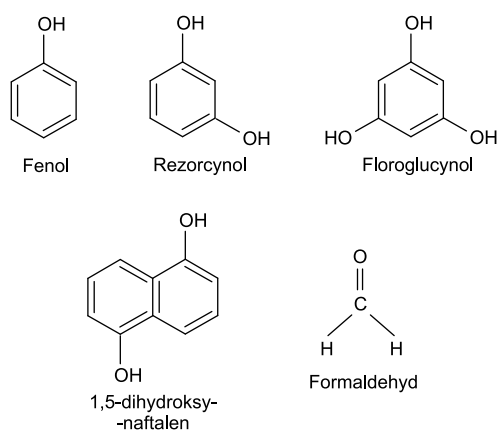


Jerzy Choma, Katarzyna Jedynak, Dominik Jamiola, Mietek Jaroniec

## Wpływ temperatury karbonizacji na adsorpcyjne i strukturalne właściwości mezoporowatych węgla otrzymanych metodą miękkiego odwzorowania

W ostatnich kilku latach znacząco wzrosło zainteresowanie badaczy charakterystyką właściwości adsorpcyjnych uporządkowanych mezoporowatych węgla, otrzymanych metodą miękkiego odwzorowania [1–3]. W syntezie tej wykorzystuje się – jako miękkie matryce – kopolimery trójblokowe politlenku etylenu–politlenku propylenu–politlenku etylenu, o ogólnym wzorze  $(EO)_m-(PO)_n-(EO)_m$ , w którym w przypadku kopolimeru Pluronic F-127 –  $m=106$  i  $n=70$ , Pluronic F123 –  $m=20$  i  $n=70$  oraz Pluronic F108 –  $m=132$  i  $n=50$ . Jedną z głównych zalet metody miękkiego odwzorowania jest możliwość syntezy tych materiałów z pojedynczej mieszaniny reakcyjnej, zawierającej blokowy kopolimer i prekursor węglowy w środowisku kwasowym. W wyniku oddziaływań cząsteczek kopolimeru trójblokowego (miękką matryca) i polimerowych prekursorów węglowych (zazwyczaj żywice fenolowe) w środowisku kwasowym tworzy się uporządkowana mezostruktura, w której cząsteczki prekursora węglowego są wbudowane w hydrofilowe domeny miękkiej matrycy. Najczęściej stosowane prekursor węglowe pokazano na rysunku 1.



Rys. 1. Prekursory węglowe wykorzystywane do wytwarzania mezoporowatych węgla

Fig. 1. Carbon precursors used for the synthesis of mesoporous carbons

Prof. dr hab. inż. J. Choma, mgr K. Jedynak: Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach, Wydział Matematyczno-Przyrodniczy, Zakład Chemii Fizycznej, ul. Świętokrzyska 15 G, 25-406 Kielce  
[choma@ujk.edu.pl](mailto:choma@ujk.edu.pl), [kjedynak@ujk.edu.pl](mailto:kjedynak@ujk.edu.pl)

Mgr inż. D. Jamiola: Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii, Zakład Chemii, ul. S. Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa  
[djamiola@wat.edu.pl](mailto:djamiola@wat.edu.pl)

Prof. dr hab. M. Jaroniec: Kent State University, Department of Chemistry and Biochemistry, Kent, Ohio 44-242 USA, [jaroniec@kent.edu](mailto:jaroniec@kent.edu)

W procesie otrzymywania mezoporowatych węgla metodą miękkiego odwzorowania kolejnym etapem po utworzeniu polimerowej mezostruktury jest termiczne wygrzewanie w obojętnej atmosferze, w czasie którego następuje rozkład niestabilnych cząsteczek kopolimeru i usunięcie ich z wnętrza mezostruktury, natomiast żywica fenolowa w tych warunkach ulega sieciowaniu w wyniku procesu polikondensacji. Proces dalszego wygrzewania w znacznie wyższej temperaturze w atmosferze beztlenowej, np. przepływającego azotu, prowadzi do karbonizacji żywicy fenolowej. Otrzymane w ten sposób mezoporowate węgle mają duże i jednorodne mezopory o geometrii analogicznej do dobrze znanych materiałów krzemionkowych, takich jak SBA-15, SBA-16 itp. [4, 5], natomiast zazwyczaj zawierają mało mikroporów, tj. porów o średnicach  $<2$  nm.

W literaturze naukowej spotyka się bardzo dużo prac na temat różnorodnych zastosowań tych materiałów węglowych, np. w bateriach litowo-węglowych [6], jako materiały do produkcji elektrod [7], do otrzymywania materiałów o właściwościach supermagnetycznych (z dodatkiem magnetycznych nanokryształów Ni) do adsorpcji dużych cząsteczek barwników organicznych [8], jako materiał elektrodowy w superkondensatorach [9], jako adsorbent do oczyszczania wody, w tym do usuwania jonów metali ciężkich, niebezpiecznych anionów i toksycznych związków organicznych [10], jako nośniki katalizatorów [11] oraz jako adsorbent do przechowywania wodoru [12]. Zdecydowana większość zastosowań mezoporowatych węgla wynika z ich specyficznej struktury porowatej, tj. dużych jednorodnych mezoporów, bardzo dużej powierzchni właściwej i bardzo dobrze rozwiniętej objętości porów, w której największy udział, niekiedy ponad 90%, mają mezopory.

W typowej syntezie uporządkowanych mezoporowatych węgla, z wykorzystaniem organicznej (miękkiej) matrycy, monomery żywicy fenolowej rozpuszcza się w mieszaninie zdejonizowanej wody, etanolu i kwasu solnego. Następnie dodaje się kopolimer trójblokowy, np. Pluronic F127, a kiedy kopolimer ulegnie całkowitemu rozpuszczeniu, dodaje się 37% roztwór formaldehydu. Stosunek molowy reagentów jest na ogół następujący: jeden z czterech wcześniej przedstawionych monomerów żywicy fenolowej (1 mol)/Pluronic F127 (0,005÷0,05 mol)/formaldehyd (9 mol)/HCl (0,1 mol)/etanol (20÷100 mol)/woda (40 mol). Taką mieszaninę pozostawia się na dłuższy czas w temperaturze ok. 20°C aż do rozdzielenia na dwie fazy – organiczną i wodną. Fazę organiczną poddaje się wygrzewaniu w atmosferze powietrza w temperaturze 100°C przez jedną lub kilka godzin. Następnie

spolimeryzowaną (brązową) próbkę karbonizuje się w atmosferze azotu w wybranej temperaturze od 400 °C do 800 °C [13]. Jak się wydaje, zasadniczy wpływ na tworzącą się strukturę porowatą materiału węglowego może mieć temperatura karbonizacji. W związku z tym w niniejszej pracy podjęto próbę oceny wpływu temperatury karbonizacji na podstawowe parametry charakteryzujące porowatość tych węgla, takie jak powierzchnia właściwa, całkowita objętość porów, objętość mezoporów oraz wymiar mezoporów. Karbonizację kompozytu polimerowego, zawierającego żywicę fenolową wraz z cząsteczkami kopolimeru trójblokowego stanowiącego miękką matrycę organiczną, przeprowadzono w temperaturach 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C i 850 °C. Jak wynika z przeprowadzonych badań, otrzymane węgle mają dobrze rozwiniętą strukturę porowatą.

## Część doświadczalna

Do otrzymania mezoporowatych węgla zastosowano rezorcynol z firmy Sigma-Aldrich (Niemcy), kopolimer trójblokowy (EO<sub>101</sub>PO<sub>56</sub>EO<sub>101</sub>; M<sub>cz</sub>=12600 u) Lutrol F127 z firmy BASF (Niemcy) oraz etanol (96%), kwas solny (35÷38%) i formaldehyd (37%) z firmy Chempur (Polska).

## Synteza

Mezoporowate węgle, oznaczone ogólnym symbolem ST-A-X (od soft-templating) w środowisku kwasowym (acid)(X – temperatura karbonizacji, °C), otrzymano według zmodyfikowanej metody zaproponowanej w pracy [14]. W syntezie tej 2,5 g rezorcynolu i 2,5 g politlenku etylenu – politlenku propylenu – politlenku etylenu, czyli kopolimeru trójblokowego Lutrol F127, rozpuszczono w 11,9 cm<sup>3</sup> etanolu i 6,6 cm<sup>3</sup> wody. Po całkowitym rozpuszczeniu do roztworu dodano 2,2 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu solnego i mieszano przez 30 min. Następnie do mieszaniny dodano 2,5 cm<sup>3</sup> 37% roztworu formaldehydu i mieszano dopóty, 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 °C w ciągu 24 h. Obróbkę termiczną i dalszą karbonizację polimeru przeprowadzono w rurze kwarcowej pieca elektrycznego z automatycznym regulatorem temperatury w atmosferze przepływającego azotu, ogrzewając materiał do temperatury 400 °C z szybkością 1 °C/min, a następnie 5 °C/min, po czym ogrzewano go do temperatury 500 °C, 600 °C, 700 °C lub 850 °C, aby ostatecznie skarbonizować żywicę fenolową w ciągu 0,5 h w danej temperaturze. W każdej z takich syntez otrzymano ok. 1 g węgla.

## Pomiary adsorpcyjne

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

## Parametry struktury porowatej

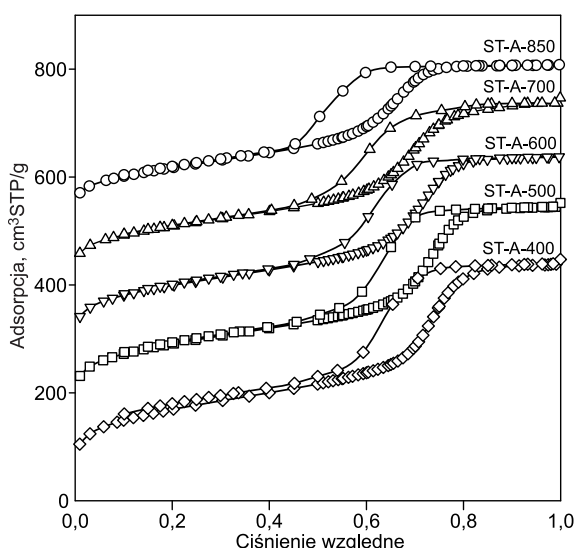
Na podstawie doświadczalnych niskotemperaturowych (–196 °C) izoterm adsorpcji – desorpcji azotu na mezoporowatych węglach wyznaczono wartości podstawowych parametrów charakteryzujących mezostrukturę tych węgla.

Powierzchnię właściwą wyznaczono metodą Brunauera-Emmetta-Tellera (S<sub>BET</sub>) 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 (tzw. powierzchnię siadania) równą 0,162 nm<sup>2</sup> [15]. Całkowitą objętość porów (V<sub>t</sub>), będącą sumą objętości mikroporów (V<sub>mi</sub>) i mezoporów (V<sub>me</sub>), wyznaczono z jednego punktu izotermi adsorpcji azotu odpowiadającego ciśnieniu względnemu p/p<sub>0</sub>=0,99 [16]. Badane węgle analizowano także za pomocą porównawczej metody α<sub>s</sub> [16], w której α<sub>s</sub> jest standardową adsorpcją zdefiniowaną jako stosunek wartości adsorpcji przy danym ciśnieniu względnym do ciśnienia względnego równego 0,4 w przypadku adsorbentu odniesienia. Wykresy α<sub>s</sub> uzyskano wykorzystując dane adsorpcji azotu na niegrafityzowanej sadzy Cabot BP280 (Cabot Co., Special Blacks Division, Billerica, MA, USA), wyznaczone w pracy [17]. Wykresy α<sub>s</sub> skonstruowano przedstawiając zależność adsorpcji na badanym mezoporowatym węglu w funkcji adsorpcji względnej α<sub>s</sub> na nieporowatej sadzy Cabot BP280, będącej materiałem odniesienia. W przedziale α<sub>s</sub>=0,8÷1,2 wyznaczono objętość mikroporów (V<sub>mi</sub>), a w przedziale α<sub>s</sub>=2÷8 sumaryczną objętość mikro- (V<sub>mi</sub>) i mezoporów (V<sub>me</sub>) oraz powierzchnię zewnętrzną węgla (S<sub>ext</sub>). Odejmując od sumarycznej objętości mikro- i mezoporów (V<sub>mi</sub>+V<sub>me</sub>) objętość mikroporów (V<sub>mi</sub>), otrzymano objętość mezoporów (V<sub>me</sub>). Funkcje rozkładu objętości porów badanych węgla wyznaczono na podstawie krzywej adsorpcyjnej izotermi adsorpcji – desorpcji azotu za pomocą metody Kruka-Jarónca-Sayari (KJS) [18]. W metodzie tej, wywodzącej się z metody Barretta-Joynera-Halendy (BJH) [19], wykorzystano poprawione równanie Kelvina, wiążące ciśnienie adsorbentu z promieniem porów, w których zachodzi kondensacja kapilarna adsorbentu. W przeciwieństwie do oryginalnej pracy [19], w prezentowanych badaniach wykorzystano statystyczną grubość filmu adsorpcyjnego, obliczoną na podstawie adsorpcji azotu na mezoporowatej uporządkowanej heksagonalnie krzemionce MCM-41 [20]. Maksima funkcji rozkładu objętości porów posłużyły do określenia wymiaru mikroporów (w<sub>mi</sub>) i mezoporów (w<sub>me</sub>). Mezoporowatość węgla obliczono jako stosunek objętości mezoporów (V<sub>me</sub>) do całkowitej objętości porów (V<sub>t</sub>).

## Dyskusja wyników

Dla serii pięciu mezoporowatych węgla monitorowano zmiany właściwości strukturalnych wynikające z porowatości tych węgla zmieniające się w funkcji temperatury karbonizacji. Doświadczalne izotermy adsorpcji – desorpcji, uzyskane w przypadku mezoporowatych węgla otrzymanych w różnych warunkach karbonizacji (400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C i 850 °C), przedstawiono na rysunku 2.

W celu lepszej ilustracji przebiegu izoterm, każdą z nich przesunięto na osi adsorpcji o 100 cm<sup>3</sup>STP/g względem poprzedniej izotermi. Wszystkie izotermy były IV typu według klasyfikacji IUPAC [21] i miały dobrze wykształcone pętle histerezy typu H1 [21]. W przypadku próbek wygrzewanej w temperaturze 400 °C stopień kondensacji kapilarnej odpowiadał ciśnieniu względnemu ok. 0,75, co z kolei odpowiadało wymiarowi mezoporów ok. 9 nm. Wraz ze wzrostem temperatury pirolizy stopień kondensacji kapilarnej przesunął się sukcesywnie w kierunku coraz mniejszych wartości ciśnienia względnego i w temperaturze 850 °C odpowiadał ciśnieniu względnemu ok. 0,65, co



Rys. 2. Niskotemperaturowe izotermy adsorpcji-desorpcji azotu na mezoporowatych węglach karbonizowanych w temperaturach 400÷850°C

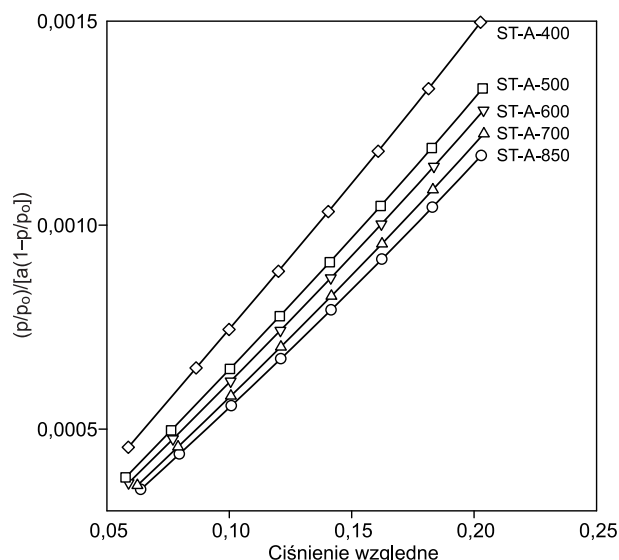
Fig. 2. Low-temperature nitrogen adsorption-desorption isotherms for mesoporous carbons carbonized over the temperature range 400–850°C

odpowiadało wymiarowi mezoporów ok. 7 nm. Analizując przebieg izoterm adsorpcji azotu przedstawionych na rysunku 2 można również zauważyć, że skok na izotermach adsorpcji wraz z rosnącą temperaturą karbonizacji był coraz mniejszy. Największy skok wystąpił w temperaturze 400°C (ST-A-400), a najmniejszy w temperaturze 850°C (ST-A-850).

Na podstawie doświadczalnych izoterm adsorpcji azotu wyznaczono wartości podstawowych parametrów struktury porowatej badanych mezoporowatych węgla, które zestawiono w tabeli 1.

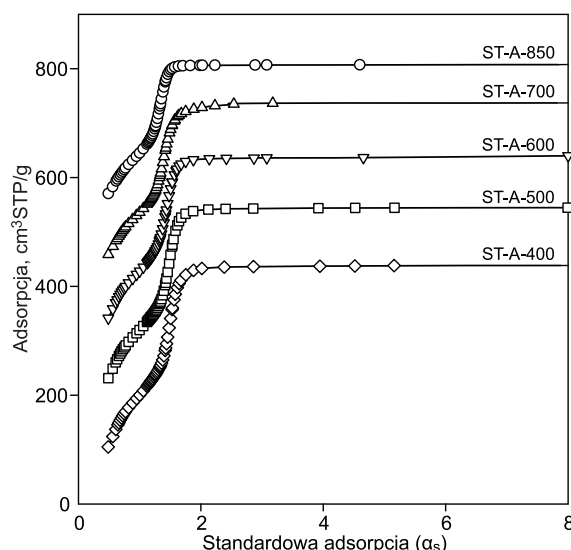
Powierzchnia właściwa ( $S_{BET}$ ) badanych materiałów węglowych zmieniała się od 601 m<sup>2</sup>/g (ST-A-400) do 746 m<sup>2</sup>/g (ST-A-850). Całkowita objętość porów ( $V_t$ ) badanych węgla w zasadzie nie zmieniała się w przedziale temperatur 400÷700°C i przyjmowała wartość ok. 0,68 cm<sup>3</sup>/g, natomiast w przypadku węgla ST-A-850, karbonizowanego w temperaturze 850°C, zmalała do 0,63 cm<sup>3</sup>/g. Zaobserwowano, że objętość mezoporów ( $V_{me}$ ) przyjmowała wartości malejące wraz ze wzrostem temperatury karbonizacji i tak w temperaturze 400°C w przypadku węgla ST-A-400 wynosiła 0,57 cm<sup>3</sup>/g, a w przypadku węgla ST-A-850 już tylko 0,46 cm<sup>3</sup>/g. Oznaczało to, że wzrosła objętość mikroporów ( $V_{mi}$ ), odpowiednio od 0,10 cm<sup>3</sup>/g (ST-A-400) do 0,17 cm<sup>3</sup>/g (ST-A-850). Taki udział zmieniających się objętości mikro- i mezoporów spowodował, że zmniejszył się także udział mezoporowatości, odpowiednio od 84% (ST-A-400) do 73% (ST-A-850), ale i tak badane węgle pozostały mezoporowate, ze znaczną przewagą mezoporowatości. Na rysunku 3 przedstawiono ilustrację prostoliniowej zależności równania BET, a na rysunku 4 wykresy wyznaczone metodą  $\alpha_s$ . Rysunki te ilustrują regularność zmian struktury porowatej węgla wraz ze zmianą temperatury ich karbonizacji.

Na rysunku 5 przedstawiono funkcje rozkładu objętości porów badanych węgla wyznaczone za pomocą metody KJS. W celu lepszej prezentacji krzywych każdą z nich przesunięto ku górze o stałą wartość (0,1 cm<sup>3</sup>/g·nm) w stosunku do poprzedniej krzywej. Każda z prezentowanych krzywych zawierała dwa maksima – jedno odpowiadało



Rys. 3. Zależności BET dotyczące izoterm adsorpcji azotu na mezoporowatych węglach w współrzędnych prostoliniowej postaci równania BET

Fig. 3. BET plots for the isotherms of nitrogen adsorption onto mesoporous carbons in the co-ordinates of the rectilinear form of the BET equation



Rys. 4. Krzywe  $\alpha_s$  dotyczące mezoporowatych węgla karbonizowanych w temperaturach 400÷850°C

Fig. 4.  $\alpha_s$ -Plots for mesoporous carbons carbonized over the temperature range 400–850°C

mikroporom, a drugie mezoporom. Maksimum funkcji rozkładu w obszarze mikroporów w zasadzie nie zmieniało swojego położenia wraz ze zmianą temperatury karbonizacji, natomiast maksimum funkcji rozkładu w obszarze mezoporów wyraźnie przesunęło się ku mniejszym wymiarom porów wraz ze wzrostem temperatury karbonizacji. I tak w temperaturze 400°C to maksimum odpowiadało wymiarowi mezoporów równemu 8,71 nm, natomiast w temperaturze 850°C wymiar ten wynosił 7,00 nm. Ponadto można zauważyć, że wraz ze wzrostem temperatury karbonizacji malała również wysokość maksimum pików odpowiadającego mezoporom.

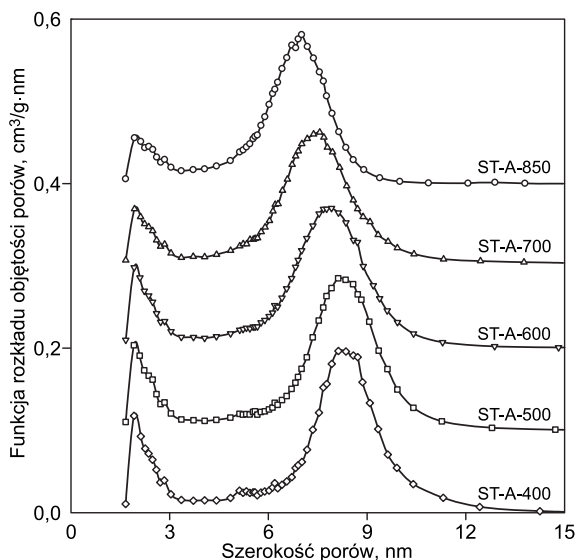
Ponieważ w jednej z wcześniejszych prac własnych [22] zawarto analizę wpływu różnych parametrów na strukturę porowatą mezoporowatych węgla (także otrzymanych metodą miękkiego odwzorowania), dlatego w niniejszej pracy porównano wyniki uzyskane w obu pracach. Wyniki



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

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	$S_{ext}$ m <sup>2</sup> /g	$w_{mi}$ nm	$w_{me}$ nm	Mezoporowatość %
ST-A-400	601	0,68	0,10	0,57	1,3	1,92	8,71	84
ST-A-500	668	0,69	0,15	0,53	1,4	1,91	8,12	77
ST-A-600	694	0,68	0,16	0,51	0,9	1,92	7,92	75
ST-A-700	720	0,68	0,17	0,50	1,2	1,94	7,62	74
ST-A-850	746	0,63	0,17	0,46	1,1	1,91	7,00	73

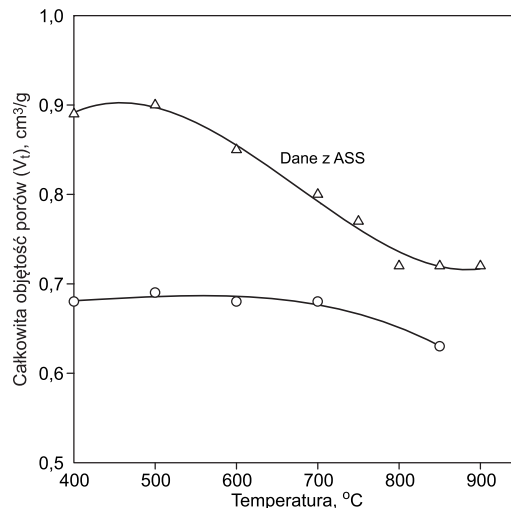
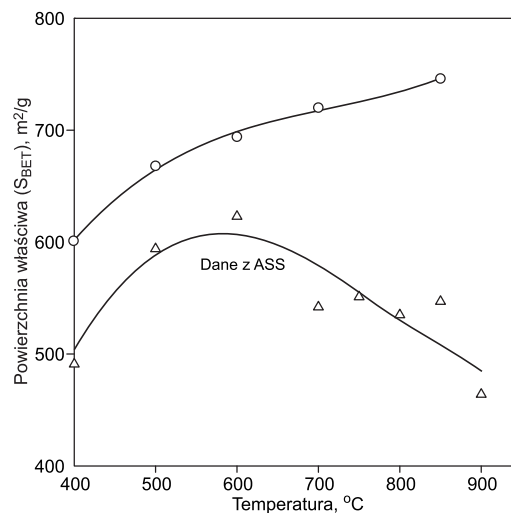
$S_{BET}$  – powierzchnia właściwa materiału wyznaczona metodą BET,  $V_t$  – całkowita objętość porów materiału przy  $p/p_0=0,99$ ,  $V_{mi}$  – objętość mikroporów materiału wyznaczona metodą  $\alpha_s$  w przedziale  $\alpha_s$  od 0,8 do 1,2,  $V_{me}$  – objętość mezoporów materiału wyznaczona 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, Mezoporowatość – procentowy udział objętości mezoporów ( $V_{me}$ ) w całkowitej objętości porów ( $V_t$ )



Rys. 5. Funkcje rozkładu objętości porów mezoporowatych węgli karbonizowanych w temperaturach 400+850 °C

Fig. 5. Pore size distribution functions for mesoporous carbons carbonized over the temperature range 400–850 °C

uzyskane w pracy [22] oznaczono jako dane z ASS (applied surface science). Porównanie to było tym ważniejsze, że węgle były otrzymane w różnych laboratoriach (w Stanach Zjednoczonych i Polsce) i nieco inne były warunki ich syntezy. Przede wszystkim różna była ilość dodanego stężonego kwasu solnego. W pracy z ASS było to 0,08 cm<sup>3</sup>, a w niniejszej pracy 2,2 cm<sup>3</sup>. Różne, choć podobne w swym działaniu, były kopolimery trójblokowe wykorzystane w charakterze miękkiej matrycy. W pracy [22] wykorzystano Pluronic F127, a w niniejszej pracy Lutrol F127. Różne też były ilości stosowanych prekursorów węglowych (rezorcynol i formaldehyd), a także rozpuszczalników – etanolu i wody. Jedynie takie same były temperatury procesu karbonizacji, zmieniające się od 400 °C do 850÷900 °C. Porównanie krzywych ilustrujących zależność powierzchni właściwej ( $S_{BET}$ ) od temperatury karbonizacji (rys. 6) wskazuje na zróżnicowany przebieg tych zależności. Wartości powierzchni  $S_{BET}$  otrzymane w prezentowanej pracy (kółka) zwiększały się wraz z temperaturą karbonizacji w zakresie od 400 °C do 850 °C, podczas gdy wyniki zaczerpnięte z pracy [22] (oznaczone jako dane z ASS – trójkąty) wskazują, że powierzchnia  $S_{BET}$  osiągała maksimum w przypadku węgli karbonizowanych w temperaturze 600 °C, a następnie sukcesywnie malała, aby najmniejszą wartość tej powierzchni osiągnąć w przypadku węgli karbonizowanych w temperaturze 900 °C. Najprawdopodobniej



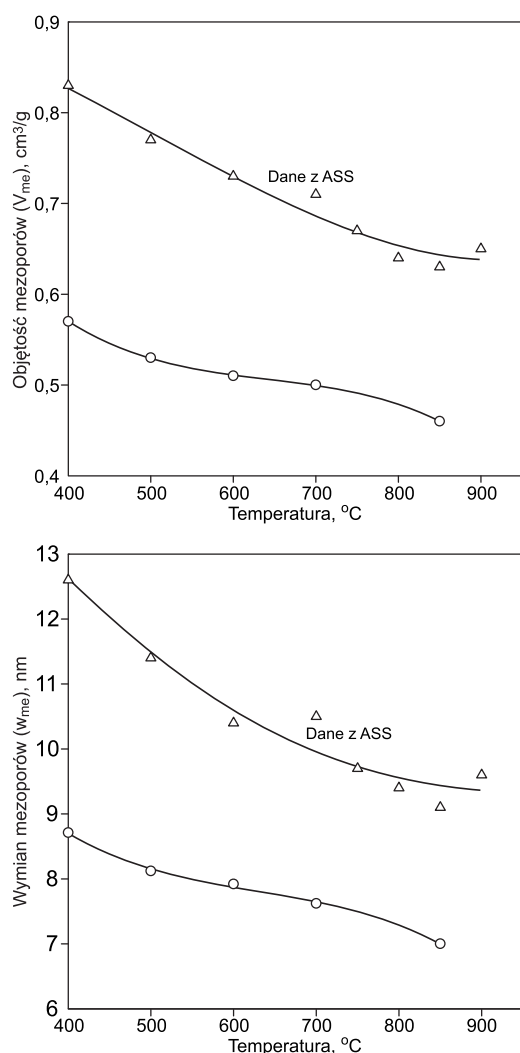
Rys. 6. Zależność powierzchni właściwej ( $S_{BET}$ ) i całkowitej objętości porów ( $V_t$ ) mezoporowatych węgli od temperatury ich karbonizacji

Fig. 6. Surface area ( $S_{BET}$ ) and total pore volume ( $V_t$ ) vs. carbonization temperature for mesoporous carbons

przyczyną takich wyników były zróżnicowane procesy tworzenia żywicy fenolowej w obu rozważanych eksperymentach.

Na rysunku 6 przedstawiono także zależność całkowitej objętości porów badanych mezoporowatych węgli od temperatury ich karbonizacji. Tu tendencja przebiegu otrzymanych krzywych była zbliżona, czyli ostatecznie malejąca, chociaż w przypadku danych zaczerpniętych z pracy ASS [22] wyraźniej zaznaczona. Na podstawie przedstawionych krzywych można ostatecznie stwierdzić, że całkowita objętość

porów węgla otrzymanych w najwyższej temperaturze karbonizacji była najmniejsza. Przyczyną takich obserwacji było kurczenie się materiału węglowego w najwyższej (850–900 °C) temperaturze karbonizacji. Malejące były także zależności objętości mezoporów ( $V_{me}$ ) od temperatury karbonizacji przedstawione na rysunku 7.



Rys. 7. Zależność objętości mezoporów ( $V_{me}$ ) i wymiaru mezoporów ( $w_{me}$ ) węgla od temperatury ich karbonizacji  
Fig. 7. Mesopore volume ( $V_{me}$ ) and mesopore width ( $w_{me}$ ) vs. carbonization temperature for mesoporous carbons

Tu także na skutek kurczenia się materiału węglowego zaobserwowano zmniejszenie objętości mezoporów. Kurczeniu materiału węglowego odpowiadała również inna ciekawa obserwacja – zauważono, że położenie maksimum piku ( $w_{me}$ ) odpowiadającego mezoporom przesunęło się w kierunku małych wartości wraz ze wzrostem temperatury karbonizacji. Dotyczyło to zarówno danych uzyskanych w niniejszej pracy (kółka), jak i danych zaczerpniętych z pracy [22] (dane z ASS – trójkąty). Warto jednak podkreślić, że średni wymiar mezoporów był większy w przypadku węgla otrzymanych w pracy [22], w porównaniu z wymiarem mezoporów węgla otrzymanych w niniejszej pracy. Wydaje się, że wynikało to z wykorzystania różnych kopolimerów trójblokowych, jak również z nieco zróżnicowanych warunków początkowej syntezy żywic fenolowych (różne ilości prekursorów węglowych, kwasu solnego i rozpuszczalników). Należy podkreślić, że ogólna zmiana parametrów struktury porowatej węgla wraz ze wzrostem temperatury ich karbonizacji miała zbliżony przebieg

w obu pracach, pomimo zróżnicowanych warunków syntezy węgla. Jedynie całkowita powierzchnia właściwa ( $S_{BET}$ ) węgla otrzymanych w tej pracy nie zmniejszała się nawet w przypadku temperatury karbonizacji równej 850 °C.

## Podsumowanie

Mezoporowate węgle, otrzymane metodą miękkiego odwzorowania z wykorzystaniem rezorcynolu i formaldehydu (jako prekursorów węglowych) oraz trójblokowego kopolimeru Lutrol F127 (jako miękkiej matrycy), miały dużą powierzchnię właściwą ( $S_{BET}$ ), zmieniającą się w przedziale od 601 m<sup>2</sup>/g (w temp. karbonizacji 400 °C) do 746 m<sup>2</sup>/g (w temp. 850 °C). Badane węgle miały także dużą całkowitą objętość porów, zmniejszającą się od 0,68 cm<sup>3</sup>/g (400 °C) do 0,63 cm<sup>3</sup>/g (850 °C). Na podstawie analizy funkcji rozkładu objętości porów stwierdzono, że wraz ze wzrostem temperatury karbonizacji maksimum tych funkcji przesunęło się ku mniejszym wymiarom mezoporów, a ponadto malała wysokość tego maksimum. Porównanie wyników uzyskanych w prezentowanej pracy z wynikami wcześniejszej pracy [22] wykazało, że tendencja zmian parametrów struktury porowatej mezoporowatych węgla w funkcji temperatury karbonizacji była podobna. Wraz ze wzrostem temperatury karbonizacji zmniejszały się wartości takich parametrów struktury porowatej, jak całkowita objętość porów i objętość mezoporów, a także średni wymiar porów odpowiadający funkcji rozkładu. W związku z tym, że otrzymane mezoporowate węgle, w każdej z zastosowanych temperatur karbonizacji, miały bardzo dobrze rozwiniętą strukturę porowatą, mogą być one z powodzeniem wykorzystywane w procesach adsorpcyjnego oczyszczania wody i gazów.

*Praca naukowa została sfinansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego ze środków przeznaczonych na naukę, w postaci projektów nr NN 204 1548 36 i nr BS 038/2012.*

*Mgr Katarzyna Jedynak jest stypendystką projektu nr NN 204 1548 36 „Stypendia naukowe dla doktorantów kierunków istotnych dla rozwoju regionu” w ramach Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki w latach 2009–2012.*

## LITERATURA

1. Y. WAN, Y. SHI, D. ZHAO: Supramolecular aggregates as templates: Ordered mesoporous polymers and carbons. *Chemistry of Materials* 2008, Vol. 20, pp. 932–945.
2. C. LIANG, Z. LI, S. DAI: Mesoporous carbon materials: Synthesis and modification. *Angewandte Chemie International Edition* 2008, Vol. 47, pp. 3696–3717.
3. J. CHOMA, K. JEDYNAK, J. GÓRKA, M. JARONIEC: Morfologia i właściwości adsorpcyjne mezoporowatych węgla z nanocząstkami srebra. *Ochrona Środowiska* 2011, vol. 33, nr 1, ss. 3–8.
4. 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.
5. C. LIU, L. LI, H. SONG, X. CHEN: Facile synthesis of ordered mesoporous carbons from F108/resorcinol–formaldehyde composites obtained in basic media. *Chemical Communications* 2007, No. 7, pp. 757–759.
6. C. LIANG, N.J. DUDNEY, J.Y. HOWE: Hierarchically structured sulfur/carbon nanocomposite material for high-energy lithium battery. *Chemistry of Materials* 2009, Vol. 21, pp. 4724–4730.

7. E. RAMASAMY, J. CHUN, J. LEE: Soft-template synthesized ordered mesoporous carbon counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *Carbon* 2010, Vol. 48, pp. 4563–4565.
8. Y. ZHAI, Y. DOU, X. LIU, S.S. PARK, C.-S. HA, D. ZHAO: Soft-template synthesis of ordered mesoporous carbon/nanoparticle nickel composites with high surface area. *Carbon* 2011, Vol. 49, pp. 545–555.
9. S. YOON, S.M. OH, C. LEE: Direct template synthesis of mesoporous carbon and its application to supercapacitor electrodes. *Materials Research Bulletin* 2009, Vol. 44, pp. 1663–1669.
10. J. CHOMA: Zastosowanie nanoporowatych materiałów do oczyszczania wody. *Ochrona Środowiska* 2011, vol. 33, nr 4, ss. 15–22.
11. E.P. AMBROSIO, M.A. DUMITRESCU, C. FRANZIA, C. GERBALDI, P. SPINELLI: Ordered mesoporous carbons as catalyst support for PEM fuel cells. *Fuell Cells* 2009, Vol. 9, pp. 197–200.
12. 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.
13. S. TANAKA, N. NISHYAMA, Y. EGASHIRA, K. UEYAMA: Synthesis of ordered mesoporous carbons with channel structure from an organic–organic nanocomposite. *Chemical Communications* 2005, No. 16, pp. 2125–2127.
14. X. WANG, C.D. LIANG, S. DAI: Facile synthesis of ordered mesoporous carbons with highly thermal stability by self-assembly of resorcinol-formaldehyde and block copolymers under highly acidic conditions. *Langmuir* 2008, Vol. 24, pp. 7500–7505.
15. 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.
16. S.J. GREGG, K.S.W. SING: Adsorption, Surface Area and Porosity. 2nd ed. Academic Press, New York 1982.
17. 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.
18. 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.
19. 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.
20. J. CHOMA, M. JARONIEC, M. KLOSKE: Improved pore size analysis of carbonaceous adsorbents. *Adsorption Science and Technology* 2002, Vol. 20, pp. 307–315.
21. 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.
22. J. GÓRKA, A. ZAWIŚLAK, J. CHOMA, M. JARONIEC: Adsorption and structural properties of soft-templated mesoporous carbons obtained by carbonization at different temperatures and KOH activation. *Applied Surface Science* 2010, Vol. 256, pp. 5187–5190.

**Choma, J., Jedynak, K., Jamiola, D., Jaroniec, M. Influence of Carbonization Temperature on the Adsorption and Structural Properties of Mesoporous Carbons Obtained by Soft Templating. *Ochrona Środowiska* 2012, Vol. 34, No. 2, pp. 3–8.**

**Abstract:** Carbons with uniform mesopores were synthesized by soft templating using a triblock copolymer (Lutrol F127) and two carbon precursors – resorcinol and formaldehyde. Synthesis was carried out under acidic conditions. The main focus of the study was the effect of carbonization temperature (from 400 °C to 850 °C) on the adsorption and structural properties of the carbons obtained. The study has produced the following findings: the rise in carbonization temperature was concomitant with the

decline in such porous structure parameters as total pore volume, mesopore volume, pore width and average pore size corresponding with the maximum of the distribution function. Only the specific surface area of the carbons increased with increasing carbonization temperature, to reach a maximal value, 746 m<sup>2</sup>/g, at 850 °C, owing to the increase in the micropore volume. Comparison of the results of this study with previous data has revealed a similar trend in the behavior of the adsorption parameters. Obtained at different carbonization temperatures, the mesoporous carbons show very good adsorption properties and high potential for successful use in environmental engineering.

**Keywords:** Mesoporous carbons, synthesis, soft templating, carbonization temperature, porous structure.