

Joanna Górka, Mietek Jaroniec, Jerzy Choma

## Fizykochemiczne właściwości mezoporowatych węgla z nanocząstkami zawierającymi żelazo i nikiel otrzymanych metodą miękkiego odwzorowania

Amorficzne węgle – nieporowate i porowate – otrzymywano ze smoły węglowej i pozostałości po destylacji ropy naftowej (sadze) oraz z naturalnych surowców organicznych (węgiel aktywny). Z powodu niskiej ceny i interesujących właściwości materiały te były i ciągle są bardzo chętnie wykorzystywane m.in. w inżynierii środowiska, pomimo swojej niejednorodnej struktury porowatej i szerokiej funkcji rozkładu objętości porów [1]. Wykorzystując doświadczenia związane z otrzymywaniem tych materiałów, zsyntezowano nowe węgle z jednorodną, uporządkowaną, strukturą mezoporowatą, które mogą być stosowane w adsorpcji, katalizie czy elektrochemii [2].

Pod koniec lat 90. ubiegłego stulecia uporządkowane mezoporowate węgle (Ordered Mesoporous Carbons – OMCs) syntezyowano stosując metodę odwzorowania twardej matrycy (Hard-Templating – HT) [2, 3], otrzymując mezoporowate węgle jako odwrotne repliki uporządkowanych mezoporowatych krzemionek, takich jak MCM-48, SBA-15 czy FDU-1. Odwzorowanie uporządkowanych mezoporowatych krzemionek polegało na wypełnieniu porów tych krzemionek prekursorem węglowym, jego karbonizacji i ostatecznym rozpuszczeniu twardej matrycy. Po raz pierwszy uporządkowane mezoporowate węgle otrzymała grupa R. Ryoo [4] w 1999 r. stosując uporządkowaną krzemionkę MCM-48 (jako twardą matrycę) i sacharozę (jako prekursor węglowy). Strukturalne i adsorpcyjne właściwości tak otrzymanego węgla zależały nie tylko od matrycy krzemionkowej, ale również od właściwości prekursora węglowego. Chociaż metoda twardego odwzorowania była wszechstronnie przebadana, to jednak – jak się wydaje – jest ona mniej przydatna do otrzymywania węgla w dużych ilościach, gdyż proces ten jest wieloetapowy, a co najistotniejsze – wymaga rozpuszczenia matrycy krzemionkowej za pomocą żrących roztworów NaOH lub HF.

Kilka lat później zaproponowano metodę miękkiego odwzorowania (Soft-Templating – ST), która znacznie różni się od metody twardego odwzorowania. Strategia tej metody oparta jest na odwzorowaniu matrycy utworzonej z cząsteczek kopolimeru trójblokowego przez cząsteczki polimeryzujących związków organicznych, które pełnią funkcję prekursorów węglowych. W ten sposób na pewnym etapie syntezy otrzymuje się nanokompozyt organiczno-organiczny. Dalsza termiczna obróbka tego nanokompozytu

w temperaturze poniżej 400 °C prowadzi do usieciowania prekursorów węglowych oraz usunięcia cząsteczek kopolimeru trójblokowego z wnętrza struktury nanokompozytu. Wzrost temperatury do ok. 800 °C, w atmosferze obojętnej, np. przepływającego azotu, powoduje karbonizację prekursora węglowego. Znaczące zmniejszenie liczby etapów otrzymywania mezoporowatych węgla metodą miękkiego odwzorowania, ale przede wszystkim termodegradacja matrycy kopolimerowej oraz stosowanie odczynników bardziej przyjaznych środowisku (najczęściej wody i etanolu) powoduje, że otrzymywanie tych materiałów może być realizowane w większej skali.

Pierwszą pracę dotyczącą otrzymywania mezoporowatych uporządkowanych węgla opublikowali C. Liang i wsp. [5]. Filmy mezoporowatych węgla otrzymano metodą miękkiego odwzorowania dwublokowego polimeru polistyrenu i poli(4-winylopirydyny) (PS-P4VP) oraz rezorcynolu i formaldehydu, jako prekursorów węglowych. Jednak wysoka cena PS-P4VP znacząco ogranicza otrzymywanie węgla tą metodą. S. Tanaka i wsp. [6] otrzymali po raz pierwszy mezoporowate uporządkowane węgle wykorzystując niedrogi kopolimer trójblokowy politlenek etylenu–politlenek propylenu–politlenek etylenu (EO<sub>106</sub>-PO<sub>70</sub>-EO<sub>106</sub>) o handlowej nazwie Pluronic F127 w charakterze miękkiej matrycy. Te dwie prace zainicjowały dynamiczny rozwój badań związanych z syntezą mezoporowatych węgla głównie za sprawą grup badawczych D. Zhao [7] oraz S. Dai [8]. W pracy [7] zaproponowano syntezę w środowisku zasadowym, wykorzystując wodorotlenek sodu do wstępnej polimeryzacji fenolu i formaldehydu, po czym uzyskaną mieszaninę zobojętniono po dodaniu kopolimeru trójblokowego, aby stworzyć odpowiednie warunki do miękkiego odwzorowania, natomiast w pracy [8] zastosowano polimeryzację floroglucyny i formaldehydu w obecności trójblokowego kopolimeru w środowisku kwasowym, z użyciem kwasu solnego jako katalizatora tej polimeryzacji.

Mezoporowate uporządkowane węgle o wyjątkowych właściwościach wynikających z ich dużej powierzchni właściwej, dużej całkowitej objętości porów oraz funkcji rozkładu objętości porów o małej dyspersji wydają się być znakomitymi nośnikami katalizatorów. Dlatego prowadzone są intensywne badania uporządkowanych, mezoporowatych węgla z wbudowanymi w ich strukturę nanocząstkami metali lub tlenków metali.

W przypadku węgla otrzymanego metodą miękkiego odwzorowania wprowadzanie nieorganicznych nanocząstek do struktury węglowej może być realizowane bezpośrednio w trakcie tego procesu. Jedną z procedur opartą jest na

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)  
Prof. dr hab. inż. J. Choma: Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii, Zakład Chemii, ul. S. Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa  
[jchoma@wat.edu.pl](mailto:jchoma@wat.edu.pl)

dotowaniu w trakcie syntezy węgla nanocząstek metalu lub tlenku metalu o określonym wymiarze i w ściśle określonej ilości [9–11]. Druga metoda, która także jest bardzo często stosowana, polega na dodawaniu soli metalu do mieszaniny reakcyjnej. Podczas stopniowego wygrzewania otrzymanego materiału w atmosferze obojętnej, sól początkowo przekształca się w nanocząstki tlenku metalu, które w zależności od typu metalu mogą redukować się do metalu lub przekształcać w węgliki metali lub też w inne związki nieorganiczne [12–16].

Najważniejszymi z punktu widzenia tematyki tej pracy były wcześniejsze badania dotyczące otrzymywania i charakterystyki właściwości mezoporowatych węgla zawierających żelazo i nikiel. W pracy [12] opisano jednoetapowy sposób otrzymywania mezoporowatych węgla zawierających nanocząstki  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  metodą miękkiego odwzorowania z zastosowaniem cytrynianu żelaza. Stwierdzono, że węgle z małą zawartością  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (ok. 9% wag.) mają uporządkowaną, heksagonalną ( $p6mm$ ) 2D strukturę, jednorodne mezopory o wymiarach ok. 4 nm, dużą powierzchnię właściwą (ponad  $590\text{ m}^2/\text{g}$ ) i dużą objętość porów (ok.  $0,48\text{ cm}^3/\text{g}$ ). Wysoce uporządkowane mezoporowate węgle zawierające nanocząstki Fe otrzymano metodą miękkiego odwzorowania z wykorzystaniem rezorcynolu i formaldehydu jako prekursorów węglowych, trójblokowego kopolimeru Pluronic F127 jako miękkiej matrycy oraz uwodnionego azotanu(V) żelaza(III) jako źródła nanocząstek Fe [17]. Okazało się, że węgiel zawierający ok. 10% wag. żelaza wykazywał specyficzną aktywność katalityczną w reakcji utleniania fenolu w roztworach wodnych za pomocą nadtlenu wodoru. Uporządkowany mezoporowaty kompozyt węglowo-krzemionkowy z nanocząstkami żelaza, otrzymany metodą miękkiego odwzorowania, miał wyjątkowo silne właściwości absorbujące promieniowanie elektromagnetyczne [18].

Wprowadzanie nanocząstek niklu do matrycy węglowej cieszy się równie dużym zainteresowaniem badaczy, tak jak i wprowadzanie nanocząstek żelaza. M. Jaroniec i wsp. [16] otrzymali mezoporowate węgle metodą miękkiego odwzorowania z wykorzystaniem rezorcynolu i formaldehydu jako prekursorów węglowych, tetraetoksylanu (TEOS) jako źródła krzemionki oraz azotanu(V) niklu(II) w celu wprowadzenia nanocząstek niklu. Taki sposób postępowania doprowadził do otrzymania mezoporowatych materiałów hybrydowych węglowo-krzemionkowych zawierających nanocząstki niklu. Usunięcie krzemionki za pomocą roztworu NaOH z tego materiału doprowadziło do otrzymania mezoporowatego węgla z nanocząstkami niklu, natomiast utlenienie węgla (tlenem z powietrza) w tym materiale hybrydowym doprowadziło do otrzymania mezoporowatej krzemionki zawierającej nanocząstki NiO. W pracy [14] zaproponowano prostą metodę wprowadzania nanocząstek niklu do matrycy mezoporowatego węgla oraz wykazano, że wielkość nanocząstek niklu wzrasta wraz ze wzrostem ilości wprowadzonego metalu. Oznacza to, że nanocząstki niklu tworzą się nie tylko w matrycy węglowej, ale również na powierzchni zewnętrznej heksagonalnie uporządkowanych węgla. Otrzymane mezoporowate kompozyty węglowo-niklowe charakteryzowały się rozwiniętą strukturą. Miały duże jednorodne mezopory (ok. 7 nm), dużą objętość porów ( $0,46\pm 0,68\text{ cm}^3/\text{g}$ ) oraz dużą powierzchnię właściwą ( $>660\text{ m}^2/\text{g}$ ). W pracy [19] wykorzystano metodą miękkiego odwzorowania do otrzymania uporządkowanych mezoporowatych węgla z nanocząstkami niklu. Mezoporowate kompozyty węglowo-niklowe

zawierające 1,7% wag. niklu miały dwuwymiarową heksagonalną strukturę, duże mezopory (6,8 nm), bardzo dużą powierzchnię właściwą ( $1580\text{ m}^2/\text{g}$ ) i dużą objętość porów ( $1,42\text{ cm}^3/\text{g}$ ). Kompozyty te charakteryzowały się dobrymi właściwościami paramagnetycznymi i adsorpcyjnymi względem barwników o dużych masach cząsteczkowych, np. fuksyny.

W niniejszej pracy dwie serie uporządkowanych mezoporowatych węgla zawierających nanocząstki węgliku żelaza i metalicznego niklu otrzymano za pomocą jednoetapowej metody miękkiego odwzorowania, w której sole metali bezpośrednio dodano do mieszaniny reakcyjnej. Obie serie kompozytów STC-Fe i STC-Ni poddano badaniu ich właściwości fizykochemicznych, tj. właściwości adsorpcyjnych i strukturalnych. Badania adsorpcyjne pozwoliły na wyznaczenie całkowitej powierzchni właściwej, całkowitej objętości porów, objętości mikroporów i mezoporów, a także – na podstawie funkcji rozkładu objętości porów – średniego wymiaru porów. Badania szerokokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (XRD) pozwoliły na określenie faz krystalicznych metali występujących w postaci nanocząstek w strukturze materiału węglowego. Pomiarzy termogravimetryczne dały odpowiedź na pytanie o termiczną trwałość mezoporowatych kompozytów węglowo-żelazowych i węglowo-niklowych oraz zawartość wagową nanocząstek węgliku żelaza lub niklu w matrycy węglowej. Widma Ramana miały natomiast potwierdzić występowanie krystalitów grafitowych w tych materiałach.

## Część doświadczalna

Do otrzymania mezoporowatych materiałów węglowych z nanocząstkami węgliku żelaza lub metalicznego niklu wykorzystano jednoetapową metodę miękkiego odwzorowania – do mieszaniny reakcyjnej na pewnym etapie syntezy dodano odpowiednie sole tych metali. Zaproponowany sposób syntezy mezoporowatych kompozytów węglowych w środowisku kwasowym zawierających Fe lub Ni był podobny do przepisu zaproponowanego w pracy [20]. W syntezie tej użyto floroglucynę (1,3,5-trihydroksybenzen  $\text{C}_6\text{H}_3\text{-1,3,5-(OH)}_3$  98%) i formaldehyd (HCHO) (obydwa odczynniki firmy Acros Organics, NJ, USA) w charakterze prekursorów węglowych, kopolimer trójblokowy Pluronic F127 ( $\text{EO}_{106}\text{PO}_{70}\text{EO}_{106}$ ) (BASF, Niemcy) w charakterze miękkiej matrycy, chlorek żelaza(III) (bezwodny 98%) (Acros Organics, NJ, USA) jako źródło nanocząstek węgliku żelaza, sześciowodny azotan(V) niklu(II) (99%) (Acros Organics, NJ, USA) jako źródło nanocząstek Ni, HCl (35±38%) (Fischer, CA, USA) jako katalizator kwasowej polimeryzacji prekursorów węglowych i czynnik umożliwiający tworzenie uporządkowanej miękkiej matrycy oraz etanol (95%) (Pharmco, TX, USA) jako rozpuszczalnik.

Przebieg typowej syntezy był następujący: 1,875 g floroglucyny i 1,875 g kopolimeru trójblokowego Pluronic F127 rozpuszczono w 15,375 g roztworu etanolu w wodzie (w stos. wag. 10:7) w temperaturze 20 °C, intensywnie mieszając. Po całkowitym rozpuszczeniu floroglucyny i kopolimeru dodano odpowiednią sól (0,1084 g chlorku żelaza(III) lub 0,78 g sześciowodnego azotanu(V) niklu(II)) oraz dalej po krótkim mieszanii 0,12  $\text{cm}^3$  kwasu solnego, po czym roztwór dokładnie wymieszano. Następnie dodano 1,875  $\text{cm}^3$  37% roztworu formaldehydu i intensywnie mieszano, aż roztwór stał się mętny. Po ok. 1–2 h

mieszanina reakcyjna rozdzieliła się na dwie warstwy. Warstwę wodną usunięto, natomiast warstwę organiczną mieszano za pomocą mieszkadła magnetycznego przez ok. 12 h. Następnie elastyczny monolit przeniesiono do autoklawu i ogrzewano w temperaturze 100 °C w ciągu 24 h. Karbonizację otrzymanego w ten sposób monolitu przeprowadzono w rurze kwarcowej pieca elektrycznego ogrzewając próbkę od temperatury 20 °C do temperatury 180 °C (2 °C/min) w atmosferze przepływającego azotu oraz jeszcze przez 5 h w temp. 180 °C, a następnie do temp. 400 °C (2 °C/min). Dalej zwiększono szybkość wzrostu temp. do 5 °C/min i ogrzewano próbkę do temperatury końcowej, po czym w tej temperaturze ogrzewano ją jeszcze przez 2 h. Otrzymane mezoporowate kompozyty węglowe oznaczono symbolem STC-X-T, gdzie X oznacza nanocząstki metalu lub zawierające metal (Ni lub Fe), a T oznacza końcową temperaturę karbonizacji (700 °C, 850 °C lub 1000 °C).

### Pomiary

Izotermi adsorpcji azotu wyznaczono w temperaturze –196 °C za pomocą objętościowego analizatora adsorpcyjnego ASAP 2020 (Micromeritics Inc., Norcross, GA, USA). Przed pomiarami adsorpcyjnymi wszystkie próbki odgazowano w temp. 200 °C w ciągu 2 h.

Pomiary szerokopasmowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego wykonano aparatem PAN-alytical 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 $\theta$  < 70°.

Badania termogravimetryczne wykonano aparatem TA Instruments Hi-Res TGA 2950 (TA Instruments, New Castle, DE, USA) w przedziale temperatur od 30 °C do 800 °C w atmosferze przepływającego powietrza z szybkością ogrzewania 10 °C/min.

Widma Ramana wyznaczono za pomocą aparatu HORIBA Jobin Yvon HR800 z mikroskopem firmy Horiba Jobin Yvon Inc. (NJ, USA). Długość fali promieniowania laserowego wynosiła 633 nm, a czas skanowania każdej próbki – 2 s.

### Obliczenia

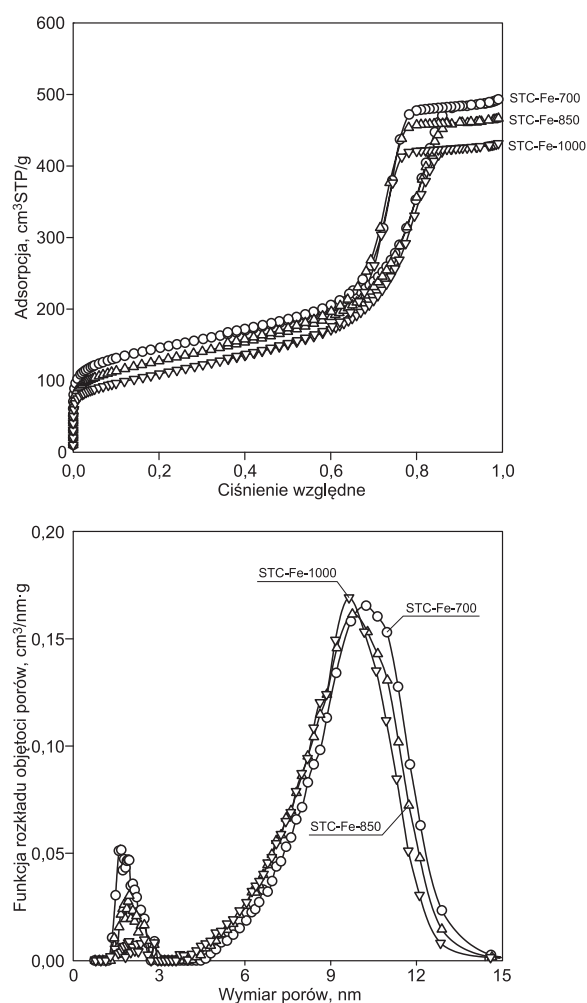
Na podstawie doświadczalnych niskotemperaturowych (–196 °C) izoterm adsorpcji azotu na mezoporowatych kompozytach węglowych z nanocząstkami żelaza lub niklu wyznaczono podstawowe parametry charakteryzujące mezostrukturę tych węgla. Powierzchnię właściwą BET ( $S_{BET}$ ) [21] obliczono na podstawie izotermi adsorpcji azotu w przedziale ciśnień względnych 0,05÷0,2. Całkowitą objętość porów ( $V_t$ ) [22] wyznaczono z jednego punktu izotermi adsorpcji odpowiadającego ciśnieniu względnemu  $p/p_0=0,99$ . Funkcje rozkładu objętości porów obliczono na podstawie gałęzi adsorpcyjnej izotermi adsorpcji-desorpcji azotu za pomocą ulepszonej metody Kruka-Jaróńca-Sayari (KJS) w przypadku mezoporów o średnicy do 12 nm [23]. W metodzie KJS wykorzystano zmodyfikowane równanie Kelvina, ponadto wykorzystano statystyczną grubość filmu adsorpcyjnego obliczoną na podstawie doświadczalnej izotermi adsorpcji azotu w temp. –196 °C na nieporowatej sadzy Cabot BP280 [24], otrzymaną poprzez dopasowanie tej izotermi w przedziale wielowarstwy do statystycznej grubości filmu adsorpcyjnego uzyskanej na podstawie danych adsorpcyjnych azotu na mezoporowatej

uporządkowanej krzemionce MCM-41 [25]. Maksimum funkcji rozkładu objętości porów wyznaczonych metodą KJS posłużyło do określenia wymiaru mezoporów ( $w_{me}$ ). Na podstawie funkcji rozkładu objętości porów obliczonych metodą KJS wyznaczono objętość mikroporów wraz z bardzo małymi mezoporami ( $V_{mi}$ ), całkując rozkład objętości porów w przedziale od ok. 0,5 nm do 3 nm. Odejmując od całkowitej objętości porów ( $V_t$ ), wyznaczonej na podstawie pojedynczego punktu izotermi adsorpcji, objętość mikroporów ( $V_{mi}$ ), wyznaczoną na podstawie całkowania funkcji rozkładu objętości porów, otrzymano objętość mezoporów ( $V_{me}$ ).

### Dyskusja wyników

#### Właściwości adsorpcyjne mezoporowatych kompozytów węglowo-żelazowych

Wyznaczone izotermi adsorpcji azotu wykorzystano do określenia zmian struktury porowatej badanych kompozytów węglowo-żelazowych spowodowanych tworzeniem się nanocząstek w matrycy węglowej oraz zmianą temperatury karbonizacji. Doświadczalne izotermi adsorpcji i odpowiadające im funkcje rozkładu objętości porów przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Niskotemperaturowe izotermi adsorpcji azotu i funkcje rozkładu objętości porów mezoporowatych kompozytów węglowo-żelazowych

Fig. 1. Low temperature nitrogen adsorption isotherms and the corresponding pore size distribution functions for mesoporous carbon-iron composites

Badane kompozyty węglowo-żelazowe otrzymane w temp. 700 °C, 850 °C i 1000 °C dały izotermy adsorpcji IV typu z pętlami histerezy typu H1. Oznacza to, że struktura porowata tych kompozytów zawierała w przeważającej mierze jednorodne mezopory. Wraz ze wzrostem temperatury karbonizacji zaobserwowano pewne, niezbyt duże, przesunięcie gałęzi adsorpcyjnych izoterm ku większym ciśnieniom względnym. Ponadto dało się zauważyć, że temperatura ta miała również wpływ na wartość adsorpcji, tzn. izoterma azotu w przypadku kompozytu węglowo-żelazowego otrzymanego w temp. 700 °C była położona najwyżej, a w temp. 1000 °C – najniżej.

Fizykochemiczne właściwości mezoporowatych kompozytów węglowo-żelazowych przedstawiono w tabeli 1, z której wynika, że powierzchnia właściwa ( $S_{BET}$ ) malała wraz ze wzrostem temperatury karbonizacji od 513 m<sup>2</sup>/g do 387 m<sup>2</sup>/g. Podobnie wraz ze wzrostem temperatury karbonizacji malała całkowita objętość porów ( $V_t$ ) od 0,76 cm<sup>3</sup>/g do 0,67 cm<sup>3</sup>/g, objętość mezoporów ( $V_{me}$ ) od 0,67 cm<sup>3</sup>/g do 0,63 cm<sup>3</sup>/g oraz objętość mikroporów ( $V_{mi}$ ) od 0,043 cm<sup>3</sup>/g do 0,008 cm<sup>3</sup>/g. Ogólnie mała objętość mikroporów była typowa w przypadku węgla otrzymanych z żywicy fenolowej metodą miękkiego odwzorowania i zazwyczaj nie przekraczała 10÷15% całkowitej objętości porów. Oznacza to, że dominującymi porami w całkowitej porowatości były mezopory.

Taki wniosek potwierdzają funkcje rozkładu objętości porów przedstawione na rysunku 1, pokazującym zdecydowaną przewagę powierzchni pików reprezentujących rozkład mezoporów nad pikami odnoszącymi się do mikroporów. Maksima pików odpowiadających mezoporom były przesunięte w kierunku mniejszych wymiarów porów wraz ze wzrostem temperatury karbonizacji. Efektem tego

Tabela 1. Parametry struktury porowatej kompozytowych materiałów węglowych wyznaczone na podstawie niskotemperaturowych izoterm adsorpcji azotu

Table 1. Structural parameters of the composite carbon materials obtained on the basis of low temperature nitrogen adsorption isotherms

Kompozytowy 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	$w_{me}$ nm	$R_{TGA}$ %
STC-Fe-700	513	0,76	0,043	0,67	10,2	0,7
STC-Fe-850	452	0,72	0,023	0,66	9,8	0,8
STC-Fe-1000	387	0,67	0,008	0,63	9,6	0,7
STC-Ni-700	518	0,76	0,044	0,67	10,9	1,8
STC-Ni-850	447	0,70	0,025	0,64	10,1	2,9
STC-Ni-1000	392	0,65	0,013	0,62	9,7	1,7

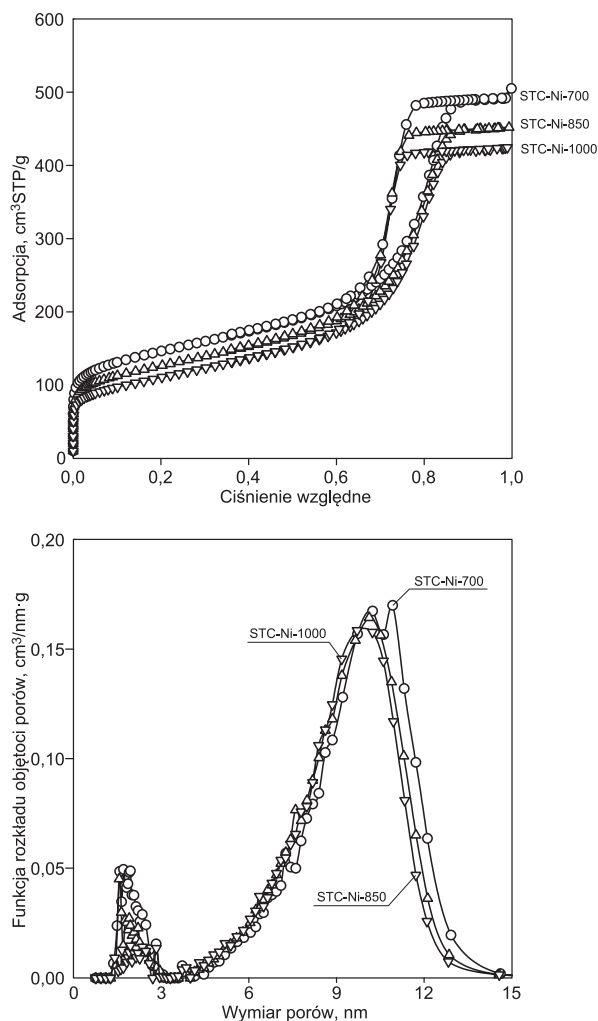
$S_{BET}$  – powierzchnia właściwa materiału wyznaczona metodą BET,  $V_t$  – całkowita objętość porów materiału przy  $p/p_0=0,99$ ,  $V_{mi}$  – objętość mikroporów materiału wyznaczona w wyniku całkowania funkcji rozkładu objętości porów otrzymanej metodą KJS w przedziale 0,5÷3 nm,  $V_{me}$  – objętość mezoporów materiału wyznaczona z różnicy całkowitej objętości porów ( $V_t$ ) i objętości mikroporów ( $V_{mi}$ ),  $w_{me}$  – wymiar mezoporów przy maksimum funkcji rozkładu (w przedziale mezoporów) wyznaczonej metodą KJS,  $R_{TGA}$  – pozostałość nieorganiczna wyznaczona metodą termogravimetryczną w powietrzu

$S_{BET}$  = 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 0.5 to 3 nm;  $V_{me}$  = mesopore volume of the material determined from the difference between total pore volume ( $V_t$ ) and micropore volume ( $V_{mi}$ );  $w_{me}$  = mesopore size at the maximum of the distribution function (within the mesopore range) determined by the KJS method;  $R_{TGA}$  = inorganic residue determined by thermogravimetric method in air

było zmniejszenie wymiaru mezoporów z 10,2 nm w przypadku węgla karbonizowanych w temperaturze 700 °C do 9,6 nm w przypadku próbek karbonizowanych w temperaturze 1000 °C.

### Właściwości adsorpcyjne mezoporowatych kompozytów węglowo-niklowych

Mezoporowate kompozyty węglowo-niklowe karbonizowane były w takich samych temperaturach jak kompozyty węglowo-żelazowe. Doświadczalne izotermy adsorpcji azotu wraz z odpowiadającymi im funkcjami rozkładu objętości porów przedstawiono na rysunku 2. Izotermy adsorpcji na kompozytach węglowo-niklowych były także IV typu, z pętlami histerezy typu H1.



Rys. 2. Niskotemperaturowe izotermy adsorpcji azotu i funkcje rozkładu objętości porów mezoporowatych kompozytów węglowo-niklowych

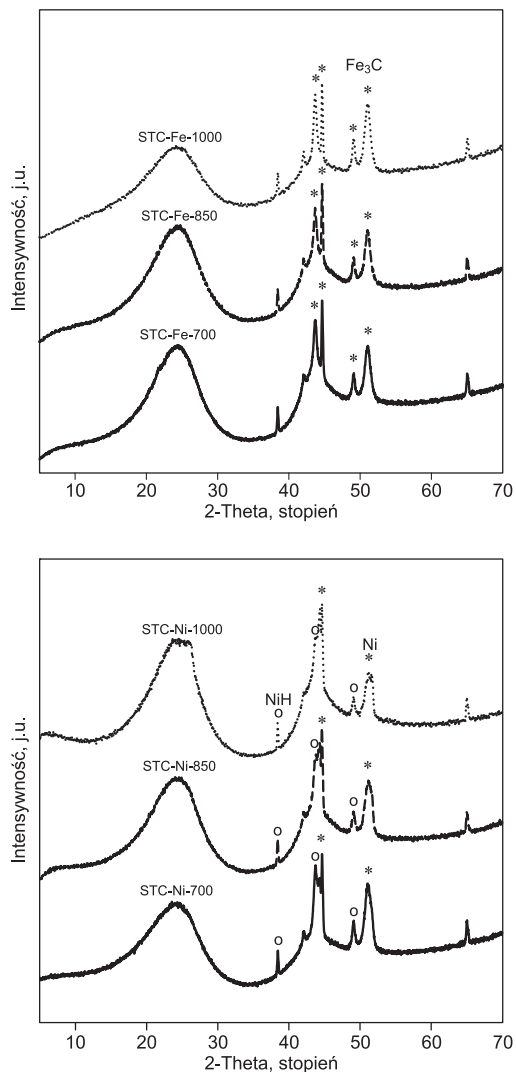
Fig. 2. Low temperature nitrogen adsorption isotherms and the corresponding pore size distribution functions for mesoporous carbon-nickel composites

Wraz ze wzrostem temperatury karbonizacji mezoporowatych kompozytów węglowo-niklowych (od 700 °C do 1000 °C) malała powierzchnia właściwa ( $S_{BET}$ ) od 518 m<sup>2</sup>/g do 392 m<sup>2</sup>/g, całkowita objętość porów ( $V_t$ ) od 0,76 cm<sup>3</sup>/g do 0,65 cm<sup>3</sup>/g, objętość mikroporów ( $V_{mi}$ ) od 0,044 cm<sup>3</sup>/g do 0,013 cm<sup>3</sup>/g oraz objętość mezoporów ( $V_{me}$ ) od 0,67 cm<sup>3</sup>/g do 0,62 cm<sup>3</sup>/g. Zaobserwowano również zmniejszenie wymiaru mezoporów odpowiadającego maksimum funkcji rozkładu od 10,9 nm do 9,7 nm. Ogólnie

więc zmiana parametrów opisujących strukturę porowatą wraz ze wzrostem temperatury karbonizacji była taka sama w przypadku kompozytów węglowo-niklowych jak i kompozytów węglowo-żelazowych.

### Analiza XRD

Wyniki pomiarów szerokokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego w przypadku kompozytów węglowo-żelazowych i węglowo-niklowych przedstawiono na rysunku 3.



Rys 3. Widma szerokokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (XRD) kompozytów węglowych z nanocząstkami zawierającymi Fe i Ni

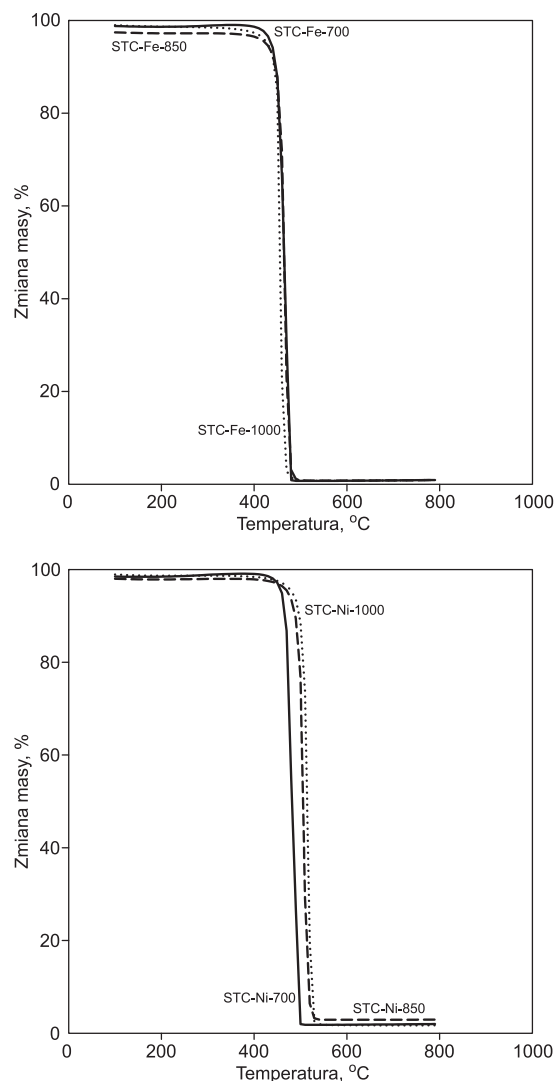
Fig. 3. Wide-angle XRD patterns of the carbon composites with Fe- and Ni-containing nanoparticles

Widoczne na spektrach XRD cztery wyraźne piki w przypadku mezoporowatych kompozytów STC-Fe wskazują na obecność krystalicznego węgliku żelaza  $Fe_3C$  o ortorombowej fazie ( $Pnma$ ), zgodnie z kartą JCPDS o numerze 085-1317, rozproszonego w amorficznej matrycy węglowej. W przypadku mezoporowatego kompozytu STC-Ni dwa wyraźnie wykształcone piki wskazują natomiast na obecność krystalicznego metalicznego niklu o kubicznej fazie ( $Fm3m$ ), zgodnie z kartą JCPDS o numerze 004-0850. Trzy mniejsze piki wskazują zaś na obecność krystalicznego wodoru niklu ( $NiH$ ) o kubicznej fazie ( $Fm3m$ ), zgodnie z kartą JCPDS o numerze 084-0450, rozproszonego w amorficznej matrycy węglowej.

### Analiza TGA

Badania termograwimetryczne (TGA) posłużyły do określenia masy żelaza i niklu wprowadzonych do kompozytowych materiałów węglowych. Wartości pozostałości nieorganicznej po wygrzewaniu odpowiednich kompozytów w atmosferze powietrza w temperaturze od  $30^\circ C$  do  $800^\circ C$  przedstawiono w tabeli 1. Wynosiły one  $0,7 \div 0,8\%$  wag. tlenków Fe oraz od  $1,7 \div 2,9\%$  wag. tlenków Ni. Krzywe TG w przypadku kompozytów STC-Fe przedstawione na rysunku 4 wskazują, że w atmosferze powietrza kompozyty były trwałe do temp. ok.  $460^\circ C$ . W tej temperaturze rozpoczynało się ich gwałtowne utlenianie, które skończyło się w temp. ok.  $480^\circ C$ .

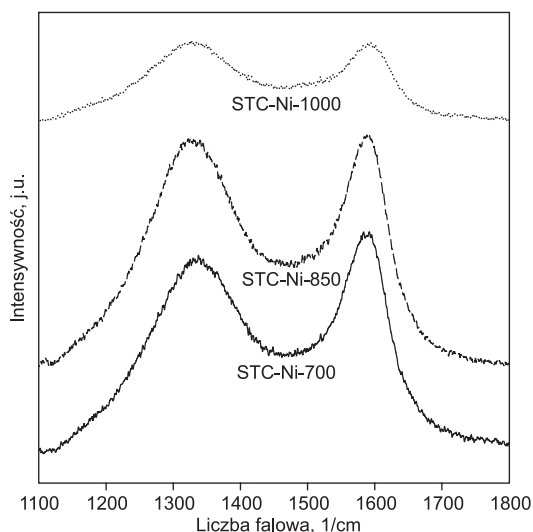
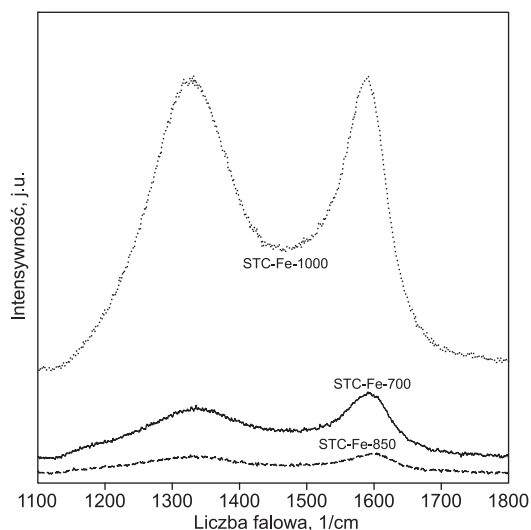
Przebieg krzywych TG w przypadku kompozytów STC-Fe był bardzo zbliżony, niezależnie od temperatury karbonizacji ( $700^\circ C$ ,  $850^\circ C$  czy  $1000^\circ C$ ). Bardzo podobny przebieg miały krzywe TG w przypadku próbek kompozytów węglowo-żelazowych i węglowo-niklowych (rys. 4). Jediną różnicą była nieco większa trwałość tych ostatnich kompozytów. Ich gwałtowne utlenianie rozpoczynało się w temp.  $480 \div 500^\circ C$  i skończyło w temp.  $500 \div 520^\circ C$ , w zależności od temperatury karbonizacji próbki. Im wyższa była temperatura karbonizacji tym nieznacznie większą trwałość cieplną miał kompozyt.



Rys 4. Krzywe termograwimetrycznego utleniania kompozytów węglowych z nanocząstkami zawierającymi Fe i Ni  
Fig. 4. TG oxidation profiles for the carbon composites with Fe- and Ni-containing nanoparticles

## Widma Ramana

Widma Ramana kompozytów STC-Fe i STC-Ni przedstawiono na rysunku 5. Ilustrują one intensywność rozpraszania promieniowania laserowego na badanych kompozytach w przedziale liczb falowych od 1100/cm do 1800/cm. Szerokie pasma wskazują na występowanie w badanych próbkach węgla amorficznego. Nie zaobserwowano zwiększonej grafityzacji wywołanej obecnością żelaza lub niklu. Także wzrost temperatury karbonizacji od 700°C do 1000°C nie spowodował mierzalnego wzrostu grafityzacji tych kompozytów.



Rys 5. Widma Ramana kompozytów węglowych z nanocząstkami zawierającymi Fe i Ni

Fig. 5. Raman spectra for the carbon composites with Fe- and Ni-containing nanoparticles

## Podsumowanie

Uzyskane wyniki badań pokazują, że proces miękkiego odwzorowania przeprowadzony w obecności soli żelaza i niklu pozwolił uzyskać mezoporowate kompozyty o jednorodnej strukturze, zawierające nanocząstki węgliku żelaza oraz niklu wraz z wodorkiem niklu. Kompozyty te miały bardzo dobrze rozwiniętą strukturę mezoporowatą, charakteryzującą się dużą powierzchnią właściwą ponad 400 m<sup>2</sup>/g, dużą całkowitą objętością porów ponad

0,65 cm<sup>3</sup>/g oraz wymiarami mezoporów około 10 nm. Biorąc pod uwagę dobre rozwinięcie mezoporów oraz ich dostępność, a także obecność nanocząstek w matrycy węglowej, można te materiały wykorzystywać w różnych procesach adsorpcyjnych i katalitycznych stosowanych w inżynierii środowiska.

## LITERATURA

1. H. JANKOWSKA, A. ŚWIĄTKOWSKI, J. CHOMA: Active Carbon. Ellis Horwood, Chichester 1991.
2. J. CHOMA, M. JARONIEC, A. ZAWIŚLAK: Mezoporowate węgle: Synteza i właściwości. *Wiadomości Chemiczne* 2008, vol. 61, nr 5–6, ss. 373–402.
3. J. CHOMA, M. JARONIEC, A. ZAWIŚLAK, K. JEDYNIAK: Adsorpcyjne właściwości nanoporowatych materiałów węglowych otrzymanych z wykorzystaniem matryc krzemionkowych i polimerowych. *Ochrona Środowiska* 2009, vol. 31, nr 3, ss. 17–24.
4. 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.
5. C. LIANG, K.L. HONG, G.A. GUIOCHON, J.W. MAYS, S. DAI: Synthesis of a large-scale highly ordered porous carbon film by self-assembly of block copolymers. *Angewandte Chemie International Edition* 2004, Vol. 43, pp. 5785–5789.
6. S. TANAKA, N. NISHIYAMA, Y. EGASHIRA, K. UEYAMA: Synthesis of ordered mesoporous carbons with channel structure from an organic-organic nanocomposite. *Chemical Communications* 2005, pp. 2125–2127.
7. Y. MENG, D. GU, F. ZHANG, Y. SHI, L. CHENG, D. FENG, Z. WU, Z. CHEN, Y. WAN, A. STEIN, D. ZHAO: A family of highly ordered mesoporous polymer resin and carbon structures from organic-organic self-assembly. *Chemistry of Materials* 2006, Vol. 18, pp. 4447–4464.
8. Z. LI, C. LIANG, S. DAI: Mesoporous carbon materials: Synthesis and modification. *Angewandte Chemie International Edition* 2008, Vol. 47, pp. 3696–3717.
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. 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.
11. J. CHOMA, K. JEDYNIAK, J. GÓRKA, M. JARONIEC: Właściwości adsorpcyjne mezoporowatych węgli z nanocząstkami dwutlenku tytanu otrzymanych w obecności kopolimerów blokowych. *Ochrona Środowiska* 2010, vol. 32, nr 4, ss. 3–8.
12. Y. ZHAI, Y. DOU, X. LIU, B. TU, D. ZHAO: One-pot synthesis of magnetically separable ordered mesoporous carbon. *Journal of Materials Chemistry* 2009, Vol. 19, pp. 3292–3300.
13. J. YAO, L. LI, H. SONG, C. LIU, X. CHEN: Synthesis of magnetically separable mesoporous carbons from F127/[Ni-(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/resorcinol-formaldehyde composites. *Carbon* 2009, Vol. 47, pp. 436–444.
14. X. WANG, S. DAI: A simple method to ordered mesoporous carbons containing nickel nanoparticles. *Adsorption* 2009, Vol. 15, pp. 138–144.
15. X. JI, S. LIANG, Y. JIANG, H. LI, Z. LIU, T. ZHAO: Synthesis and characterization of ruthenium containing ordered mesoporous carbon with high specific surface area. *Carbon* 2009, Vol. 47, pp. 2194–2199.
16. L. STERK, J. GÓRKA, M. JARONIEC: Polymer-templated mesoporous carbons with nickel nanoparticles. *Colloids and Surfaces A* 2010, Vol. 362, pp. 20–27.

17. J. LI, J. GU, H. LI, Y. LIANG, Y. HAO, X. SUN, L. WANG: Synthesis of highly ordered Fe-containing mesoporous carbon materials using soft templating routes. *Microporous and Mesoporous Materials* 2010, Vol. 128, pp. 144–149.
18. J. ZHOU, J. HE, G. LI, T. WANG, D. SUN, X. DING, J. ZHAO, S. WU: Direct incorporation of magnetic constituents within ordered mesoporous carbon-silica nanocomposites for highly efficient electromagnetic wave absorbers. *The Journal of Physical Chemistry C* 2010, Vol. 114, pp. 7611–7617.
19. Y. ZHAI, Y. DOU, X. LIU, S.S. PARK, C.-S. HA, D. ZHAO: Soft-templating synthesis of ordered mesoporous carbon/nanoparticle nickel composites with a high surface area. *Carbon* 2011, Vol. 49, pp. 545–555.
20. 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.
21. 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.
22. M. KRUK, M. JARONIEC: Gas adsorption characterization of ordered organic-organic nanocomposite materials. *Chemistry of Materials* 2001, Vol. 13, pp. 3169–3183.
23. 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.
24. 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.
25. J. CHOMA, M. JARONIEC, M. KLOSKE: Improved pore size analysis of carbonaceous adsorbents. *Adsorption Science and Technology* 2002, Vol. 20, pp. 307–315.

**Gorka, J., Jaroniec, M. Choma, J. Physicochemical Properties of Soft-templated Mesoporous Carbons with Iron- and Nickel-containing Nanoparticles. *Ochrona Srodowiska* 2011, Vol. 33, No. 2, pp. 3–9.**

**Abstract:** Mesoporous carbon composites containing iron or nickel were successfully synthesized by the soft-templating method under acidic conditions using phloroglucinol and formaldehyde as carbon precursors, the poly(ethylene oxide)–poly(propylene oxide)–poly(ethylene oxide) triblock copolymer as a soft template, and iron(III) chloride or nickel(II) nitrate hexahydrate as nanoparticles precursors. The as-synthesized composites were carbonized at three different temperatures: 700 °C, 850 °C and 1000 °C. XRD and thermogravimetric analysis revealed

the presence of Fe- and Ni-containing nanoparticles (below 2 wt.%) in the form of Fe<sub>3</sub>C, Ni and NiH in the resulting mesoporous carbons. Nitrogen adsorption, X-ray diffraction and Raman spectroscopy proved good adsorption and structural properties of the composites studied, which include high surface area and large total pore volume, with main contribution arising from mesopores with diameters of about 10 nm. The latter and the fact that the resulting composites are stable up to 460–480 °C make them attractive materials for adsorption, catalysis, environmental and energy-related applications.

**Keywords:** Mesoporous carbons, soft-templating synthesis, block copolymer, iron carbide nanoparticles, nickel nanoparticles, adsorption.