

Jerzy Choma, Katarzyna Jedynak, Joanna Górka, Michał Marszewski, Mietek Jaroniec

Synteza i właściwości mezoporowatych węgla z cząstkami złota

Odkąd po raz pierwszy otrzymano uporządkowane mezoporowate węgle (Ordered Mesoporous Carbons – OMCs), cieszą się one coraz większym zainteresowaniem, wynikającym z wyjątkowych właściwości tych materiałów [1–3]. Przekłada się to również na liczne ich zastosowania praktyczne. Materiały te wyróżniają się dużą powierzchnią właściwą, określonym wymiarem porów, dużą objętością porów, jak również wysoką termiczną stabilnością oraz chemiczną biernością i w związku z tym są odpowiednie do zastosowań w katalizie [4], jako nośniki katalizatorów [5], czujniki [6–9], do przechowywania wodoru [10], jako składniki ogniw paliwowych [11–13], w konstrukcji bioreaktorów [14], w procesach adsorpcyjnego oczyszczania wody i powietrza [15, 16] itp. Jednym z bardzo obiecujących zastosowań tych materiałów jest ich wykorzystanie, jako nośników nanocząstek metali, w adsorpcji lub katalizie [17, 18].

Obecnie bardzo intensywnie badane są nanocząstki złota, z uwagi na ich wyjątkowe fizyczne, optyczne i elektroniczne właściwości wynikające z ich nanometrycznych wymiarów. Są one bardzo często stosowane np. w elektrokatalizie [19], czy jako biosensory [20]. Coraz częściej są także dodawane do nośników krzemionkowych i węglowych w celu uzyskania właściwości wymaganych do specyficznej adsorpcji, katalizy, elektrochemii czy biodetekcji. W pracy [21] wykorzystano metodę elektroosadzania do łatwego i w pełni kontrolowanego procesu dodawania nanocząstek złota do struktury uporządkowanego mezoporowatego węgla. Ten kompozytowy materiał użyto do konstrukcji czujnika do wykrywania nadtlenu wodoru w roztworach o stężeniu w przedziale $2 \cdot 10^{-6} \div 4 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³. W pracy [22] zaproponowano sposób otrzymywania wysocze zdyspergowanych nanocząstek złota, o wymiarach nieprzekraczających 7 nm, na powierzchni mezoporowatego uporządkowanego węgla zawierającego grupy aminowe (>NH i –NH₂). W pracy tej pokazano również zastosowanie tak otrzymanych kompozytów węglowo-złotych do katalitycznej przemiany aldehydu benzoowego, piperidyny oraz fenyloacetyleny w propargyloaminę będącą półproduktem w syntezie wielofunkcyjnych aminopochodnych.

Selektywność nanocząstek złota osadzonych na mezoporowatym węglu, jako katalizatorze reakcji izomeryzacji kwasu linolowego, badano w pracy [23]. Właściwości takiego kompozytu węglowo-złotego porównano z materiałem otrzymanym w wyniku osadzania nanocząstek złota na krzemionce. Nanocząstki złota charakteryzowały się bardzo małymi wymiarami wynoszącymi ok. 2 nm. W pracy [24] opisano syntezę kompozytowego materiału składającego się z kapsuł węglowych o mezoporowatych ściankach zawierających wewnątrz nanocząstki złota. Takie mezoporowate kapsuły węglowo-złote miały dużą powierzchnię właściwą BET (ponad 1000 m²/g) oraz dużą całkowitą objętość porów (ponad 1,0 cm³/g).

Złoto jest jednym z najczęściej wykorzystywanych metali do syntezy zaawansowanych materiałów hybrydowych, dlatego, że po pierwsze – bardzo dobrze są znane jego właściwości chemiczne, po drugie – prowadzone są intensywne badania mające na celu otrzymywanie nanocząstek złota, po trzecie – złoto charakteryzuje się dużą stabilnością odpowiednio zabezpieczonego stanu koloidalnego i po czwarte – złoto wykazuje bardzo interesujące właściwości katalityczne w wielu reakcjach chemicznych. Te wyjątkowe właściwości złota, jako składnika materiałów kompozytowych, zostały dobrze opisane w pracy przeglądowej [25].

Dość prostym sposobem otrzymywania mezoporowatych węgla i następnie mezoporowatych kompozytów z nanocząstkami metali, jest metoda miękkiego odwzorowania w środowisku kwasowym, która polega na wykorzystaniu kopolimeru trójblokowego PEO-PPO-PEO (politlenek etylenu–politlenek propylenu–politlenek etylenu) w charakterze miękkiej matrycy [26]. Metoda ta sprowadza się do polimeryzacji rezorcynolu i formaldehydu, jako prekursorów węglowych, w obecności kopolimeru trójblokowego, jako miękkiej matrycy, w środowisku kwasowym. W trakcie syntezy materiału węglowego można dodawać nanocząstki metali, tlenków metali lub roztworów soli, aby ostatecznie otrzymać kompozytowy mezoporowaty materiał węglowy.

W niniejszej pracy zaprezentowano wyniki otrzymywania (metodą miękkiego odwzorowania) i badania fizykochemicznych właściwości mezoporowatych kompozytów polimerowych i węglowych zawierających cząstki złota. Cząstki złota otrzymano w wyniku rozkładu kwasu tetrachlorozłotowego (HAuCl₄) dodawanego w procesie syntezy mezoporowatego kompozytu polimerowego lub węglowego.

Prof. dr hab. inż. J. Choma, mgr K. Jedynak: Uniwersytet Humanistyczno-Przyrodniczy J. Kochanowskiego w Kielcach, Wydział Matematyczno-Przyrodniczy, Zakład Chemii Fizycznej, ul. Świętokrzyska 15G, 25–406 Kielce jchoma@wat.edu.pl, kjedynak@ujk.edu.pl

Dr J. Górka, mgr inż. M. Marszewski, prof. dr hab. M. Jaroniec: Kent State University, Department of Chemistry, Kent, Ohio 44–242 USA jgorka@kent.edu, mmarszew@kent.edu, jaroniec@kent.edu

Część doświadczalna

Do otrzymywania kompozytowych mezoporowatych materiałów polimerowych i węglowych z cząstkami złota wykorzystano metodę miękkiego odwzorowania w środowisku kwasowym. Zaproponowany sposób otrzymywania mezoporowatych materiałów z cząstkami Au w środowisku kwasowym był zbliżony do przepisu zaproponowanego przez autorów pracy [27]. 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, kwas tetrachlorozłotowy (HAuCl_4 30% wag., POCh, Polska) w charakterze prekursora cząstek złota, kwas solny (35÷38% cz.d.a., Chempur, Polska), jako katalizator polimeryzacji oraz odczynnik ułatwiający tworzenie uporządkowanej miękkiej matrycy, a także etanol (96% cz.d.a., Chempur, Polska) i wodę zdejonizowaną, jako rozpuszczalniki.

Synteza

Przebieg typowej syntezy był następujący: 2,5 g kopolimeru trójblokowego Lutrol F127 i 2,5 g rezorcynolu rozpuszczono w 11,9 cm³ etanolu i 6,6 cm³ wody zdejonizowanej. Po całkowitym rozpuszczeniu do roztworu dodano 0,58 g lub 1,16 g 30% kwasu tetrachlorozłotowego i intensywnie mieszano przez 30 min. Dalej wkroplono pipetą 2,2 cm³ stężonego kwasu solnego i mieszano przez 30 min. Następnie wkroplono 2,5 cm³ formaldehydu i mieszano do momentu, aż mieszanina przybrała mleczne zabarwienie. Dalej wyjęto mieszadło magnetyczne i pozostawiono mieszaninę na 3,5÷4 h w celu rozdzielania. Warstwę organiczno-polimerową wylano na płytkę Petriego, a warstwę wodno-alkoholową usunięto. 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 dm³/h) z szybkością ogrzewania 1 °C/min od temperatury 20 °C do 400 °C. Na tym etapie w przypadku części próbek proces syntezy przerwano i te próbki w oznaczających je symbolach mają liczbę 400 °C, natomiast inne próbki dalej ogrzewano z szybkością 5 °C/min od temperatury 400 °C do 850 °C. W temperaturze 850 °C próbki wygrzewano jeszcze przez 2 h. Te próbki mają w symbolach liczbę 850 °C. W trakcie procesu temperaturowej obróbki kwas tetrachlorozłotowy rozłożył się, dając cząstki metalicznego złota. Materiały ogrzewane do temperatury 400 °C były mezoporowatymi polimerami, natomiast te ogrzewane do temperatury 850 °C mezoporowatymi węglami. Mezoporowaty materiał węglowy bez cząstek złota oznaczono symbolem ST-A-850 °C, natomiast materiały z 10% wag. lub 20% wag. zawartością cząstek złota odpowiednio symbolami ST-A-Au10%-400 °C i ST-A-Au20%-400 °C oraz ST-A-Au10%-850 °C i ST-A-Au20%-850 °C.

Pomiary

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

szerokokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego wykonano na aparacie 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°. Zdjęcia mikroskopowe badanych materiałów wykonano za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego (SEM) LEO 1530 firmy Zeiss (Niemcy) stosując napięcie 20 kV.

Obliczenia

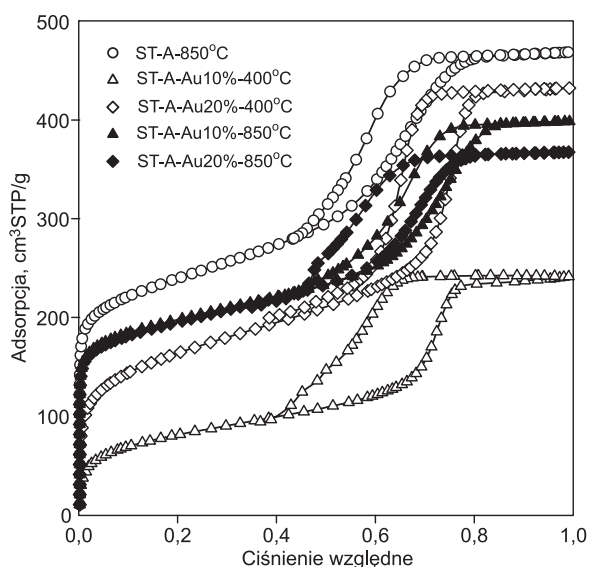
Na podstawie doświadczalnych niskotemperaturowych (-196 °C) izoterm adsorpcji azotu na mezoporowatych kompozytach węglowych bez cząstek złota (ST-A-850 °C) i z cząstkami złota, odpowiednio w ilości ok. 10% wag. (ST-A-Au10%-400 °C i ST-A-Au10%-850 °C) i ok. 20% wag. (ST-A-Au20%-400 °C i ST-A-Au20%-850 °C), wyznaczono podstawowe parametry charakteryzujące ich strukturę porowatą. Powierzchnię właściwą badanych mezoporowatych kompozytów węglowych (S_{BET}) wyznaczono na podstawie pojemności monowarstwy oszacowanej z izoterm adsorpcji azotu w przedziale ciśnień względnych od 0,05 do 0,2 przy użyciu równania Brunauera-Emmetta-Tellera (BET) oraz przy założeniu powierzchni zajmowanej przez pojedynczą cząsteczkę azotu w monowarstwie adsorpcyjnej (tzw. powierzchnię siadania) jako równą 0,162 nm² [28]. Całkowitą objętość porów (V_t), będącą sumą objętości mikroporów (V_{mi}) i mezoporów (V_{me}), wyznaczono z jednego punktu izotermie adsorpcji azotu odpowiadającego ciśnieniu względnemu $p/p_0=0,99$ [29]. Funkcje rozkładu objętości porów kompozytów mezoporowatych wyznaczono na podstawie krzywej adsorpcyjnej izotermie adsorpcji-desorpcji azotu za pomocą metody Kruka-Jarónca-Sayari (KJS) [30]. Metoda ta oparta jest na zależnościach teoretycznych Barretta-Joynera-Halendy (BJH) wyprowadzonych w przypadku porów cylindrycznych [31,32]. Maksima funkcji rozkładu objętości porów badanych kompozytów węglowych wyznaczone metodą KJS posłużyły do określenia wymiaru mikroporów (w_{mi}) i mezoporów (w_{me}).

Dyskusja wyników

Mezoporowate kompozyty polimerowe i węglowe z cząstkami złota otrzymano w środowisku kwasowym z wykorzystaniem prekursorów węglowych – rezorcynolu i formaldehydu, miękkiej matrycy – kopolimeru trójblokowego Lutrol F127 oraz prekursora złota – kwasu tetrachlorozłotowego (HAuCl_4). Doświadczalne izotermie adsorpcji azotu wyznaczone w temperaturze -196 °C pokazano na rysunku 1.

Zgodnie z klasyfikacją IUPAC [33,34], wszystkie izotermie 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 jednorodnych mezoporów w badanych kompozytach polimerowych i węglowych. Parametry strukturalne obliczone na podstawie izoterm adsorpcji azotu przedstawiono w tabeli 1.

Badane mezoporowate kompozyty polimerowe i węglowe z cząstkami złota, o dużym udziale mezoporowatości, charakteryzowały się dużą powierzchnią właściwą



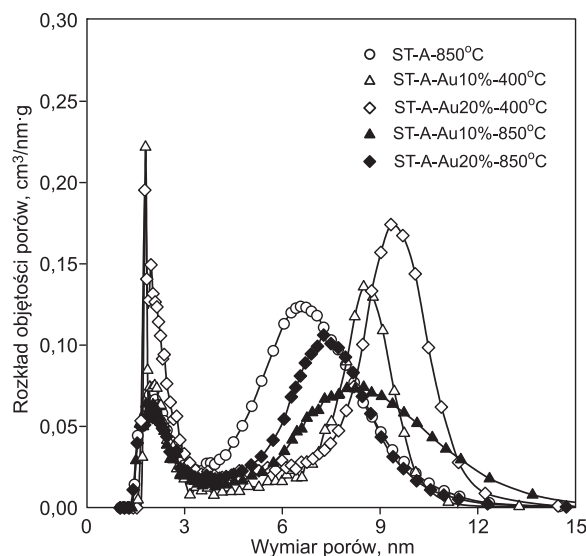
Rys. 1. Niskotemperaturowe izotermy adsorpcji azotu na materiałach mezoporowatych bez cząstek złota (ST-A-850°C) i z cząstkami złota w ilości 10% wag. (ST-A-Au10%-400°C i ST-A-Au10%-850°C) i 20% wag. (ST-A-Au20%-400°C i ST-A-Au20%-850°C)

Fig. 1. Low temperature nitrogen adsorption isotherms for mesoporous materials with no Au particles (ST-A-850°C), with 10 wt.% of Au particles (ST-A-Au10%-400°C and ST-A-Au10%-850°C), and with 20 wt.% of Au particles (ST-A-Au20%-400°C and ST-A-Au20%-850°C)

(S_{BET}) zawartą w przedziale od 296 m²/g (polimer ST-A-Au10%-400°C) do 837 m²/g (węgiel ST-A-850°C). Również całkowita objętość porów (V_t) tych materiałów osiągnęła duże wartości w przedziale od 0,37 cm³/g (polimer ST-A-Au10%-400°C) do 0,72 cm³/g (węgiel ST-A-850°C). Analizując wykresy izoterm adsorpcji (rys. 1) i parametry struktury porowatej tych kompozytów (tab. 1) należy stwierdzić, że zarówno dodatek ok. 10% wag., jak i 20% wag. złota spowodował zmniejszenie adsorpcji tych materiałów względem azotu na skutek wytworzenia się nieporowatych cząstek złota z kwasu tetrachlorozłotowego na etapie syntezy kompozytów mezoporowatych. Obecność tych nieporowatych cząstek metalicznego złota o dużej gęstości doprowadziła do zmniejszenia ilości porowatego polimeru lub węgla na gram próbki. Izotermy adsorpcji na mezoporowatych kompozytach polimerowo-złotych lub

węglowo-złotych w całym przedziale ciśnień względnych (od małych, poprzez średnie, do dużych) były położone wyraźnie niżej względem wyjściowego węgla bez cząstek złota (ST-A-850°C). Oczywiście takie położenie izoterm adsorpcji miało swoje odzwierciedlenie w wartościach parametrów struktury porowatej (S_{BET} , V_t) porównywanych materiałów. Jak stwierdzono, wartości tych parametrów uległy zmniejszeniu. Warto podkreślić również, analizując wartości objętości porów (tab. 1), że obecność cząstek złota nie spowodowała właściwie zmian objętości mikroporów (V_{mi}), natomiast zaobserwowano zmniejszenie objętości mezoporów (V_{me}).

Na rysunku 2 pokazano funkcje rozkładu objętości porów węgla ST-A-850°C oraz polimerowych (ST-A-Au10%-400°C i ST-A-Au20%-400°C) i węglowych kompozytów z cząstkami złota (ST-A-Au10%-850°C i ST-A-Au20%-850°C). Funkcje te zostały obliczone na podstawie gałęzi adsorpcyjnych izoterm adsorpcyjno-desorpcyjnych



Rys. 2. Funkcje rozkładu objętości porów w materiałach mezoporowatych bez cząstek złota (ST-A-850°C) i z cząstkami złota w ilości 10% wag. (ST-A-Au10%-400°C i ST-A-Au10%-850°C) i 20% wag. (ST-A-Au20%-400°C i ST-A-Au20%-850°C)

Fig. 2. Pore size distribution functions for mesoporous materials with no Au particles (ST-A-850°C), with 10 wt.% of Au particles (ST-A-Au10%-400°C and ST-A-Au10%-850°C), and with 20 wt.% of Au particles (ST-A-Au20%-400°C and ST-A-Au20%-850°C)

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

Table 1. Structural parameters of polymer and carbon materials calculated from low temperature nitrogen adsorption isotherms

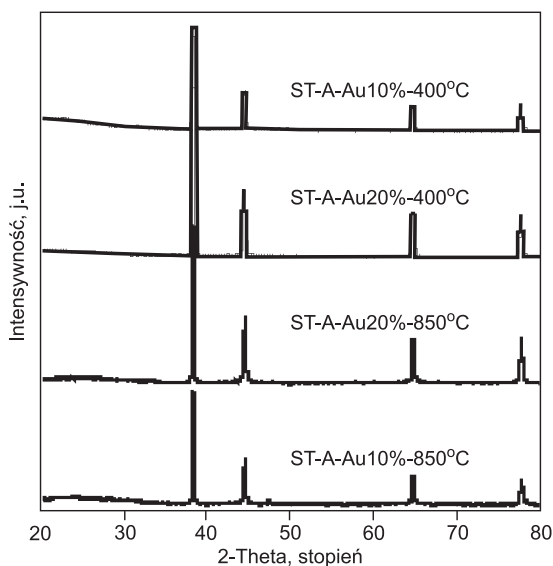
Materiał węglowy	S_{BET} m ² /g	V_t cm ³ /g	V_{mi} cm ³ /g	V_{me} cm ³ /g	w_{mi} nm	w_{me} nm	Udział mezoporowatości %
ST-A-850°C	837	0,72	0,19	0,53	1,99	6,58	74
ST-A-Au10%-400°C	296	0,37	0,08	0,29	1,80	8,51	78
ST-A-Au20%-400°C	588	0,67	0,14	0,53	1,78	9,35	79
ST-A-Au10%-850°C	690	0,62	0,18	0,44	2,02	8,00	71
ST-A-Au20%-850°C	676	0,57	0,17	0,40	2,00	7,28	70

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 od ok. 0,5 nm do 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 0.5–3 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)

azotu za pomocą metody Kruka-Jarońca-Sayari (KJS) [30]. Funkcje rozkładu składają się z dwóch pików – pierwszy to rozkład objętości mikroporów, natomiast drugi – mezoporów. Piki odpowiadające mikroporom miały mniejszą dyspersję niż piki charakteryzujące mezopory. Maksima pików odpowiadających mikroporom były położone bardzo blisko 2 nm, natomiast maksima pików odpowiadających mezoporom były położone w przedziale od 6,58 nm (węgiel ST-A-850°C) do 9,35 nm (kompozyt polimerowy ST-A-Au20%-400°C). Zmiany położenia maksimum pików w przypadku mezoporów były wyraźnie widoczne. Obecność cząstek złota wpłynęła także na dyspersję rozkładu, która była większa od dyspersji rozkładu w przypadku czystego węgla. Dokładne wartości położenia maksimum pików, odpowiadające mikroporom (w_{mi}) i mezoporom (w_{me}) przedstawiono w tabeli 1 (w ostatniej kolumnie zamieszczono też procentowy udział mezoporowatości w całkowitej porowatości materiałów polimerowych lub węglowych). Okazało się, że były to polimery i węgle ze znaczącą przewagą objętości mezoporów (70÷79%).

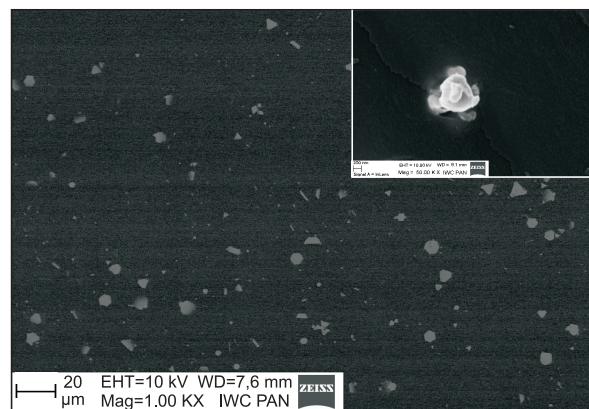
Na rysunku 3 przedstawiono widma szerokokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego mezoporowatych kompozytów polimerowo-złotych i węglowo-złotych. Wyniki pomiarów wykazały, że badane kompozyty polimerowo-złote i węglowo-złote otrzymane metodą miękkiego odwzorowania z dodatkiem HAuCl_4 zawierały metaliczne złoto.



Rys. 3. Widma szerokokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (XRD) kompozytów z cząstkami złota

Fig. 3. Wide-angle XRD patterns of the composites with Au particles

Istotną – z punktu widzenia realizacji celów pracy – była również analiza morfologii kompozytów węglowo-złotych. W tym celu w badaniach wykorzystano skaningową mikroskopię elektronową (SEM). Na rysunku 4 przedstawiono zdjęcie cząstek złota powstałych z rozkładu kwasu tetrachlorozłotowego w procesie syntezy mezoporowatego kompozytu węglowo-złotego metodą miękkiego odwzorowania. Cząstki złota miały bardzo różne kształty i dość zróżnicowane wymiary. Zaobserwowano zarówno nanocząstki, jak i mikrocząstki złota pokrywające całą analizowaną powierzchnię. W prawym górnym rogu przedstawiono także zdjęcie bardzo ciekawej cząstki złota, która wykryła w formie przypominającej kwiaty złotej róży.



Rys. 4. Zdjęcie cząstek złota w matrycy kompozytu węglowo-złotego (SEM)

(wstawka – pojedyncza cząstka o wymiarze ok. 600 nm)

Fig. 4. SEM image of single gold particles in the carbon matrix of the carbon-gold composite (inset shows one particle with size ~600 nm)

Podsumowując obserwacje dotyczące morfologii cząstek złota, jakie powstały w wyniku rozkładu kwasu tetrachlorozłotowego w procesie syntezy kompozytów polimerowo-złotych i węglowo-złotych, trzeba podkreślić, że cząstki te występowały zarówno w formie małych nanocząstek, jak i dużych mikrocząstek o dość zróżnicowanych kształtach. Warto również podkreślić, że cząstki te występowały w całej matrycy polimerowej lub węglowej, choć trudno było uznać to rozproszenie za jednorodne.

Podsumowanie

Metodą miękkiego odwzorowania z powodzeniem zsyntezowano mezoporowate polimery i węgle z cząstkami złota w jednoetapowym procesie, wykorzystując do tego celu rezorcynol i formaldehyd, jako prekursorzy węglowe, trójblokowy kopolimer Lutrol F127, jako miękką matrycę oraz kwas tetrachlorozłotowy, jako źródło cząstek metalicznego złota. Otrzymane mezoporowate kompozyty polimerowe i węglowe z cząstkami złota, stanowiącymi 10% wag. i 20% wag. masy kompozytu, miały dużą powierzchnię właściwą od $300 \text{ m}^2/\text{g}$ do ponad $800 \text{ m}^2/\text{g}$ i dużą objętość porów od ok. $0,4 \text{ cm}^3/\text{g}$ do ponad $0,7 \text{ cm}^3/\text{g}$, ze znacznym udziałem mezoporów wynoszącym ponad 70%. Wymiar tych mezoporów wynosił ok. 7–9 nm. Badania XRD wykazały obecność cząstek metalicznego złota w mezostrukturze kompozytów polimerowo-złotych i węglowo-złotych. Zdjęcia ze skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) wykazały znaczne zróżnicowanie kształtów i wymiarów cząstek złota. Zaobserwowano zarówno nanocząstki, jak i mikrocząstki złota, dość dobrze rozproszone w matrycy polimerowej lub węglowej. W związku z tym, że otrzymane kompozytowe mezoporowate materiały miały dobrze rozwiniętą strukturę porowatą i stosunkowo dużą zawartość cząstek złota (10% wag. i 20% wag.), mogą być one z powodzeniem wykorzystywane w odpowiednich procesach adsorpcyjnych i katalitycznych.

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

Mgr Katarzyna Jedynak jest stypendystką projektu nr 6/1/821/POKL 2009 „Stypendia naukowe dla doktorantów kierunków istotnych dla rozwoju regionu” w ramach Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki.

LITERATURA

1. 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.
2. R. RYOO, S.H. JOO, M. KRUK, M. JARONIEC: Ordered mesoporous carbon. *Advanced Materials* 2001, Vol. 13, pp. 677–681.
3. S. JUN, S.H. JOO, R. RYOO, M. KRUK, M. JARONIEC, Z. LIU, T. OHSUNA, O. TERASAKI: Synthesis of new, nanoporous carbon with hexagonally ordered mesostructure. *Journal of the American Chemical Society* 2000, Vol. 122, pp. 10712–10713.
4. X. WANG, R. RIU, M.M. WAJE, Z. CHEN, Y. YAN, K.N. BOZHILOV, P. FENG: Sulfonated ordered mesoporous carbon as a stable and highly active protonic acid catalyst. *Chemistry of Materials* 2007, Vol. 19, pp. 2395–2397.
5. E.P. AMBROSIO, M.A. DUMITRESCU, C. FRANCA, C. GERBALDI, P. SPINELLI: Ordered mesoporous carbons as catalyst support for PEM fuel cells. *Fuel Cells* 2009, Vol. 9, pp. 197–200.
6. M. ZHOU, J. DING, L.P. GUO, Q.K. SHANG: Electrochemical behavior of L-cysteine and its detection at ordered mesoporous carbon-modified glassy carbon electrode. *Analytical Chemistry* 2007, Vol. 79, pp. 5328–5335.
7. J.J. FENG, J.J. XU, H.Y. CHEN: Direct electron transfer and electrocatalysis of hemoglobin adsorbed on mesoporous carbon through layer-by-layer assembly. *Biosensors & Bioelectronics* 2007, Vol. 22, pp. 1618–1624.
8. J.C. NDAMANISHA, Y. HOU, J. BAI, L.P. GUO: Effects of ferrocene derivative on the physico-chemical and electrocatalytic properties of ordered mesoporous carbon. *Electrochimica Acta* 2009, Vol. 54, pp. 3935–3942.
9. B. KOŁWZAN: Zastosowanie czujników biologicznych (biosensorów) do oceny jakości wody. *Ochrona Środowiska* 2009, vol. 31, nr 4, ss. 3–14.
10. K.S. XIA, Q.M. GAO, C.D. WU, S.Q. SONG, M.L. RUAN: Activation, characterization and hydrogen storage properties of the mesoporous carbon CMK-3. *Carbon* 2007, Vol. 45, pp. 1989–1996.
11. E.P. AMBROSIO, C. FRANCA, M. MANZOLI, N. PENAZZI, P. SPINELLI: Platinum catalyst supported on mesoporous carbon or PEM FC. *International Journal of Hydrogen Energy* 2008, Vol. 33, pp. 3142–3145.
12. M.L. LIN, M.Y. LO, C.Y. MOU: Pt Ru nanoparticles supported on ozone-treated mesoporous carbon thin film as highly active anode materials for direct methanol fuel cells. *The Journal of Physical Chemistry C* 2009, Vol. 113, pp. 16158–16168.
13. S.H. JOO, K. KWON, D.J. YOU, C. PAK, H. CHANG, J.M. KIM: Preparation of high loading Pt nanoparticles on ordered mesoporous carbon with a controlled Pt size and its effects on oxygen reduction and methanol oxidation reactions. *Electrochimica Acta* 2009, Vol. 54, pp. 5746–5753.
14. M. HARTMANN: Ordered mesoporous materials for bioadsorption and biocatalysis. *Chemistry of Materials* 2005, Vol. 17, pp. 4577–4593.
15. J. CHOMA, M. JARONIEC, A. ZAWIŚLAK, K. JEDYNAK: Adsorpcyjne właściwości nanoporowatych materiałów węglowych otrzymanych z wykorzystaniem matryc krzemionkowych i polimerowych. *Ochrona Środowiska* 2009, vol. 31, nr 3, ss. 17–24.
16. J. CHOMA, M. KLOSKE, A. ZAWIŚLAK, M. JARONIEC: Synteza i właściwości mezoporowatych węgli otrzymanych z żywic fenolowych w obecności polimerów blokowych. *Ochrona Środowiska* 2007, vol. 29, nr 1, ss. 3–9.
17. J. CHOMA, K. JEDYNAK, J. GÓRKA, M. JARONIEC: Morfologia i właściwości adsorpcyjne mezoporowatych węgli z nanocząstkami TiO₂ otrzymanych w obecności blokowych kopolimerów. *Ochrona Środowiska* 2010, vol. 32, nr 4, ss. 3–9.
18. J. CHOMA, K. JEDYNAK, J. GÓRKA, M. JARONIEC: Morfologia i właściwości adsorpcyjne mezoporowatych węgli z nanocząstkami srebra. *Ochrona Środowiska* 2011, vol. 33, nr 1, ss. 3–8.
19. A.C. CRUICKSHANK, A.J. DOWNARD: Electrochemical stability of citrate-capped gold nanoparticles electrostatically assembled on amine-modified glassy carbon. *Electrochimica Acta* 2009, Vol. 25, pp. 773–777.
20. J. LI, T. HAN, N. WEI, J. DU, X. ZHAO: Three-dimensional ordered macroporous (3DOM) gold-nanoparticle-doped titanium dioxide (GTD) photonic crystals modified electrodes for hydrogen peroxide biosensor. *Biosensors & Bioelectronics* 2009, Vol. 25, pp. 773–777.
21. L. WANG, X. BO, J. BAI, L. ZHU, L. GUO: Gold nanoparticles electrodeposited on ordered mesoporous carbon as an enhanced material for nonenzymatic hydrogen peroxide sensor. *Electroanalysis* 2010, Vol. 22, pp. 2536–2542.
22. K.K.R. DATTA, B.V. SUBAREDDY, K. ARIGA, A. VINU: Gold nanoparticles embedded in a mesoporous carbon nitride stabilizer for highly efficient three-component coupling reaction. *Angewandte Chemie International Edition* 2010, Vol. 49, pp. 5961–5965.
23. O.A. SIMAKOVA, A.-R. LEINO, B. CAMPO, P.M. ARVELLA, K. KORDAS, J.-P. MIKKOLA, D.Y. MURZIN: Linoleic acid isomerization over mesoporous carbon supported gold catalysts. *Catalysis Today* 2010, Vol. 150, pp. 32–36.
24. M. KIM, K. SOHN, H.B. NA, T. HYEON: Synthesis of nanorattles composed of gold nanoparticles encapsulated in mesoporous carbon and polymer shells. *Nanoletters* 2002, Vol. 2, pp. 1383–1387.
25. L. DE ROGATIS, M. CARGNELLO, V. GOMBAC, B. LORENZUT, T. MONTIONI, P. FORNASIERO: Embedded phases: A way to active and stable catalysts. *ChemSusChem* 2010, Vol. 3, pp. 24–42.
26. 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.
27. X. WANG, C. 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.
28. 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.
29. S.J. GREGG, K.S.W. SING: Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press, New York 1982.
30. 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.
31. 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.
32. J. CHOMA, M. JARONIEC: Porównanie klasycznych metod wyznaczenia funkcji rozkładu objętości porów materiałów krzemionkowych MCM-41 i SBA-15. *Ochrona Środowiska* 2007, vol. 29, nr 2, ss. 3–8.
33. 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.
34. M. KRUK, M. JARONIEC: Gas adsorption characterization of ordered organic-inorganic nanocomposite materials. *Chemistry of Materials* 2001, Vol. 13, pp. 3169–3183.

Choma, J., Jedynek, K., Gorka, J., Marszewski, M., Jaroniec, M. Synthesis and Properties of Mesoporous Carbons with Gold Particles. *Ochrona Srodowiska* 2011, Vol. 33, No. 3, pp. 3–8.

Abstract: The materials under study were mesoporous polymer and carbon composites with gold particles, obtained by soft templating under acidic conditions, with resorcinol and formaldehyde as carbon precursors, Lutrol F127 as a soft template, and tetrachloroauric acid as a gold source. Two different, relatively large (10 and 20 wt.%) portions of gold were embedded into the carbon matrix. Although the presence of nonporous gold particles of a large mass deteriorates the adsorption properties of mesoporous polymer-gold and carbon-gold composites, it has been found that the deterioration was not drastic, as

can be inferred from the range of changes in surface area (from 300 to 800 m²/g), pore volume (from approx. 0.4 to more than 0.7 cm³/g) and average pore width (from approx. 7 to 9 nm). Wide-angle powder X-ray diffraction (XRD) patterns have confirmed the presence of gold particles in polymer and carbon composites. Scanning electron microscopy (SEM) images have revealed noticeable differences in the size and shape of the gold particles. The well-developed porous structure of the polymer-gold and carbon-gold composites studied offers opportunities for the application of those materials to specific adsorption and catalytic processes used in environmental engineering.

Keywords: Mesoporous composite materials, synthesis, soft-template, block copolymer, gold particles, adsorption, XRD, SEM.