

Jerzy Choma, Anna Kalinowska, Katarzyna Jedynak, Mietek Jaroniec

Ocena powtarzalności syntezy i właściwości adsorpcyjnych uporządkowanych mezoporowatych węgli otrzymanych metodą miękkiego odwzorowania

Porowate materiały węglowe są niezastąpione w bardzo wielu naukowych i praktycznych zastosowaniach. Są one wykorzystywane na dużą skalę, jako materiały elektrodowe w bateriach, ogniwach paliwowych i superkondensatorach, jako adsorbenty w procesach separacji i przechowywania gazów oraz usuwania zanieczyszczeń z roztworów wodnych, a także jako nośniki katalizatorów w wielu ważnych procesach katalitycznych. Materiały te są szeroko stosowane nie tylko dlatego, że mają wyjątkowe właściwości fizykochemiczne, takie jak bardzo dobrze rozwinięta struktura porowata, wyjątkowo dobre przewodnictwo cieplne i elektryczne, są odporne chemicznie i mają małą gęstość, ale również dlatego, że są powszechnie dostępne i w związku z tym niedrogie. Znaczący rozwój technologii materiałów węglowych w ostatnich latach był związany przede wszystkim z otrzymywaniem nowych, uporządkowanych, mezoporowatych węgli.

Uporządkowane mezoporowate węgle (OMCs – ordered mesoporous carbons) są otrzymywane głównie z wykorzystaniem strategii twardego i miękkiego odwzorowania. Metoda twardego odwzorowania polega na wykorzystaniu wcześniej zsyntezowanej nieorganicznej lub organicznej matrycy, którą impregnuje się prekursorem węglowym, karbonizuje, a w końcowym etapie usuwa twardą matrycę. W efekcie tak przeprowadzonych operacji otrzymuje się uporządkowaną, odwrotną replikę węglową wyjściowej twardej matrycy. Właśnie tego typu strategię zastosowali R. Ryoo i wsp. [1], kiedy w 1999 r. po raz pierwszy zsyntezowali mezoporowaty węgiel CMK-1 o uporządkowanej strukturze, wykorzystując jako twardą matrycę uporządkowaną krzemionkę MCM-48. Krzemionkę MCM-48, o strukturze regularnej ($Ia3d$), impregnowano roztworem sacharozy w obecności kwasu siarkowego, a następnie karbonizowano w temperaturze od 1073 °C do 1373 °C. Matrycę krzemionkową ostatecznie rozpuszczono za pomocą

etanolowego roztworu NaOH. W efekcie tak zrealizowanego procesu otrzymano mezoporowaty węgiel CMK-1 o jednorodnej strukturze ($I4_1/a$) z porami o średnim wymiarze ok. 3 nm.

Synteza metodą twardego odwzorowania sprowadza się do czterech etapów: otrzymanie uporządkowanej, mezoporowatej krzemionki, przygotowanie nanokompozytu prekursora węglowego i krzemionki, karbonizacja i usuwanie (rozpuszczanie) matrycy krzemionkowej. Zastosowanie różnego rodzaju nanostrukturalnych materiałów krzemionkowych, jako stałych matryc, pozwala na otrzymanie różnego rodzaju OMCs, ze zróżnicowanymi wymiarami porów i zróżnicowanymi strukturami porowatymi [2].

W przeciwieństwie do otrzymywania mezoporowatych uporządkowanych węgla metodą twardego odwzorowania, w metodzie miękkiego odwzorowania wyeliminowano konieczność stosowania stałych krzemionkowych matryc, co w konsekwencji ograniczyło liczbę etapów syntezy i spowodowało, że proces stał się tańszy i łatwiejszy do przemysłowego stosowania. W tej nowej metodzie miękkiego odwzorowania wykorzystuje się termoutwardzalne polimery i termicznie nietrwałe surfaktanty, co w konsekwencji prowadzi do utworzenia uporządkowanego nanokompozytu polimerowego. Termicznie nietrwały kopolimer blokowy, wykorzystany jako miękka matryca, jest usuwany lub rozkładany w czasie początkowego etapu ogrzewania tego kompozytu. Termoutwardzalny polimer jest natomiast karbonizowany przez jego wygrzewanie w wysokiej temperaturze w strumieniu przepływającego azotu, co w konsekwencji powoduje utworzenie uporządkowanej formy materiału ze ściankami węglowymi. Pierwsza próba syntezy OMCs z wykorzystaniem surfaktantów została opisana przez I. Moriguchi i wsp. [3]. Kulombowskie oddziaływania między dodatnio naładowaną częścią cząsteczki surfaktantu i ujemnie naładowaną żywicą fenolową pozwalają na utworzenie uporządkowanej mezofazy surfaktantu i żywicy fenolowej. Zmieniając stosunek fenolu do bromku heksadecylotrimetyloamoniowego (CTAB) od 1:1 do 6:1 zsyntezowano trzy mezofazy – lamelarną, heksagonalną i nieuporządkowaną. Wymiary uporządkowanej mezofazy zależały od długości łańcucha alkilowego w cząsteczce surfaktantu pełniącego rolę matrycy. W przypadku bromków oktadecylotrimetyloamoniowego (C18), heksadecylotrimetyloamoniowego (C16) i tetradecylotrimetyloamoniowego (C14) wartość wymiaru (d) mezofazy wynosiła odpowiednio 3,7 nm, 3,5 nm i 2,9 nm. Jednakże w czasie wygrzewania w temperaturze powyżej 200 °C mezofaza zapadała się i nie otrzymywano porowatego węgla.

Prof. dr hab. inż. J. Choma: Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach, Wydział Matematyczno-Przyrodniczy, Zakład Chemii Fizycznej, ul. Świętokrzyska 15G, 25-406 Kielce oraz Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii, Zakład Chemii, ul. S. Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa, choma@ujk.edu.pl, jchoma@wat.edu.pl

Inż. A. Kalinowska: Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii, Zakład Chemii, ul. S. Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa

Mgr K. Jedynak: Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach, Wydział Matematyczno-Przyrodniczy, Zakład Chemii Fizycznej, ul. Świętokrzyska 15G, 25-406 Kielce, kjedynak@ujk.edu.pl

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

Jak się wydaje, wysoce uporządkowany mezoporowaty materiał węglowy po raz pierwszy otrzymano metodą miękkiego odwzorowania wykorzystując dwublokowy kopolimer polistyrenu i poli(4-winylopirydyny) (PS-P4VP) jako miękkie matryce oraz rezorcynol i formaldehyd jako prekursor węglowy [4]. Chociaż PS-P4VP jest bardzo dobrą miękką matrycą do syntezy mezoporowatych węgli, to ograniczona jego dostępność powoduje znaczące trudności otrzymywania OMCs na większą skalę. Ten niedostatek spowodował, że liczne grupy badawcze poszukiwały alternatywnych, łatwiej dostępnych i tańszych, związków organicznych, stosowanych jako miękkie matryce. Po raz pierwszy S. Dai i wsp. [5] opatentowali sposób syntezy mezoporowatych węgli z wykorzystaniem trójblokowych kopolimerów PEO-PPO-PEO (poli(tlenek etylenu) – poli(tlenek propylenu) – poli(tlenek etylenu)), jako miękkich matryc, a S. Tanaka i wsp. [6] po raz pierwszy opisali przeprowadzoną z powodzeniem syntezę uporządkowanych porowatych filmów węglowych oznaczonych symbolem COU-1, wykorzystując jako miękką matrycę Pluronic F127. Kopolimer rezorcynowo-formaldehadowy i 1,1,1-trietoksyetan (ortoocantantrietylu) (EOA) wykorzystano jako koprekursor materiału węglowego. Chociaż nie ma dowodu na to, że EOA przyczynia się do wzrostu zawartości węgla w końcowym materiale porowatym, to jednak wydaje się, że jego dodatek wpływa na uporządkowanie porów tych materiałów. Otrzymane filmy węglowe COU-1 charakteryzują się wymiarem mezofazy (d) zawartym w przedziale od 7,0 nm do 9,2 nm.

Znaczące osiągnięcia w syntezie uporządkowanych mezoporowatych materiałów węglowych, z wykorzystaniem kopolimerów trójblokowych PEO-PPO-PEO, należy przypisać grupie D.Y. Zhao [7,8]. Badacze ci przedstawili sposób otrzymywania mezoporowatych polimerów i węgli, wykorzystując jako miękką matrycę kopolimery trójblokowe Pluronic F127, F108 i F123 oraz rezol jako prekursor węglowy. Rezol jest żywicą fenolową o małej masie cząsteczkowej, otrzymywaną w reakcji fenolu i formaldehydu w stosunku molowym 1:1 w obecności zasady jako katalizatora. Po zobojętnieniu zasady za pomocą kwasu wielokrotne grupy hydroksylowe rezolu tworzą wiązania wodorowe z częścią PEO kopolimeru trójblokowego. Dalej w wyniku fazowej separacji otrzymuje się wysoce uporządkowany mezoporowaty polimer w postaci filmu lub monolitu, który po procesie karbonizacji daje mezoporowaty, uporządkowany węgiel. Wyróżnić więc można pięć głównych etapów syntezy uporządkowanego mezoporowatego węgla wykorzystując rezol jako prekursor węglowy [7] – synteza rezolu, tworzenie kompleksu surfaktant/rezol i odwzorowanie mezostruktury, sieciowanie rezolu w wyniku termopolimeryzacji, usuwanie matrycy oraz karbonizacja. Czynniki, które istotnie wpływają na morfologię ostatecznej mezostruktury są wartość stosunku liczby grup PEO do liczby grup PPO w cząsteczce kopolimeru trójblokowego, stosunek masowy prekursorów węglowych do polimerowych surfaktantów oraz warunki procesu karbonizacji.

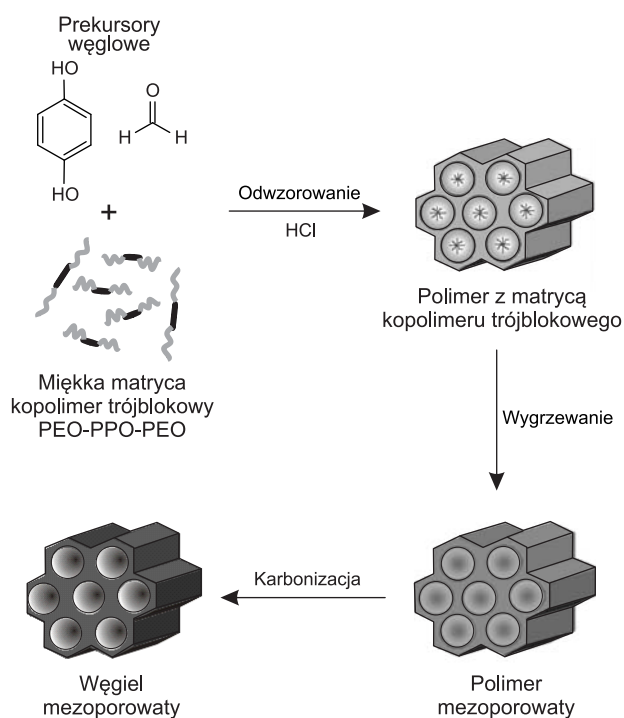
Jak wynika z przedstawionych rozważań, istotnym czynnikiem w syntezie mezoporowatych materiałów węglowych metodą miękkiego odwzorowania są wiązania wodorowe pomiędzy miękką matrycą i prekursorami węglowymi. Wniosek taki nasunął pomysł poszukiwania jeszcze innych prekursorów węglowych, które tworzyłyby wiązania wodorowe z miękką matrycą, jaką jest

Pluronic F127. W tym celu wykorzystuje się najczęściej trzy monomery do otrzymywania żywic fenolowych – fenol (hydroksybenzen), rezorcynol (1,3-dihydroksybenzen) i floroglucynol (1,3,5-trihydroksybenzen). Szczegółowy mechanizm miękkiego odwzorowania z udziałem tych związków opisano w pracy [9]. Reakcja polikondensacji fenolu lub rezorcynolu lub też floroglucynolu z formaldehydem w domenach kopolimeru trójblokowego może przebiegać zarówno w środowisku zasadowym, jak i kwasowym. Dalej taki kompozyt organiczno-organiczny może być przekształcony w uporządkowaną mezoporowatą żywicę fenolową w wyniku jej termicznego usieciowania oraz usunięcia z wnętrza porów miękkiej matrycy, czyli cząsteczek kopolimeru trójblokowego. Ostatecznie mezoporowaty uporządkowany węgiel powstaje w wyniku procesu karbonizacji w wysokiej temperaturze w atmosferze beztlenowej.

Zasadniczym celem niniejszej pracy była ocena powtarzalności syntezy mezoporowatych uporządkowanych węgli metodą miękkiego odwzorowania w środowisku kwasowym, z wykorzystaniem kopolimeru trójblokowego Lutrol F127 – (EO)₁₀₁(PO)₅₆(EO)₁₀₁ – jako miękkiej matrycy oraz rezorcynolu i formaldehydu jako prekursorów węglowych, w obecności kwasu solnego jako katalizatora reakcji polimeryzacji. Statystyczną ocenę powtarzalności syntezy przeprowadzono wyznaczając na podstawie niskotemperaturowych izoterm adsorpcji azotu standardowe parametry struktury porowatej mezoporowatych uporządkowanych węgli oraz oceniając błędy tych parametrów.

Część doświadczalna

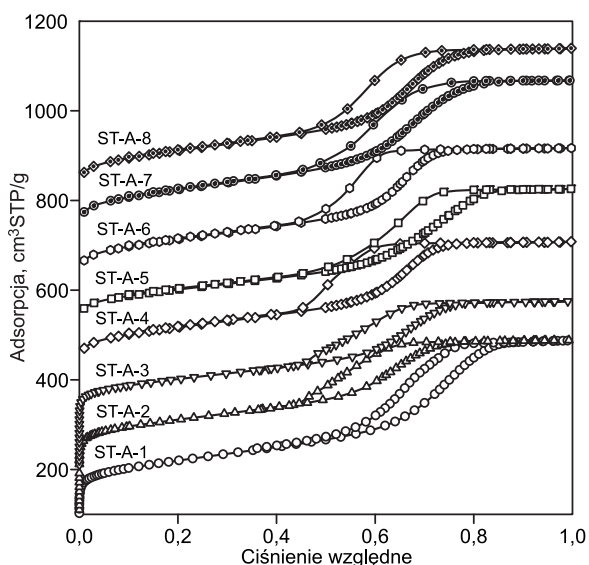
Mezoporowate materiały węglowe otrzymano w ciągu około roku, na podstawie metody, którą zaproponował X. Wang i wsp. [10]. Łącznie wykonano 8 jednakowych syntez, starając się zachować identyczne warunki syntezy. Otrzymane mezoporowate węgle oznaczono symbolem ST-A-X – akronim od słów miękkie odwzorowanie (soft templating) w środowisku kwasowym (acid), przy czym X oznacza kolejny numer próbki. Schemat procesu syntezy mezoporowatego uporządkowanego węgla przedstawiono na rysunku 1. W zaproponowanej syntezie 2,5 g rezorcynolu (Sigma-Aldrich, Niemcy) i 2,5 g politlenku etylenu-politlenku propylenu-politlenku etylenu, czyli kopolimeru trójblokowego Lutrol F127 (BASF, Niemcy), rozpuszczono w 11,9 cm³ etanolu 96% (Chempur, Polska) i 6,6 cm³ wody. Po całkowitym rozpuszczeniu tych substancji wkropiono pipetą 2,2 cm³ stężonego (35÷38%) kwasu solnego (Chempur, Polska) i mieszano przez 30 min. Następnie do tej mieszaniny dolano 2,5 cm³ 37% roztworu formaldehydu (Chempur, Polska) i mieszano dopóty, dopóki 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 dalej karbonizację polimeru prowadzono w rurze kwarcowej pieca elektrycznego z automatyczną (programowaną) regulacją temperatury w atmosferze przepływającego azotu (20 dm³/h), ogrzewając próbkę z szybkością 2 °C/min do temp. 180 °C i w tej temperaturze wygrzewano próbkę przez 5 h, a następnie z szybkością 2 °C/min od temp. 180 °C do temp. 400 °C i z szybkością 5 °C/min od 400 °C do 850 °C. W tej temperaturze próbkę wygrzewano jeszcze przez 2 h. W każdej z ośmiu syntez otrzymano ok. 1 g materiału węglowego.



Rys. 1. Synteza mezoporowatych węgla metodą miękkiego odwzorowania w środowisku kwasowym

Fig. 1. Synthesis of mesoporous carbons by the soft-templating method under acidic conditions

Otrzymane w ten sposób osiem próbek mezoporowatych uporządkowanych węgla (od ST-A-1 do ST-A-8) poddano badaniom w celu wyznaczenia niskotemperaturowych (-196°C) izoterm adsorpcji azotu za pomocą objętościowego analizatora adsorpcyjnego ASAP 2020 firmy Micromeritics (Norcross, GA, USA). Wszystkie próbki przed pomiarami adsorpcyjnymi odgazowano w ciągu 2 h w temperaturze 200°C w części analizatora służącej do odgazowania próbek. Doświadczalne izotermy adsorpcji azotu przedstawiono na rysunku 2, przy czym w celu lepszej ilustracji ich przebiegu, każdą z nich przesunięto na osi adsorpcji o $100\text{ cm}^3\text{STP/g}$ względem poprzedniej izotermy.



Rys. 2. Niskotemperaturowe (-196°C) izotermy adsorpcji-desorpcji azotu na mezoporowatych węglach

Fig. 2. Low-temperature (-196°C) nitrogen adsorption-desorption isotherms for mesoporous carbons

Parametry struktury porowatej

Na podstawie doświadczalnych niskotemperaturowych (-196°C) izoterm adsorpcji-desorpcji azotu na mezoporowatych węglach wyznaczono podstawowe standardowe parametry charakteryzujące mezostrukturę tych węgla.

Powierzchnia właściwa i objętość porów

Do wyznaczania powierzchni właściwej węgla wykorzystano równanie Brunauera-Emmetta-Tellera (BET) [11], które ciągle jeszcze jest powszechnie stosowane do charakterystyki mezoporowatych węgla. Wyznaczanie powierzchni właściwej (S_{BET}) oparte jest na pojemności monowarstwy, którą to pojemność można wyznaczyć aproksymując dane adsorpcyjne za pomocą równania BET w określonym przedziale ciśnień względnych. W przypadku mezoporowatych węgla zazwyczaj stosowany jest przedział od 0,05 do 0,2. Do wyznaczenia pojemności monowarstwy (a_m) wykorzystano następującą liniową postać równania BET:

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{a \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{C-1}{a_m C} \frac{p}{p_0} \quad (1)$$

w której:

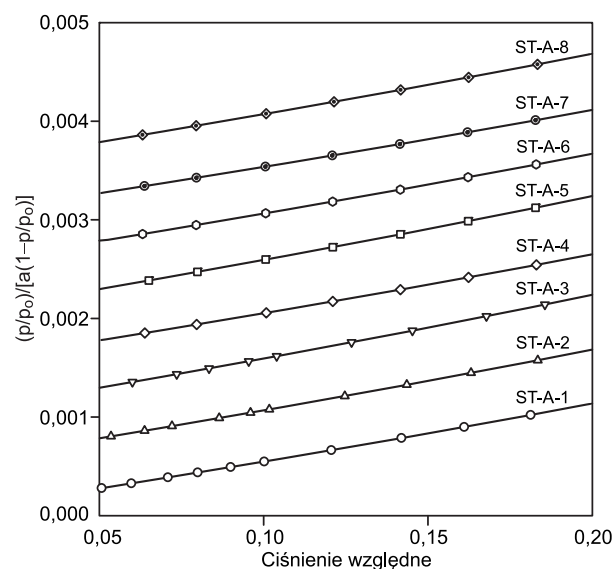
a – adsorpcja, $\text{cm}^3\text{STP/g}$

p/p_0 – ciśnienie względne

a_m – pojemność monowarstwy, $\text{cm}^3\text{STP/g}$

C – stała odpowiadająca energii adsorpcji w monowarstwie, kJ/mol

Na rysunku 3 przedstawiono ilustrację zależności wynikających z równania BET (1). Każdą z prostych przesunięto na osi $p/p_0/[a(1-p/p_0)]$ o wartość 0,0005 względem poprzedniej krzywej w celu lepszej prezentacji ich przebiegu.



Rys. 3. Zależności BET dotyczące izoterm adsorpcji azotu na mezoporowatych węglach

Fig. 3. BET plots for the isotherms of nitrogen adsorption onto mesoporous carbons

Powierzchnia zajmowana w monowarstwie przez pojedynczą cząsteczkę azotu wynosi $\omega=0,162\text{ nm}^2$. Powierzchnię właściwą węgla (S_{BET}) wyznaczono za pomocą następującej zależności:

$$S_{\text{BET}} = a_m \omega N_A \quad (2)$$

w której N_A jest liczbą Avogadra równą $6,022 \cdot 10^{23}$ l/mol. Wyznaczone metodą BET wartości powierzchni właściwej mezoporowatych uporządkowanych węgli (wraz z ich pozostałymi parametrami) przedstawiono w tabeli 1.

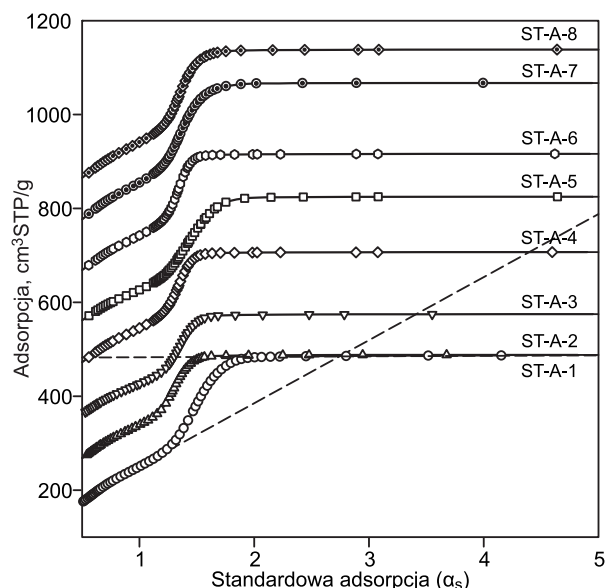
Całkowitą objętość porów (V_t) wyznaczono z danych izotermy adsorpcji. Wartość adsorpcji odpowiadającą ciśnieniu pary nasyconej ($p/p_0=0,99$) przekształcono w objętość adsorbentu wypełniającego mikro- i mezopory i wartość ta odpowiadała właśnie całkowitej objętości porów. Współczynnik przeliczeniowy w przypadku azotu w temperaturze -196°C wynosił $\mu=0,0015468$, kiedy wartość adsorpcji była wyrażona w $\text{cm}^3\text{STP/g}$, a całkowita objętość porów w cm^3/g . Taki sposób postępowania pozwolił wyznaczyć objętość porów o średnicach mniejszych od ok. 100 nm [12]. Wartości całkowitej objętości porów wyznaczonej z jednego punktu izotermy adsorpcji na badanych węglach przedstawiono w tabeli 1.

Następne parametry struktury porowatej mezoporowatych węgli, a mianowicie objętość mikroporów (V_{mi}), objętość mezoporów (V_{me}) oraz powierzchnię zewnętrzną (S_{ext}) wyznaczono za pomocą porównawczej metody α_s [12]. Metoda porównawcza, jak sama nazwa wskazuje, oparta jest na porównaniu izotermy adsorpcji na badanym materiale porowatym z izotermą adsorpcji zmierzoną na nieporowatym materiale odniesienia o tych samych właściwościach powierzchniowych co materiał porowaty. W obliczeniach, które przeprowadzono w niniejszej pracy, jako materiał odniesienia wykorzystano nieporowatą sadzę Cabot BP280, a doświadczalną izotermę adsorpcji azotu na tym materiale zaczerpnięto z pracy [13]. Wartość adsorpcji na adsorbencie odniesienia została wyrażona jako standardowa zredukowana adsorpcja α_s i zdefiniowana zależnością:

$$\alpha_s = \frac{a_s}{a_s(0,4)} \quad (3)$$

w której a_s jest wartością adsorpcji w $\text{cm}^3\text{STP/g}$ na powierzchni adsorbentu odniesienia przy ciśnieniu względnym p/p_0 , zaś $a_s(0,4)$ jest wartością adsorpcji w $\text{cm}^3\text{STP/g}$ na powierzchni adsorbentu odniesienia przy ciśnieniu względnym $p/p_0=0,4$. Otrzymane krzywe α_s , pokazane na rysunku 4, posłużyły do wyznaczenia wartości następujących parametrów struktury porowatej:

– objętość mikroporów (V_{mi}): przy małych wartościach α_s (zazwyczaj zawartych w przedziale od 0,8 do 1,2)



Rys. 4. Krzywe α_s dotyczące mezoporowatych węgli
Fig. 4. α_s -plots for mesoporous carbons

aproxymująca prosta odcina na osi rzędnych wartość pojemności adsorpcyjnej mikroporów (a_{mi}^0 , $\text{cm}^3\text{STP/g}$), którą można przekształcić w objętość mikroporów (V_{mi}):

$$V_{mi} = a_{mi}^0 \mu \quad (4)$$

Sposób wyznaczania objętości mikroporów (V_{mi}) został pokazany na rysunku 4 (pierwszy z badanych mezoporowatych węgli ST-A-1), a wartości tej objętości dotyczące wszystkich badanych węgli zawiera tabela 1.

– sumaryczna objętość mikro- i mezoporów ($V_{mi}+V_{me}$): przy dużych wartościach α_s (zazwyczaj zawartych w przedziale od 2 do 5) aproxymująca prosta odcina na osi rzędnych łącznie wartość pojemności mikro- i mezoporów ($a_{mi}^0+a_{me}^0$, $\text{cm}^3\text{STP/g}$), którą można przekształcić w sumaryczną objętość obu tych rodzajów porów:

$$V_{mi} + V_{me} = (a_{mi}^0 + a_{me}^0) \mu \quad (5)$$

Odejmując od sumarycznej objętości mikro- i mezoporów ($V_{mi}+V_{me}$) objętość mikroporów (V_{mi}) wyznacza się objętość mezoporów (V_{me}) (tab. 1). Sposób wyznaczania sumarycznej objętości mikro- i mezoporów za pomocą metody α_s został zilustrowany na rysunku 4 (węgiel ST-A-1).

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

Mezoporowaty węgiel	S_{BET} m^2/g	V_t cm^3/g	V_{mi} cm^3/g	V_{me} cm^3/g	S_{ext} m^2/g	w_{mi} nm	w_{me} nm	Udział mezoporowatości %
ST-A-1	761	0,75	0,18	0,57	2,9	1,91	8,20	76
ST-A-2	727	0,60	0,16	0,44	0,9	1,88	6,83	73
ST-A-3	691	0,58	0,17	0,41	1,8	1,88	7,14	71
ST-A-4	746	0,63	0,17	0,46	1,1	1,93	7,01	73
ST-A-5	690	0,66	0,16	0,50	1,2	1,94	7,56	76
ST-A-6	734	0,64	0,16	0,48	1,1	1,93	7,01	75
ST-A-7	770	0,72	0,16	0,56	1,2	1,93	7,01	78
ST-A-8	727	0,68	0,15	0,53	1,0	1,93	6,91	78

S_{BET} – powierzchnia właściwa wyznaczona metodą BET, V_t – całkowita objętość porów przy $p/p_0=0,99$, V_{mi} – objętość mikroporów wyznaczona metodą α_s w przedziale α_s od 0,8 do 1,2, V_{me} – objętość mezoporów 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)

– powierzchnia zewnętrzna (S_{ext}): przy dużych wartościach α_s (zazwyczaj od 2 do 5) współczynnik kierunkowy (η) tej samej prostej aproksymującej jest proporcjonalny do powierzchni zewnętrznej, zgodnie z zależnością:

$$S_{\text{ext}} = \eta \frac{a_s^0}{a_s(0,4)} N_A \omega \quad (6)$$

w której a_s^0 jest pojemnością monowarstwy nieporowatego adsorbentu odniesienia (sadzy Cabot BP280) w $\text{cm}^3\text{STP/g}$. Wartości powierzchni zewnętrznej węgla zawiera tabela 1.

Funkcja rozkładu objętości porów

Do standardowej charakterystyki struktury porowatej węgla należy zaliczyć też funkcję rozkładu objętości porów (PSD – pore size distribution). Funkcję tę w przypadku adsorbentów mezoporowatych wyznacza się wykorzystując znajomość mechanizmów procesów adsorpcji i desorpcji przebiegających w mezoporach. Proces adsorpcyjny w mezoporach polega na tworzeniu się warstwy adsorpcyjnej na ściankach porów, a następnie na kondensacji adsorbentu wewnątrz wolnej przestrzeni w porach. Proces desorpcji przebiega odwrotną drogą, tj. polega na kapilarnym opróżnianiu wypełnionych porów, a następnie na sukcesywnym zmniejszaniu się grubości filmu adsorpcyjnego. Aby poprawnie wyznaczyć rozkład objętości porów należy znać zależność pomiędzy szerokością porów i ciśnieniem kondensacji/opróżniania oraz zależność statystycznej grubości filmu adsorpcyjnego od ciśnienia względnego. W niniejszej pracy do tego celu wykorzystano metodę Kruka-Jarońca-Sayari (KJS) [14]. Metoda ta jest rozwinięciem metody Barretta-Joynera-Halendy (BJH) [15], w której założono, że tworzenie się filmu adsorpcyjnego jest niezależne od wymiaru porów, a jedynie jest funkcją ciśnienia adsorbentu odniesienia. Zależność wymiaru porów (w) od ciśnienia względnego kapilarnego kondensacji (p/p_0) jest równaniem Kelvina (w którym uwzględniono statystyczną grubość filmu adsorpcyjnego ($t(p/p_0)$) i poprawkę (ϵ) zależną od rodzaju adsorbentu i morfologii porów) o następującej postaci:

$$w\left(\frac{p}{p_0}\right) = \frac{4\gamma V_m}{RT \ln\left(\frac{p_0}{p}\right)} + 2t\left(\frac{p}{p_0}\right) + \epsilon \quad (7)$$

w której:

V_m – objętość molowa ciekłego adsorbentu, cm^3/mol

γ – napięcie powierzchniowe, N/m

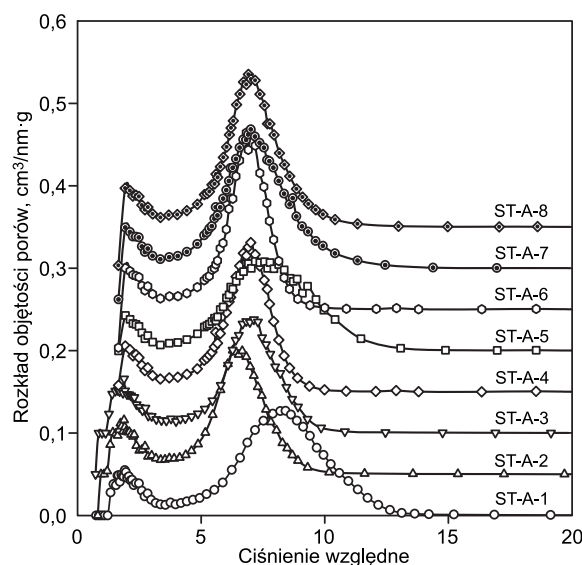
R – uniwersalna stała gazowa, $\text{J/K}\cdot\text{mol}$

T – temperatura bezwzględna, K

W przypadku adsorpcji azotu w temperaturze -196°C , $V_m=34,68 \text{ cm}^3/\text{mol}$ i $\gamma=8,88\cdot 10^{-3} \text{ N/m}$, $t(p/p_0)$ jest statystyczną grubością filmu adsorpcyjnego (w nm) na ściankach porów, natomiast ϵ jest poprawką (podczas adsorpcji azotu w cylindrycznych porach $\epsilon=0,271 \text{ nm}$).

Statystyczną grubość filmu adsorpcyjnego na ściankach porów węglowych $t(p/p_0)$ wyznaczono mnożąc izotermę adsorpcji azotu w temperaturze -196°C na sadzy Cabot BP280 [13] przez 0,0486 [16]. Mnożnik ten otrzymano w taki sposób, aby uzyskać nałożenie się części izoterm adsorpcji azotu w przedziale tworzenia się wielowarstwy na nieporowatej krzemionce i odpowiedniej części izoterm na nieporowatej sadzy. Mnożnik 0,0486 wynika z najlepszego dopasowania izoterm adsorpcji azotu na powierzchni węglowej z krzywą t adsorpcji azotu na powierzchni krzemionkowej w przedziale ciśnień względnych, w którym tworzy się wielowarstwa [16–18].

Na rysunku 5 przedstawiono funkcje rozkładu objętości porów badanych węgla, wyznaczone za pomocą metody KJS. W celu lepszej prezentacji ich przebiegu, każdą z krzywych przesunięto na osi rozkładu objętości porów o $0,05 \text{ cm}^3/\text{nm}\cdot\text{g}$. Funkcje te posłużyły do wyznaczenia wymiaru mikroporów (w_{mi}), odpowiadającego maksimum funkcji rozkładu objętości porów położonego w przedziale mikroporów oraz do wyznaczenia wymiaru mezoporów (w_{me}), odpowiadającego maksimum w przedziale mezoporów. Wartości te, dotyczące wszystkich badanych węgla, zostały przedstawione w tabeli 1. W ostatniej kolumnie tej tabeli przedstawiono wartości mezoporowatości wyrażonej w procentach, obliczone jako stosunek objętości mezoporów (V_{me}) do całkowitej objętości porów (V_t). Wartości te dostarczają ilościowej informacji, na ile badane węgle są węglami mezoporowatymi.



Rys. 5. Funkcje rozkładu objętości porów mezoporowatych węgla obliczone metodą KJS

Fig. 5. Pore size distribution functions for mesoporous carbons calculated by the KJS method

Analiza wyników

W serii ośmiu mezoporowatych węgla, otrzymanych za pomocą tej samej metody miękkiego odwzorowania w środowisku kwasowym, monitorowano powtarzalność syntezy tych materiałów w wyniku oceny ich właściwości adsorpcyjnych. Z kolei właściwości adsorpcyjne charakteryzowano przez wyznaczenie niskotemperaturowych izoterm adsorpcji i dalej przez obliczenie standardowych parametrów struktury porowatej tych węgla. Schemat syntezy (rys. 1) wskazuje, że sama synteza nie jest zbyt skomplikowana, tym niemniej za sprawą miękkiej matrycy – kopolimeru trójblokowego oraz żywicy fenolowej tworzącej się z rezorcynolu i formaldehydu – jest trudna do kontrolowania. Warunki wpływające na samoorganizowanie cząsteczek kopolimeru trójblokowego, a co za tym idzie – na tworzenie się tych matryc, są złożone i trudne do dokładnego powtarzania. Także termiczne sieciowanie prekursorów węglowych jest złożone i nieco zróżnicowane. Łącznie wszystkie te czynniki wpływają w sposób znaczący na powtarzalność syntezy mezoporowatych uporządkowanych materiałów węglowych, a co za tym idzie – także na ich właściwości adsorpcyjne. Właściwości te badano wyznaczając niskotemperaturowe izoterm

adsorpcji azotu (rys. 2). Wszystkie izotermy były IV typu według klasyfikacji IUPAC i miały dobrze wykształcone pętle histerezy typu H1 [19]. Ostry skok adsorpcji na izotermach ilustruje proces kondensacji kapilarnej we wnętrzu mezoporów. Skok ten był położony w przypadku wszystkich badanych węgli w przedziale ciśnień względnych od ok. 0,5 do ok. 0,8. Na podstawie doświadczalnych izoterm adsorpcji azotu wyznaczono podstawowe parametry struktury porowatej badanych mezoporowatych węgli (tab. 1). Powierzchnia właściwa (S_{BET}) zmieniała się w przedziale od 690 m²/g (węgiel ST-A-5) do 770 m²/g (węgiel ST-A-7). Całkowita objętość porów (V_t) zmieniała się w przedziale od 0,58 cm³/g (ST-A-3) do 0,75 cm³/g (ST-A-1). Objętość mikroporów (V_{mi}) zmienia się w stosunkowo wąskim przedziale, od 0,15 cm³/g (ST-A-8) do 0,18 cm³/g (ST-A-1). W nieco szerszym przedziale zmieniała się objętość mezoporów (V_{me}), tj. od 0,41 cm³/g (ST-A-3) do 0,57 cm³/g (ST-A-1). Powierzchnia zewnętrzna (S_{ext}) ziaren mezoporowatych węgli była bardzo mała i zmieniała się w przedziale od 0,9 m²/g (ST-A-2) do 2,9 m²/g (ST-A-1). Wymiar mikroporów (w_{mi}), odpowiadający maksimum funkcji rozkładu objętości mikroporów, zmieniał się od wartości 1,88 nm (ST-A-2 i ST-A-3) do 1,94 nm (ST-A-5), natomiast wymiar mezoporów (w_{me}), odpowiadający maksimum tej funkcji rozkładu położonemu w przedziale mezoporowatości, zmieniał się w przedziale od 6,83 nm (ST-A-2) do 8,20 nm (ST-A-1). I wreszcie – udział mezoporowatości w całkowitej porowatości, podkreślający tę mezoporowatość, zmieniał się w przedziale od 71% (ST-A-3) do 78% (ST-A-7 i ST-A-8).

W celu ilościowej oceny zmiany parametrów struktury porowatej badanych mezoporowatych węgli, parametry te poddano ocenie statystycznej wykorzystując w tym celu program SigmaPlot v. 12 [20]. Przeprowadzona statystyczna analiza parametrów struktury porowatej miała charakter podstawowy, a w jej ocenie założono, że badana populacja każdego z parametrów ma rozkład normalny i wówczas wykorzystane wzory mają sens. O słuszności tego założenia może świadczyć równość wartości średniej (x_{sr}) i mediany (Me). Na podstawie wyznaczonych parametrów strukturalnych badanych węgli obliczono:

– wartość średnią (średnia arytmetyczna):

$$x_{sr} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (8)$$

n – liczba wszystkich wyników wartości danego parametru

i – kolejny numer wyniku wartości parametru

– medianę, która jest środkową wartością uporządkowanych rosnąco wyników danego parametru; ponieważ seria miała parzystą liczbę elementów parametru, dlatego medianę obliczono jako wartość średnią z dwóch elementów środkowych:

$$Me = \frac{1}{2} (x_{\frac{n}{2}} + x_{\frac{n}{2}+1}) \quad (9)$$

– odchylenie standardowe z próby:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x_{sr})^2}{n-1}} \quad (10)$$

– odchylenie standardowe średniej arytmetycznej:

$$s_{x_{sr}} = \frac{s}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x_{sr})^2}{n(n-1)}} \quad (11)$$

– przedział ufności (przy nieznannej wartości oczekiwanej i odchyleniu standardowym) przy poziomie ufności $p=0,95$, którego granice określone są wartościami:

$$x_{sr} \pm t(v) \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (12)$$

w których $t(v)$ jest wartością rozkładu t-Studenta przy liczbie stopni swobody $v=n-1$ ($t=2,365$)

– przedział ufności przy $p=0,99$, którego granice obliczono za pomocą równania (12) ($t=3,499$); w analizach chemicznych zwykle przyjmuje się w oznaczaniu przedziału ufności wartości prawdopodobieństwa $p=0,90$, $p=0,95$ lub $p=0,99$; zgodnie z rozkładem normalnym, podwójnej wartości średniego błędu kwadratowego ($2s$) odpowiada prawdopodobieństwo 0,95, a potrójnej wartości tego błędu ($3s$) prawdopodobieństwo 0,99 i z tego względu w niniejszej pracy zastosowano obie wartości; chodziło również o to, aby zorientować się, jak zmienia się przedział ufności średniej arytmetycznej poszczególnych parametrów wraz ze zmianą wartości prawdopodobieństwa,

– współczynnik zmienności, za pomocą którego określono względną wartość odchylenia standardowego pojedynczego wyniku:

$$w_z = \frac{s}{x_{sr}} 100\% \quad (13)$$

Tabela 2. Charakterystyka statystyczna parametrów struktury porowatej materiałów węglowych
Table 2. Statistical characterization of structural parameters of carbonaceous materials

Parametr struktury porowatej węgla	Parametr statystyczny						
	x_{sr}	Me	s	$s_{x_{sr}}$	przedział ufności		w_z %
					$p=0,95$	$p=0,99$	
S_{BET} , m ² /g	731	731	29,2	10,3	731 ±24	731 ±36	3,99
V_t , cm ³ /g	0,66	0,65	0,058	0,020	0,66 ±0,048	0,66 ±0,072	8,79
V_{mi} , cm ³ /g	0,16	0,16	0,0092	0,032	0,16 ±0,008	0,16 ±0,011	5,75
V_{me} , cm ³ /g	0,49	0,49	0,057	0,020	0,49 ±0,048	0,49 ±0,071	11,6
S_{ext} , m ² /g	1,4	1,2	0,66	0,23	1,4 ±0,55	1,4 ±0,82	47,1
w_{mi} , nm	1,92	1,93	0,024	0,0084	1,92 ±0,020	1,92 ±0,030	1,25
w_{me} , nm	7,21	7,01	0,46	0,16	7,21 ±0,382	7,21 ±0,566	6,38
Mezoporowatość, %	75	76	2,5	0,89	75 ± 2,1	75 ± 3,1	3,33

x_{sr} – wartość średnia, Me – mediana, s – odchylenie standardowe z próby

$s_{x_{sr}}$ – odchylenie standardowe średniej arytmetycznej, w_z – współczynnik zmienności

Wyniki statystycznej oceny parametrów struktury porowatej badanych uporządkowanych mezoporowatych węgla przedstawiono w tabeli 2, które pozwalają na pewne uogólnienia. Ponieważ najważniejszymi z punktu widzenia właściwości adsorpcyjnych mezoporowatych uporządkowanych węgla są ich powierzchnia właściwa (S_{BET}), całkowita objętość porów (V_{t}) i wymiar mezoporów (w_{me}), na wartościach tych parametrów skupiono największą uwagę. Można zatem powiedzieć, że prawdziwa (rzeczywista) wartość powierzchni właściwej (S_{BET}) mezoporowatego węgla zsyntezowanego metodą miękkiego odwzorowania w środowisku kwasowym (HCl) mieściła się w granicach $731 \pm 24 \text{ m}^2/\text{g}$ przy założonym prawdopodobieństwie $p=0,95$ oraz $731 \pm 36 \text{ m}^2/\text{g}$ przy $p=0,99$. W przypadku obu prawdopodobieństw przedziały te były wąskie, biorąc pod uwagę skomplikowany proces syntezy tych materiałów. Jeżeli z pięciu wyników na sto poza granicami tego przedziału znajdzie się tylko jeden wynik na sto, to przedział ten rozszerzy się o $\pm 12 \text{ m}^2/\text{g}$. Prawdziwa wartość objętości porów (V_{t}) mieściła się w granicach $0,66 \pm 0,048 \text{ cm}^3/\text{g}$ przy $p=0,95$ oraz $0,66 \pm 0,072 \text{ cm}^3/\text{g}$ przy $p=0,99$. Pamiętając również, że objętość mezoporów (V_{me}) zmieniała się odpowiednio w przedziałach $0,49 \pm 0,048 \text{ cm}^3/\text{g}$ ($p=0,95$) i $0,49 \pm 0,071 \text{ cm}^3/\text{g}$ ($p=0,99$) trzeba podkreślić, że zmiany były na tyle małe, że nie wpływały na zmianę charakteru tego węgla i nadal nawet na granicach tych przedziałów należy je zaliczyć do węgla mezoporowatych. Potwierdza ten wniosek również rzeczywista wartość wymiaru mezoporów (w_{me}), która mieściła się w przedziale $7,21 \pm 0,382 \text{ nm}$ ($p=0,95$) oraz $7,21 \pm 0,566 \text{ nm}$ ($p=0,99$). Uzyskane przedziały wartości wszystkich parametrów struktury mezoporowatej węgla wskazują, że będąc nawet na granicy tych przedziałów nie uzyskano wartości zmieniających charakter badanego węgla na przykład na mikro-mezoporowaty, co w przypadku tych badań należałoby uznać za błąd grubo, czyli pomyłkę w syntezie.

Analiza wyników pozwala stwierdzić, że metoda syntezy mezoporowatych uporządkowanych węgla jest metodą powtarzalną, a otrzymane węgle miały parametry struktury porowatej różniące się pomiędzy sobą niewielkim błędem. Wartość tego błędu, charakteryzowana współczynnikiem zmienności, w przypadku większości analizowanych parametrów mieściła się w przedziale od ok. 1% do ok. 11%. Jedynie powierzchnia zewnętrzna (S_{ext}) miała współczynnik większy, wynoszący ok. 50%. Najbliższe wartości średnich były następujące parametry – powierzchnia właściwa (S_{BET}), objętość mikroporów (V_{mi}) oraz wymiar mikro- (w_{mi}) i mezoporów (w_{me}). Biorąc pod uwagę współczynnik zmienności wszystkich parametrów, syntezy mezoporowatych węgla metodą miękkiego odwzorowania można zaliczyć do badań naukowych mniej dokładnych.

Podsumowanie

Zsyntezowano za pomocą tej samej metody miękkiego odwzorowania osiem próbek mezoporowatych węgla, wykorzystując kopolimer trójblokowy Lutrol F127 jako miękką matrycę oraz rezorcynol i formaldehyd jako prekursor węglowe. W wyniku procesu termosieciowania, a następnie karbonizacji, otrzymano mezoporowate węgle. Powtarzalność syntezy oceniono badając właściwości adsorpcyjne otrzymanych węgla na podstawie niskotemperaturowej adsorpcji azotu. Wyznaczono na podstawie tych izoterm osiem parametrów struktury porowatej materiałów węglowych. Błędy wyznaczonych parametrów określono na podstawie

standardowych statystycznych wielkości, takich jak odchylenie standardowe pojedynczego wyniku i średniej arytmetycznej, przedział ufności czy współczynnik zmienności. Analiza tych wyników pozwoliła na wyciągnięcie wniosku, że synteza mezoporowatych węgla metodą miękkiego odwzorowania jest powtarzalna, ze współczynnikiem zmienności większości parametrów strukturalnych nieprzekraczającym 10%.

Praca została częściowo sfinansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego ze środków przeznaczonych na naukę, w postaci projektów nr NN204154836 i nr BS038/2012. Mgr Katarzyna Jedynak jest stypendystką projektu „Stypendia naukowe dla kierunków istotnych dla rozwoju regionu”, realizowanego w ramach Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki w latach 2009–2012.

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. J. CHOMA, M. JARONIEC, A. ZAWIŚLAK: Mezoporowate węgle: synteza i właściwości. *Wiadomości Chemiczne* 2008, vol. 61, nr 5–6, ss. 373–402.
3. I. MORIGUCHI, A. OZONO, K. MIKURIYA, Y. TERAOKA, S. KAGAWA, M. KODAMA: Micelle-templated mesophases of phenol-formaldehyde polymer. *Chemistry Letters* 28, 1999, pp. 1171–1172.
4. C. LIANG, K.L. HONG, G.A. GUIOCHON, W.J. MAYS, S. DAI: Synthesis of a large-scale highly ordered porous carbon film by soft-assembly of block copolymers. *Angewandte Chemie International Edition* 2004, Vol. 43, pp. 5785–5789.
5. S. DAI, G.A. GUIOCHON, C.D. LIANG: US Patent App. 20050169829, February 3, 2004.
6. S. TANAKA, N. NISHIYAMA, Y. EGASHIRA, K. URYAMA: Synthesis of ordered mesoporous carbons with channel structure from an organic-organic nanocomposite. *Chemical Communication* 2005, pp. 2125–2127.
7. F.Q. ZHANG, Y. MENG, D. GU, Y. YAN, C.Z. YU, B. TU, D.Y. ZHAO: A facile aqueous route to synthesize highly ordered mesoporous polymers and carbon framework with 3D bicontinuous cubic structure. *Journal of the American Chemical Society* 2005, Vol. 127, pp. 13508–13509.
8. F. ZHANG, Y. MENG, D. GU, Y. YAN, Z. CHEN, B. TU, D. ZHAO: An aqueous cooperative assembly route to synthesize ordered mesoporous carbons with controlled structures and morphology. *Chemistry of Materials* 2006, Vol. 18, pp. 5279–5288.
9. 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.
10. X. WANG, C.D. LIANG, S. DAI: Facile synthesis of ordered mesoporous carbons with high thermal stability by self-assembly of resorcinol-formaldehyde and block copolymers under highly acidic conditions. *Langmuir* 2008, Vol. 24, pp. 7500–7505.
11. 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.
12. S.J. GREGG, K.S.W. SING: Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press, New York 1982.
13. 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.
14. 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.

15. 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.
16. J. CHOMA, M. JARONIEC, M. KLOSKE: Improved pore size analysis of carbonaceous adsorbents. *Adsorption Science & Technology* 2002, Vol. 20, pp. 307–315.
17. J. CHOMA, K. JEDYNAK, J. GÓRKA, M. JARONIEC: Właściwości adsorpcyjne mezoporowatych węgla z nanocząstkami TiO₂ otrzymanych w obecności blokowych kopolimerów. *Ochrona Środowiska* 2010, vol. 32, nr 4, ss. 3–9.
18. J. GÓRKA, M. JARONIEC, J. CHOMA: Fizykochemiczne właściwości mezoporowatych węgla z nanocząstkami zawierającymi żelazo i nikiel otrzymanych metodą miękkiego odwzorowania. *Ochrona Środowiska* 2011, vol. 33, nr 2, ss. 3–9.
19. 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.
20. SigmaPlot®: User's guide. Systat Software Inc., USA 2010.

Choma, J., Kalinowska, A., Jedynak, K., Jaroniec, M. Reproducibility of the Synthesis and Adsorption Properties of Ordered Mesoporous Carbons Obtained by the Soft-templating Method. *Ochrona Środowiska* 2012, Vol. 34, No. 3, pp. 3–10.

Abstract: Soft-templating synthesis of ordered mesoporous carbons under acidic (HCl) conditions was investigated for reproducibility by using a series of eight samples obtained with Lutrol F127 block copolymer as a soft template, and resorcinol and formaldehyde as carbon precursors. Reproducibility was evaluated by analyzing the adsorption properties of the samples prepared *via* the above route. Low-temperature (−196°C) nitrogen adsorption isotherms were measured and used to evaluate the basic

parameters characterizing the porous structure of the carbonaceous materials; namely, specific surface area, total pore volume, micropore and mesopore volumes, micropore and mesopore widths. Errors of the evaluated parameters were estimated in terms of standard statistical analysis, such as standard deviation, arithmetic mean, 0.95 and 0.99 confidence interval for the mean, and coefficient of variation. Statistical analysis has shown that soft-templating synthesis under acidic conditions is reproducible when the coefficient of variation for most of the parameters is lower than 10%.

Keywords: Mesoporous carbons, soft-templating synthesis, low-temperature nitrogen adsorption, statistical analysis, synthesis reproducibility.