

Jerzy Choma, Aleksandra Dziura, Dominik Jamiola, Michał Marszewski, Mietek Jaroniec

Otrzymywanie mezoporowatych węgla o dużej powierzchni właściwej i dużej objętości porów

Synteza porowatych materiałów o dużej powierzchni właściwej i dużej objętości porów jest niezwykle istotna z punktu widzenia ulepszania już stosowanych procesów, ale również ważna, jeśli chodzi o nowe technologie [1]. Poniżej opisano trzy ważne procesy, w których wykorzystuje się właśnie takie porowate materiały. Pierwszym jest proces magazynowania gazów. Magazynowanie wodoru przy użyciu nowych materiałów węglowych o dobrze zdefiniowanej strukturze porowatej, w tym także za pomocą węgla aktywnych, jest niezwykle istotne z praktycznego punktu widzenia, aby znaleźć alternatywne źródła energii [2, 3]. Magazynowanie to jest oparte na zjawisku adsorpcji fizycznej. Niestety konwencjonalne węgle aktywne nie adsorbują wystarczającej ilości gazu, który mógłby być praktycznie wykorzystany jako paliwo. Pewne nadzieje na skuteczną i dużą adsorpcję wiązane są z nowymi materiałami o szkielecie organiczno-nieorganicznym zwanymi także krystalicznymi polimerami koordynacyjnymi (MOF – Metal-Organic Framework). I tak, np. MOF-201 może zastąpić materiały wykorzystywane wcześniej do fizycznej adsorpcji wodoru, ponieważ za pomocą tego materiału adsorbuje się ok. 8,6% wag. wodoru w temperaturze -196°C pod ciśnieniem ok. 60 bar [4]. Powierzchnia właściwa tego materiału, wyznaczona metodą Brunauer-Emmetta-Tellera (BET) [5], wynosiła $6240\text{ m}^2/\text{g}$, choć dyskusyjna jest poprawność zastosowania modelu BET do tego typu trójwymiarowych nanostruktur, otrzymanych poprzez umiejscowienie mostków organicznych pomiędzy centrami metali. Całkowita ilość zmagazynowanego wodoru, z uwzględnieniem wodoru sprężonego w porach, w tych warunkach wynosiła ok. 17,6% wag. Głównym wyzwaniem jest bardzo niska temperatura, której uzyskanie wymaga zastosowania dość skomplikowanej i kosztownej instalacji chłodzącej. W związku z tym, np. dodawanie ogrzanego gazowego wodoru do systemu magazynującego znajdującego się w niskiej temperaturze, np. ciekłego azotu, prowadzi do wytwarzania dużych objętości gazowego azotu w wyniku jego parowania. Mimo licznych teoretycznych sugestii, np. dotyczących tworzenia miejsc adsorpcyjnych o dużej energii na powierzchni adsorbentów [6],

ciągle jeszcze bardzo odległe jest praktyczne wykorzystanie porowatych ciał stałych do magazynowania wodoru w normalnej temperaturze.

Zupełnie innym problemem jest magazynowanie metanu. Nowe adsorbenty, takie jak PCN-14 o mikroporowatej metaloorganicznej strukturze [7] i MOF-210 [4], mogą adsorbować więcej niż 25% wag. metanu w temperaturze otoczenia ($17\pm 25^{\circ}\text{C}$) i pod ciśnieniem możliwym do zaakceptowania, tj. ok. 35 bar. Powierzchnia właściwa materiału PCN-14, wyznaczona na podstawie izotermy adsorpcji azotu metodą Langmuira, wynosiła $2176\text{ m}^2/\text{g}$, a całkowita objętość jego porów $0,87\text{ cm}^3/\text{g}$. Prezentowane dane dotyczące możliwości magazynowania metanu są bardzo obiecujące. Tym niemniej praktyczne zastosowanie tych nowoczesnych materiałów, w miejsce tradycyjnie wykorzystywanych standardowych adsorbentów, takich jak np. węgiel aktywny, wymaga udzielenia odpowiedzi na następujące pytania – jak stabilne są adsorbenty o metaloorganicznej strukturze pod względem zachowania dobrych właściwości adsorpcyjnych oraz czy są one w stanie adsorbować także takie zanieczyszczenia, jak para wodna, związki siarkoorganiczne i siarkowodór, które są zawarte w gazie ziemnym.

Drugim procesem, niezwykle ważnym z praktycznego punktu widzenia, jest pochłanianie dwutlenku węgla. Ogromne ilości paliw spalanych w skali światowej powodują wytwarzanie bardzo dużych ilości dwutlenku węgla [8]. Stąd obserwuje się dużą aktywność badaczy, którzy dążą do ograniczenia tego zagrożenia. Obok tradycyjnych adsorbentów węglowych, w tym przede wszystkim węgla aktywnych, uwagę badaczy przyciągają struktury metaloorganiczne, np. za pomocą MOF-200 i MOF-210 można zaadsorbować CO_2 w ilości ok. 55 mmol/g pod ciśnieniem ok. 50 bar w temp. 25°C [4]. Oprócz adsorbentów węglowych i materiałów typu MOF, możliwe do zastosowania w tym względzie są materiały polimerowe. Na przykład za pomocą organicznego polimeru PAF-1 można zaadsorbować CO_2 w ilości ok. 29,5 mmol/g pod ciśnieniem ok. 40 bar w temp. 25°C [9]. Materiał ten charakteryzował się bardzo dużą powierzchnią BET równą $5600\text{ m}^2/\text{g}$, dużą stabilnością fizykochemiczną, a ponadto był stosowany w trudnych warunkach.

Trzecim procesem, który przyciąga uwagę badaczy jest kontrola zawartości i usuwanie zanieczyszczeń organicznych. Materiały porowate o bardzo dużej powierzchni właściwej są niezwykle ważne w adsorpcji i magazynowaniu szkodliwych substancji organicznych pochodzących z powietrza i wody [10]. Na przykład porowate węgle, w tym przede wszystkim węgle aktywne, są stosowane w maskach

Prof. dr hab. inż. J. Choma: Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach, Wydział Matematyczno-Przyrodniczy, Zakład Chemii Fizycznej, ul. Świętokrzyska 15 G, 25-406 Kielce, choma@ujk.edu.pl

Dr inż. A. Dziura, mgr inż. D. Jamiola: Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii, Zakład Chemii, ul. S. Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa, adziura@wat.edu.pl, djamiola@wat.edu.pl

Mgr inż. M. Marszewski, prof. dr hab. M. Jaroniec: Kent State University, Department of Chemistry and Biochemistry, Kent, Ohio 44-242 USA
mmarszew@kent.edu, jaroniec@kent.edu

przeciwgazowych praktycznie od ponad 100 lat. Ma na to wpływ przede wszystkim duża pojemność adsorpcyjna, trwałość fizykochemiczna, możliwość regeneracji, ale przede wszystkim możliwość adsorpcji szerokiego spektrum par substancji organicznych.

Z punktu widzenia tematyki prezentowanej pracy, największą uwagę należy zwrócić na porowate materiały węglowe o bardzo dużej powierzchni właściwej. Szereg firm produkuje te materiały w celach handlowych. Na przykład w firmie Kansai Coke and Chemical Company produkuje się porowaty węgiel Maxsorb[®], którego powierzchnia właściwa BET wynosi 3200 m²/g. W Amoco Corporation produkowany jest węgiel PX21 o bardzo zbliżonej powierzchni właściwej. Warto zauważyć, że większość opisywanych do tej pory adsorbentów o dużej powierzchni i dużej objętości porów to adsorbenty mikroporowate. Mają one najczęściej mikropory o nieregularnej morfologii i stosunkowo szerokiej funkcji rozkładu objętości, w zależności od wymiaru mikroporów, natomiast w prezentowanej pracy badano adsorbenty węglowe o strukturze mezoporowatej, z regularnymi kulistymi mezoporami i stosunkowo wąskiej funkcji rozkładu ich objętości. Tego typu specyficzne mezoporowate węgle mogą znaleźć zastosowanie w adsorpcji i katalizie.

W niniejszej pracy, do otrzymania mezoporowatych węgla o bardzo dużej powierzchni właściwej i objętości porów, wykorzystano metodę zaproponowaną przez M. Jaronca i wsp. [11]. Należy ona do metod tzw. twardego odwzorowania z wykorzystaniem krzemionki koloidalnej. Szczegółowo została ona zaprezentowana w pracy [12].

Część doświadczalna

Przebieg typowej syntezy mezoporowatych węgla o dużej powierzchni i dużej objętości porów metodą twardego odwzorowania był następujący: roztwór koloidalnej krzemionki Ludox AS-40 (Sigma-Aldrich, Niemcy) o stężeniu 40% wag. i wymiarze cząstek ok. 24 nm w ilości 11,6 cm³ odparowano w temp. 80 °C intensywnie mieszając, a następnie suszono w suszarce laboratoryjnej w ciągu 24 h w temp. 80 °C. Otrzymany materiał rozdrobniono dokładnie w moździerzu na proszek. Następnie proszek składający się z nanocząstek krzemionki w ilości 1,25 g sprasowano za pomocą prasy hydraulicznej pod ciśnieniem ok. 3 MPa, a otrzymany monolit (w kształcie walca) spiekano w rurowym piecu elektrycznym w temp. 700 °C w ciągu 30 min, osiągając tę temperaturę z szybkością 1 °C/min. Zastosowano dwa różne sposoby impregnacji monolitów krzemionkowych. Pierwszy polegał na impregnacji etanolem roztworem 97% bezwodnego kwasu szczawiowego (Fluka, Niemcy) (50 mg kwasu na 1,25 g krzemionki) zanurzając walec na 120 min w tym roztworze. Zaimpregnowany walec krzemionkowy suszono w ciągu 12 h w temp. 100 °C odparowując etanol. Następnie monolit krzemionkowy z naniesionym kwasem szczawiowym zanurzono na 2 h w mieszaninie rezorcynolu (R) (11,3 g 98% rezorcynolu, Sigma-Aldrich, Niemcy) i aldehydu krotonowego (AK) (10 cm³ 98% aldehydu krotonowego, Fluka, Niemcy). Dalej tak otrzymany kompozyt krzemionkowo-polimerowy ogrzewano w temp. 100 °C w ciągu 12 h. Drugi sposób polegał na zaimpregnowaniu monolitu krzemionkowego roztworem żywicy fenolowo-formaldehdydowej otrzymanej w następujący sposób: w kolbie trój szyjnej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną umieszczono 19,32 g fenolu (F) (Purchem, Polska), 13,6 g paraformaldehydu (PF) (Purchem,

Polska) i 20,4 cm³ wody redestylowanej. Następnie wkroplono roztwór 1,5 g NaOH (Purchem, Polska) rozpuszczonego w 1,5 g wody. Czas wkraplania wynosił ok. 10 min. Zawartość kolby ogrzewano w temp. 65 °C w ciągu 60 min. Po zakończeniu ogrzewania mieszaninę reakcyjną ochłodzono do temperatury 30 °C i dodano roztwór 1 g NaOH rozpuszczonego w 1 cm³ wody oraz dodano 1 cm³ 25% amoniaku (Purchem, Polska). Impregnacja monolitu krzemionkowego polegała na jego zanurzeniu w żywicy fenolowo-formaldehdydowej na 2 h. Otrzymany w ten sposób kompozyt krzemionkowo-polimerowy ogrzewano w temp. 100 °C w ciągu 12 h.

Dalszą obróbkę termiczną obu rodzajów kompozytów krzemionkowo-polimerowych przeprowadzono w rurowym piecu elektrycznym w ten sam sposób, który polegał na karbonizacji prekursora węglowego (rezorcynol-aldehyd krotonowy lub fenol-paraformaldehyd) w temp. 900 °C w ciągu 2 h (z szybkością 3 °C/min) w atmosferze przepływającego azotu. Matrycę krzemionkową z takich kompozytów krzemionkowo-węglowych usuwano rozpuszczając ją w ciągu 72 h w 15% roztworze HF (Chempur, Polska). Otrzymane monolity węglowe przemycano wielokrotnie wodą, alkoholem izopropylowym (Chempur, Polska) oraz heksanem (Chempur, Polska), a następnie suszono w temp. 80 °C w ciągu 12 h. Ostatecznie otrzymane monolity mezoporowatego węgla miały masę ok. 1 g. W celu oceny powtarzalności każdej z syntez węgle otrzymano dwukrotnie (I i II). Węgla otrzymane z rezorcynolu (R) i aldehydu krotonowego (AK) oznaczono symbolami R-AK-I i R-AK-II, natomiast otrzymane z fenolu (F) i paraformaldehydu (PF) oznaczono jako F-PF-I i F-PF-II.

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 temp. 200 °C w ciągu 2 h pod zmniejszonym ciśnieniem.

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

Obliczenia

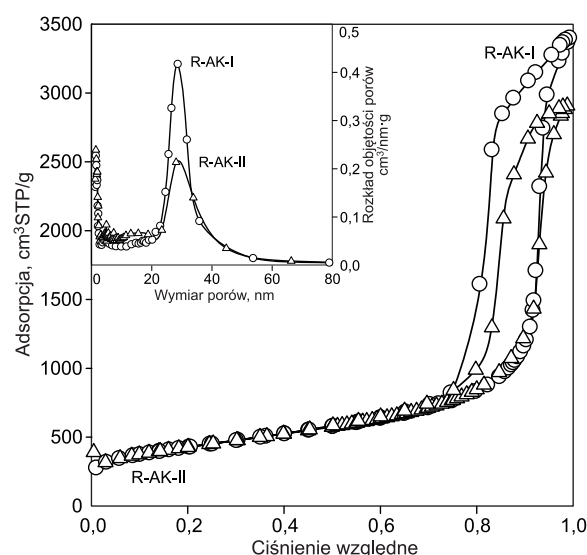
Na podstawie doświadczalnych, niskotemperaturowych (–196 °C), izoterm adsorpcji azotu wyznaczono podstawowe parametry badanych mezoporowatych węgla (R-AK-I, R-AK-II, F-PF-I i F-PF-II), charakteryzujące ich strukturę porowatą. Powierzchnię właściwą węgla (S_{BET}) wyznaczono wykorzystując pojemność monowarstwy określonej na podstawie izoterm adsorpcji azotu w przedziale ciśnień względnych od 0,05 do 0,2 przy użyciu równania Brunauera-Emmetta-Tellera (BET) [5] oraz przy założeniu powierzchni zajmowanej przez pojedynczą cząsteczkę azotu w monowarstwie adsorpcyjnej (tzw. powierzchni siadania) jako równej 0,162 nm². W teorii BET założono, że adsorpcja gazu na adsorbencie przebiega w wyniku tworzenia się wielowarstwy, w przeciwieństwie do tworzenia się monowarstwy wg teorii Langmuira. Niektórzy badacze kwestionują poprawność stosowania teorii BET w wypadku materiałów zawierających mikropory [13]. Inni natomiast [14] potwierdzają poprawność jej wykorzystania do analizy porowatości takich materiałów, jak np. krystaliczne

polimery MOF zawierające mikropory o wymiarach mniejszych od 2 nm, ale również i ultramikropory o wymiarach mniejszych od 0,7 nm. Nie może być natomiast żadnych wątpliwości co do poprawności zastosowania metody BET do wyznaczania powierzchni właściwej materiałów mezoporowatych. Całkowitą objętość porów (V_t), będącą sumą objętości mikroporów (V_{mi}) i mezoporów (V_{me}), wyznaczono z jednego punktu izotermy adsorpcji azotu odpowiadającego ciśnieniu względnemu p/p_0 równemu 0,99 [15]. Objętość mikroporów (V_{mi}) wyznaczono za pomocą metody α_s Gregga i Singa [15], natomiast objętość mezoporów (V_{me}) wyznaczono z różnicy całkowitej objętości porów (V_t) i objętości mikroporów (V_{mi}). Funkcje rozkładu objętości porów badanych mezoporowatych węgli wyznaczono na podstawie krzywej adsorpcyjnej izotermy adsorpcji–desorpcji azotu za pomocą metody Kruka-Jarońca-Sayari (KJS) [16]. Metoda ta oparta jest na algorytmie Barretta-Joynera-Halendy (BJH) w przypadku porów cylindrycznych [17]. Maksima funkcji rozkładu objętości porów badanych węgli, wyznaczone metodą KJS, posłużyły następnie do określenia wymiaru mikroporów (w_{mi}) i mezoporów (w_{me}).

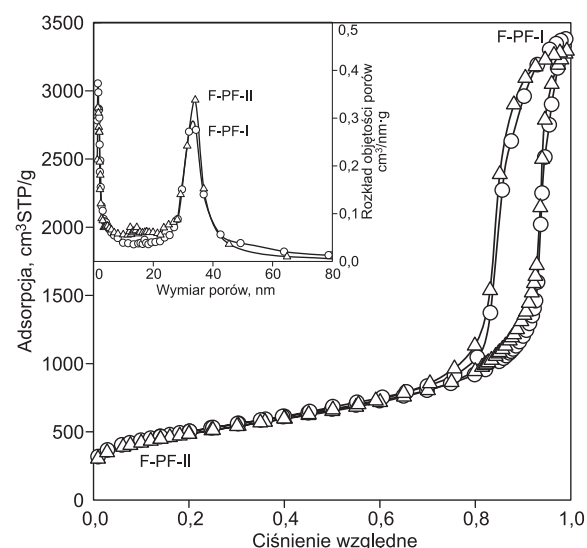
Dyskusja wyników

Mezoporowate węgle otrzymano metodą twardego odwzorowania z wykorzystaniem prekursorów węglowych – rezorcynolu (R) i aldehydu krotonowego (AK) lub fenolu (F) i paraformaldehydu (PF), a także nanocząstek koloidalnej krzemionki jako twardej matrycy. Syntezę każdego materiału powtórzono dwukrotnie, a odpowiednie materiały oznaczono cyfrą I lub II. Doświadczalne izotermy adsorpcji azotu wyznaczone w temp. -196°C na węglach R-AK-I i R-AK-II pokazano na rysunku 1, natomiast na węglach F-PF-I i F-PF-II – na rysunku 2.

Zgodnie z klasyfikacją IUPAC [18], wszystkie otrzymane izotermy były IV typu, z bardzo małym udziałem mikroporowatości oraz z ogromnym udziałem mezoporowatości, z bardzo ostro zaznaczonym dużym, charakterystycznym skokiem kondensacji kapilarnej, związanym z obecnością jednorodnych mezoporów. Typowe pętle histerezy H1 [18] potwierdziły występowanie jednorodnych mezoporów w badanych węglach. Powtarzalność procesu syntezy węgla była nieco lepsza w przypadku węgla otrzymanych z fenolu (F) i paraformaldehydu (PF), tj. F-PF-I i F-PF-II. Izotermy adsorpcji na tych węglach pokrywały się w całym zakresie ciśnień względnych. W przypadku węgla otrzymanych z rezorcynolu (R) i aldehydu krotonowego (AK) – R-AK-I i R-AK-II – powtarzalność syntezy była nieznacznie gorsza i izotermy różniły się przy najwyższych ciśnieniach względnych powyżej 0,9, natomiast w pozostałej



Rys. 1. Niskotemperaturowe izotermy adsorpcji azotu i funkcje rozkładu objętości porów mezoporowatych węgli R-AK-I i R-AK-II
Fig. 1. Low temperature nitrogen adsorption isotherms and the corresponding pore size distribution functions for mesoporous carbons R-AK-I and R-AK-II



Rys. 2. Niskotemperaturowe izotermy adsorpcji azotu i funkcje rozkładu objętości porów mezoporowatych węgli F-PF-I i F-PF-II
Fig. 2. Low temperature nitrogen adsorption isotherms and the corresponding pore size distribution functions for mesoporous carbons F-PF-I and F-PF-II

części przedziału ciśnień względnych izotermy adsorpcji pokrywały się. Parametry strukturalne obliczone na podstawie izoterm adsorpcji azotu za pomocą metod opisanych powyżej przedstawiono w tabeli 1.

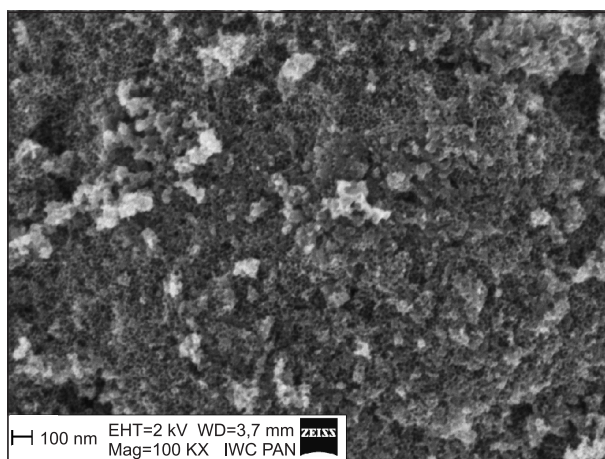
Tabela 1. Parametry struktury porowatej mezoporowatych węgli wyznaczone na podstawie niskotemperaturowych izoterm adsorpcji azotu
Table 1. Structural parameters of mesoporous carbons calculated from low temperature nitrogen adsorption isotherms

Węgiel	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	Mezoporowatość %
R-AK-I	1520	5,26	0,19	5,07	1,45	28,6	96
R-AK-II	1520	4,50	0,22	4,28	1,45	28,1	95
F-PF-I	1800	5,23	0,36	4,87	1,46	33,1	93
F-PF-II	1730	5,09	0,31	4,78	1,46	34,1	94

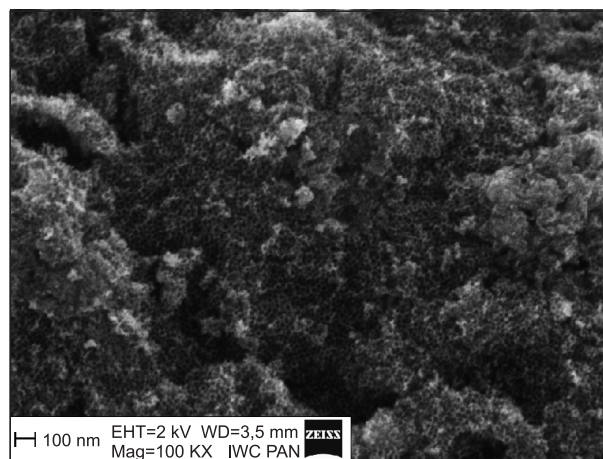
S_{BET} – powierzchnia właściwa wyznaczona metodą BET, V_t – całkowita objętość porów wyznaczona z jednego punktu na izotermie przy $p/p_0=0,99$, V_{mi} – objętość mikroporów wyznaczona metodą α_s , V_{me} – objętość mezoporów wyznaczona z różnicy V_t i V_{mi} , w_{mi} – wymiar mikroporów przy maksimum funkcji rozkładu objętości porów wyznaczonej metodą KJS w przedziale mikroporów, w_{me} – średnica mezoporów przy maksimum funkcji rozkładu objętości porów wyznaczonej metodą KJS w przedziale mezoporów, Mezoporowatość – procentowy udział mezoporowatości w całkowitej porowatości węgla

Badane mezoporowate węgle, o dużym udziale mezoporowatości ok. 95%, charakteryzowały się bardzo dużą powierzchnią właściwą ponad $1500\text{ m}^2/\text{g}$ – węgle R-AK-I i R-AK-II oraz ok. $1800\text{ m}^2/\text{g}$ – węgle F-PF-I i F-PF-II. Również całkowita objętość porów (V_t) tych materiałów osiągała rzadko spotykaną wartość ponad $5\text{ cm}^3/\text{g}$ w przypadku niemal wszystkich próbek. Tak dużą objętość porów udało się otrzymać dlatego, gdyż prawdziwa gęstość węgla z żywic fenolowych jest mniejsza od gęstości węgla konwencjonalnych (odpowiednio $1,6\div 1,8\text{ cm}^3/\text{g}$ oraz $2,2\text{ cm}^3/\text{g}$). Biorąc pod uwagę fakt, że węgle te zawierały tylko małą ilość mikroporów, przytoczone wartości są bardzo duże, uwzględniając to, że średni wymiar mezoporów w wypadku węgla R-AK-I i R-AK-II był równy $28\div 29\text{ nm}$, a w przypadku węgla F-PF-I i F-PF-II wynosił $33\div 34\text{ nm}$. Warto podkreślić, że rzadko spotyka się mezoporowate węgle o tak dużej powierzchni właściwej i tak dużej całkowitej objętości porów. Dominujący udział w całkowitej objętości porów (V_t) miały mezopory, których objętość znacznie przekraczała $4\text{ cm}^3/\text{g}$, a w wypadku węgla R-AK-I nawet $5\text{ cm}^3/\text{g}$. Na rysunkach 1 i 2 pokazano, obok izoterm adsorpcji, także funkcje rozkładu objętości porów badanych węgli. Funkcje te zostały obliczone na podstawie gałęzi adsorpcyjnych izoterm adsorpcyjno-desorpcyjnych azotu za pomocą metody Kruka-Jarońca-Sayari (KJS) [16]. Funkcje rozkładu składały się z dwóch pików – pierwszy odpowiadał rozkładowi objętości mikroporów, a drugi – mezoporów. Maksyma pików odpowiadających mikroporom były położone w miejscu wymiaru równego $1,45\div 1,46\text{ nm}$, natomiast maksima pików odpowiadających mezoporom były położone w okolicy 28 nm w przypadku węgla R-AK-I i R-AK-II oraz w okolicy $33\div 34\text{ nm}$ w przypadku węgla F-PF-I i F-PF-II. Dokładne wartości położenia maksimów pików odpowiadające mikroporom (w_{mi}) i mezoporom (w_{me}) przedstawiono w tabeli 1. W ostatniej kolumnie tabeli zamieszczono procentowy udział mezoporowatości w całkowitej porowatości badanych węgli. Dane te potwierdzają, że rzeczywiście badane węgle są węglami mezoporowatymi. Udział mezoporów przekraczał znacznie 90% całkowitej porowatości. Tak więc mikroporowatość była nieznaczna. Podsumowując charakterystykę struktury porowatej badanych węgli należy podkreślić, że metodą twardego odwzorowania otrzymano mezoporowate węgle o rzeczywiście dużej powierzchni i dużej objętości porów.

Na rysunkach 3 i 4 przedstawiono zdjęcia powierzchni odpowiednio węgla R-AK-I (otrzymanego z rezorcynolu



Rys. 3. Zdjęcie mezoporowatego węgla R-AK-I (SEM)
Fig. 3. SEM image of mesoporous carbon R-AK-I



Rys. 4. Zdjęcie mezoporowatego węgla F-PF-II (SEM)
Fig. 4. SEM image of mesoporous carbon F-PF-II

i aldehydu krotonowego) i F-PF-II (otrzymanego z fenolu i paraformaldehydu). Na zdjęciach tych można dostrzec małe czarne kółka obrazujące sferyczne mezopory. Warto podkreślić, że kółka te są rozmieszczone nieregularnie, co wskazuje na nieuporządkowaną strukturę otrzymanych węgli. Średnica tych kółek jest natomiast w miarę jednakowa, co z kolei wskazuje na jednakowe wymiary mezoporów tych węgli. Obserwacje te potwierdzają wnioski dotyczące wymiarów mezoporów, jakie można wyciągnąć na podstawie funkcji rozkładu objętości porów przedstawionych na rysunkach 1 i 2.

Podsumowanie

Metodą twardego odwzorowania z powodzeniem zsyntezowano – z dobrą powtarzalnością – mezoporowate węgle, wykorzystując rezorcynol i aldehyd krotonowy lub fenol i paraformaldehyd jako prekursorzy węglowe oraz koloidalną krzemionkę jako twardą matrycę. Prasowanie nanocząstek krzemionkowych w walcowy monolit pozwoliło otrzymać węgle również w postaci walcowych monolitów o średnicy $1,3\text{ cm}$ i wysokości $1,5\text{ cm}$. Otrzymane mezoporowate węgle charakteryzowały się bardzo dużą powierzchnią właściwą ponad $1500\text{ m}^2/\text{g}$ (węgle otrzymane z rezorcynolu i aldehydu krotonowego) i ok. $1800\text{ m}^2/\text{g}$ (węgle otrzymane z fenolu i paraformaldehydu) oraz bardzo dużą całkowitą objętością porów ok. $5\text{ cm}^3/\text{g}$. Warto podkreślić, że porowatość ta wynikała przede wszystkim z silnie rozwiniętej mezoporowatości (ok. 95%), przy bardzo małym udziale mikroporowatości (ok. 5%). Mezopory miały kształt sferyczny o średnicy bliskiej średnicy cząstek koloidalnej krzemionki użytej w charakterze twardej matrycy. Tak więc otrzymane węgle zawierały jednakowe co do kształtu i wymiarów mezopory, które były nieregularnie rozmieszczone w matrycy węglowej. W związku z tym, że otrzymane mezoporowate węgle mają bardzo rozwiniętą strukturę porowatą, mogą być one z powodzeniem wykorzystane w odpowiednich procesach adsorpcyjnych, a po naniesieniu na nie katalizatorów – także w procesach katalitycznych.

Praca naukowa została sfinansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego ze środków przeznaczonych na naukę, w postaci następujących projektów: nr NN204 1548 36, nr NN204 6348 38 oraz nr BS 038/2012.

LITERATURA

1. J.R. HOLST, A.I. COOPER: Ultrahigh surface area in porous solids. *Advanced Materials* 2010, Vol. 22, pp. 5212–5216.
2. Y. XIA, G.S. WALKER, D.M. GRANT, R. MOKAYA: Hydrogen storage in high surface area carbons: Experimental demonstration of the effects in nitrogen doping. *Journal of the American Chemical Society* 2009, Vol. 131, pp. 16493–16499.
3. M. JORDA-BENEYTO, F. SUAREZ-GARCIA, D. LOZANO-CASTELLO, D. CAZORLA-AMOROS, A. LINARES-SOLANO: Hydrogen storage on chemically activated carbons and carbon nanomaterials at high pressure. *Carbon* 2007, Vol. 45, pp. 293–303.
4. H. FURUKAWA, N. KO, Y.B. GO, N. ARATANI, S.B. CHOI, E. CHOI, A.O. YAZAYDIN, R.Q. SNURR, M. O'KEEFE, J. KIM, O.M. YAGHI: Ultra-high porosity in metal-organic frameworks. *Science* 2010, Vol. 329, pp. 424–428.
5. 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.
6. A. TREWIN, G.R. DARLING, A.I. COOPER: "Naked" fluoride-binding sites for physisorptive hydrogen-storage. *New Journal of Chemistry* 2008, Vol. 32, pp. 17–20.
7. S. MA, D. SUN, J.M. SIMMONS, C.D. COLLIER, D. YUAN, H.-C. ZHOU: Metal-organic framework from an anthracene derivative containing nanoscopic cages exhibiting high methane uptake. *Journal of the American Chemical Society* 2008, Vol. 130, pp. 1012–1016.
8. R.S. HASZELDINE: Carbon capture and storage: How green can black be? *Science* 2009, Vol. 325, pp. 1647–1652.
9. T. BEN, H. REN, S. MA, D. CAO, J. LAN, X. JING, W. WANG, J. XU, F. DENG, J.M. SIMMONS, S. QIU, G. ZHU: Target synthesis of a porous aromatic framework with high stability and exceptionally high surface area. *Angewandte Chemie International Edition* 2009, Vol. 48, pp. 9457–9460.
10. J. CHOMA: Zastosowanie nanoporowatych materiałów do oczyszczania wody. *Ochrona Środowiska* 2011, vol. 33, nr 4, ss. 15–22.
11. M. JARONIEC, J. CHOMA, J. GÓRKA, A. ZAWIŚLAK: Colloidal templating synthesis of carbonaceous monoliths assuring formation in uniform spherical mesopores and incorporation of inorganic nanoparticles. *Chemistry of Materials* 2008, Vol. 20, pp. 1069–1075.
12. 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.
13. L.D. GELB, K.E. GUBBINS: Characterization of porous glasses: Simulation models, adsorption isotherms, and the Brunauer-Emmett-Teller analysis method. *Langmuir* 1998, Vol. 14, pp. 2097–2111.
14. K.S. WALTON, R.Q. SNURR: Applicability of the BET method for determining surface areas of microporous metal-organic frameworks. *Journal of the American Chemical Society* 2007, Vol. 129, pp. 8552–8556.
15. S.J. GREGG, K.S.W. SING: Adsorption, Surface Area and Porosity, 2nd ed., Academic Press, New York 1982.
16. 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.
17. 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.
18. K.S.W. SING, D.H. EVERETT, R.A.W. HAUL, L. MOSCOU, R.A. PIEROTTI, J. ROUQUEROL, T. SIEMIEŃIEWSKA: Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry* 1985, Vol. 57, pp. 603–619.

Choma, J., Dziura, A., Jamiola, D., Marszewski, M., Jaroniec, M. Preparation of Mesoporous Carbons with High Specific Surface Area and Large Pore Volume. *Ochrona Środowiska* 2012, Vol. 34, No. 1, pp. 3–7.

Abstract: Mesoporous carbons were prepared using the hard templating method. Resorcinol with crotonaldehyde and phenol with paraformaldehyde were used as carbon precursors along with colloidal silica as a hard template. The resultant carbons possessed high surface areas exceeding 1500 m²/g for the samples prepared from resorcinol with crotonaldehyde, and approaching 1800 m²/g for those obtained from phenol with paraformaldehyde. All samples

exhibited large total pore volumes of about 5 cm³/g and high mesoporosity of about 95%. Pore size distribution functions indicated small amounts of micropores (~1.5 nm) and predominant amounts of mesopores (~30 nm). Scanning electron micrographs proved uniformity of spherical mesopores and their random distribution in the carbon matrix. The well developed porous structure of the mesoporous carbons studied makes them feasible for adsorption and catalytic processes, especially for adsorption of large organic molecules.

Keywords: Mesoporous carbons, hard templating, nitrogen adsorption, SEM, surface area.