbon fibres. *Carbon Science* 2003, Vol. 4, pp. 168–174.
14. M. JARONIEC, J. CHOMA, J. GÓRKA, A. ZAWIŚLAK: Colloidal silica templating synthesis of carbonaceous monoliths assuring formation of uniform spherical mesopores and incorporation of inorganic nanoparticles. *Chemistry of Materials* 2008, Vol. 20, pp. 1069–1075.
15. 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.
16. Y. XIAO, M.L. CHNG, T.-S. CHUNG, M. TORIIDA, S. TAMAI, H. CHEN, Y.C. JEAN: Asymmetric structure and enhanced gas separation performance induced by in situ growth of silver nanoparticles in carbon membranes. *Carbon* 2010, Vol. 48, pp. 408–416.
17. O. SAWAI, Y. OSHIMA: Deposition of silver nano-particles on activated carbon using supercritical water. *The Journal of Supercritical Fluids* 2008, Vol. 47, pp. 240–246.
18. W.-L. CHOU, D.-Y. YU, M.-C. YANG: The preparation and characterization of silver-loading cellulose acetate hollow fiber membrane for water treatment. *Polymers for Advanced Technologies* 2005, Vol. 16, pp. 600–607.
19. K. BALKISAMEEN, K. RAJASEKAR, T. RAJASEKHARAN: Silver nanoparticles in mesoporous aerogel exhibiting selective catalytic oxidation of benzene in CO<sub>2</sub> free air. *Catalysis Letters* 2007, Vol. 119, pp. 289–295.
20. L.ARMELAO, G. BOTTARO, R. CAMPOSTRINI, S. GIALANELLA, M. ISCHIA, F. POLI, E. TONDELLO: Synthesis and structural evaluation of mesoporous silica-silver nanocomposites. *Nanotechnology* 2007, Vol. 18, pp. 155606–155614.
21. J. KIM, B. VAN DER BRUGGEN: The use of nanoparticles in polymeric and ceramic membrane structures: Review of manufacturing procedures and performance improvement for water treatment. *Environmental Pollution* 2010, Vol. 158, pp. 2335–2349.
22. N. SAVAGE, M.S. DIALLO: Nanomaterials and water purification: Opportunities and challenges. *Journal of Nanoparticle Research* 2005, Vol. 7, pp. 331–342.
23. X. WANG, C.D. LIANG, S. DAI: Facile synthesis of ordered 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.
24. 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.
25. S.J. GREGG, K.S.W. SING: Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press, New York 1982.
26. M. JARONIEC, K. KANEKO: Physicochemical foundations for characterization of adsorbents by using high-resolution comparative plots. *Langmuir* 1997, Vol. 13, pp. 6589–6596.
27. 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.
28. 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.
29. 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.
30. J. CHOMA, M. JARONIEC, M. KLOSKE: Improved pore size analysis of carbonaceous adsorbents. *Adsorption Science and Technology* 2002, Vol. 20, pp. 307–315.
31. 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.
32. 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.
33. J. CHOMA, K. JEDYNAK, J. GÓRKA, M. JARONIEC: Właściwości adsorpcyjne mezoporowatych węgla z nanocząstkami dwutlenku tytanu otrzymanych w obecności kopolimerów blokowych. *Ochrona Środowiska* 2010, vol. 32, nr 4, ss. 3–7.

**Choma, J., Jedynek, K., Gorka, J., Jaroniec, M. Morphology and Adsorption Properties of Mesoporous Carbons with Silver Nanoparticles. *Ochrona Środowiska* 2011, Vol. 33, No. 1, pp. 3–8.**

**Abstract:** Soft-templated mesoporous carbons were successfully synthesized in the presence of silver nanoparticles, using resorcinol and formaldehyde as carbon precursors and triblock copolymer Lutrol F127 (EO<sub>101</sub>PO<sub>56</sub>EO<sub>101</sub>) as a soft template. Two different loadings of ~90 nm silver nanoparticles (10 wt. % and 20 wt. %) were introduced into the carbon framework. The final carbon-silver composite materials exhibited a high surface area (~650 m<sup>2</sup>/g) and a large total pore volume (~0.55 cm<sup>3</sup>/g), where mesoporosity accounts for about 70% of the total pore volume. Pore

size distribution curves confirm the presence of micropores (~2.0 nm) and mesopores (~6.0 nm). SEM images indicate heterogeneous dispersion of nanoparticles of silver in the carbon structure of carbon-silver composites. The occurrence was detected of differently shaped single and aggregated silver nanoparticles varying in size from ~50 nm to several hundred nanometers. The well-developed porous structure with embedded silver nanoparticles substantiates the applicability of these composite carbon-silver materials in many catalytic and adsorption processes as well as water purification processes.

**Keywords:** Adsorption, XRD, SEM, synthesis, mesoporous composite materials, nanoparticles, silver, soft-template, block copolymer.