

Magdalena Garnuszek, Beata Szczepanik, Sylwester Gawinkowski,
Piotr M. Słomkiewicz, Zygfryd Witkiewicz, Katarzyna Jedynak

Charakterystyka spektralna mezoporowatych węgla z nanocząstkami Ag, Au, TiO₂ i Fe₃O₄

Mezoporowate materiały węglowe charakteryzują się dużą powierzchnią właściwą, dużą objętością porów, znaczną jednorodnością struktury porowatej, dobrą przewodnością elektryczną i trwałością chemiczną, co pozwala na ich szerokie wykorzystanie w adsorpcji, katalizie i chromatografii, a także w oczyszczaniu wody i powietrza [1–4]. Od czasu, kiedy w 1999 r. R. Ryoo i wsp. [5] po raz pierwszy otrzymali nową klasę uporządkowanych węgla mezoporowatych (OMCs – ordered mesoporous carbons), rozpoczął się intensywny rozwój badań dotyczących syntezy węgla z uporządkowanymi i jednorodnymi mezoporami (2–50 nm). Znane są trzy główne metody otrzymywania materiałów węglowych: a) karbonizacja prekursora węglowego i aktywacja otrzymanego materiału, w wyniku czego otrzymuje się węgiel mikro- i mezoporowaty [1], b) synteza metodą twardego odwzorowania (HT – hard-templating) matrycy krzemionkowej, obejmująca wypełnienie porów matrycy krzemionkowej prekursorem węglowym, karbonizację tego prekursora i usunięcie (rozpuszczenie) matrycy krzemionkowej [5, 6], c) metoda miękkiego odwzorowania (ST – soft-templating), polegająca na odwzorowaniu matrycy utworzonej z cząsteczek kopolimeru trójblokowego politlenku etylenu–politlenku propylenu–politlenku etylenu (PEO–PPO–PEO) przez cząsteczki polimeryzujących związków organicznych, stanowiących prekursorów węglowe [7–9]. Metoda miękkiego odwzorowania pozwala na zmniejszenie liczby etapów syntezy przez zastosowanie termodegradacji matrycy kopolimerowej i odczynników bardziej przyjaznych środowisku (najczęściej etanolu i wody), w porównaniu z metodą twardego odwzorowania, która wymaga stosowania stężonych roztworów NaOH lub HF.

Wiele zastosowań, np. usuwanie cząsteczek zanieczyszczeń chemicznych o różnych wymiarach, kataliza heterogeniczna lub magazynowanie wodoru, wymaga materiału węglowego nie tylko mezo-, ale także mikroporowatego [9]. Mikroporowatość można uzyskać przez aktywację materiału węglowego za pomocą CO₂ lub KOH, uzyskanego zarówno

metodą twardego, jak i miękkiego odwzorowania [9, 10]. Na właściwości mezoporowatych węgla wpływa nie tylko wymiar i objętość porów oraz całkowita powierzchnia właściwa, ale także obecność heteroatomów i nanocząstek metali lub ich tlenków [11–16].

Jeden ze sposobów otrzymywania mezoporowatych węgla z nanocząstkami srebra przy zastosowaniu nanokoloidalnej krzemionki (jako twardej matrycy) zaproponowali M. Jaroniec i wsp. [13] oraz J. Choma i wsp. [14]. Węgiel mezoporowaty otrzymany tą metodą charakteryzował się dużą powierzchnią właściwą (ok. 830 m²/g) i dużą objętością porów (ok. 2,32 cm³/g). Srebro, dzięki właściwościom antybakteryjnym, jest często wykorzystywane jako dodatek do materiałów węglowych, zwłaszcza wtedy, gdy materiały te stosuje się do specyficznego oczyszczania wody. Innym przykładem metalu, który jest często wykorzystywany do otrzymywania kompozytowych materiałów węglowych jest nikiel. W syntezie węgla mezoporowatych zarówno metodą twardego, jak i miękkiego odwzorowania wykorzystuje się najczęściej chlorek i azotan niklu. Otrzymany kompozyt był wykorzystany do otrzymywania katalizatorów węglowych zawierających nanocząstki niklu i platyny oraz w procesach magnetycznie kontrolowanej separacji [17–20]. Przykładami nanocząstek tlenków metali wprowadzonych do materiału węglowego mogą być tlenki γ -Fe₂O₃ i TiO₂ [21, 22]. Ze względu na fotokatalityczne właściwości dwutlenku tytanu, materiały zawierające TiO₂ są stosowane w procesach fotokatalitycznej degradacji związków organicznych [23].

Charakterystykę powierzchni materiałów węglowych oraz rozkładu i objętości porów przeprowadza się zwykle metodami adsorpcyjnymi (niskotemperaturowe izotermy adsorpcji azotu), spektroskopowymi – stosując spektroskopię fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim (XPS), spektroskopię elektronów Augera (XE-AES), spektroskopię FTIR i Ramana, dyfrakcję promieniowania rentgenowskiego (XRD), a także mikroskopowymi – stosując transmisyjną elektronową mikroskopię (TEM) i skaningową mikroskopię elektronową (SEM). Metody spektralne są szczególnie użyteczne w przypadku materiałów węglowych zmodyfikowanych przy użyciu różnych metali lub związków chemicznych [13–16].

Celem badań przedstawionych w pracy było wykorzystanie spektroskopii IR, FTIR oraz Ramana do charakterystyki węgla mezoporowatego otrzymanego metodą miękkiego odwzorowania (STA) oraz węgla modyfikowanego za pomocą nanocząstek Ag, Au, TiO₂ i Fe₃O₄. W pracy przedstawiono wyniki pomiarów widm węgla STA oraz węgla

Mgr M. Garnuszek, dr B. Szczepanik, dr hab. P.M. Słomkiewicz: Uniwersytet Jana Kochanowskiego, Wydział Matematyczno-Przyrodniczy, Zakład Fizyki Chemicznej, ul. Świętokrzyska 15G, 25-406 Kielce beata.szczepanik@ujk.edu.pl

Dr S. Gawinkowski: Instytut Chemii Fizycznej PAN, Zakład Fotochemii i Spektroskopii, ul. Marcina Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa

Prof. dr hab. inż. Z. Witkiewicz: Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii, Zakład Radiometrii i Monitoringu Skażeń, ul. Sylwestra Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa

Mgr K. Jedynak: Uniwersytet Jana Kochanowskiego, Wydział Matematyczno-Przyrodniczy, Zakład Chemii Fizycznej, ul. Świętokrzyska 15G, 25-406 Kielce

STA zawierających 10% i 20% wag. Ag, Au, TiO₂ i Fe₃O₄ (oznaczonych jako STA-Ag10%, STA-Ag20%, STA-Au10%, STA-Au20%, STA-TiO₂10%, STA-TiO₂20%, STA-Fe₃O₄10% i STA-Fe₃O₄20%).

Część doświadczalna

Mezoporowaty węgiel (STA) otrzymano metodą opisaną przez J. Chomę i wsp. [24]. Podczas syntezy jako prekursor węglowy wykorzystano rezorcynol i formaldehyd w obecności politlenku etylenu–politlenku propylenu–politlenku etylenu (kopolimeru Lutrol F127). W przypadku węgla modyfikowanego nanocząstkami Ag i Fe₃O₄ (STA-Ag10%, STA-Ag20%, STA-Fe₃O₄10%, STA-Fe₃O₄20%) podczas syntezy dodano 10% i 20% wag. Ag lub Fe₃O₄ [24]. Materiał węglowy modyfikowany nanocząstkami Au (STA-Au10%, STA-Au20%) otrzymano również metodą miękkiego odwzorowania w środowisku kwasowym (źródłem cząstek złota był kwas tetrachlorozłotowy – HAuCl₄) [16]. Kompozyty węglowe z wprowadzonymi nanocząstkami dwutlenku tytanu (TiO₂) otrzymano metodą twardego i miękkiego odwzorowania z wykorzystaniem koloidalnej krzemionki i kopolimeru trójblokowego Lutrol 127, odpowiednio jako twardej i miękkiej matrycy [25]. Jako prekursor węglowy w metodzie twardego odwzorowania zastosowano fenol i formaldehyd, natomiast w metodzie miękkiego odwzorowania – rezorcynol i formaldehyd [25].

Niskotemperaturowe (–196 °C) izoterm adsorpcji azotu na badanych materiałach węglowych wyznaczono 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. Na podstawie niskotemperaturowych izoterm adsorpcji azotu wyznaczono standardowe parametry charakteryzujące strukturę porowatą węgla STA oraz węgla STA z wprowadzonymi cząstkami Ag, Au, TiO₂ i Fe₃O₄ (tab. 1). Powierzchnię właściwą (S_{BET}) wyznaczono metodą BET, całkowitą objętość porów (V_t) określono przy $p/p_0=0,99$, objętość mikroporów (V_{mi}) wyznaczono na podstawie całkowania funkcji rozkładu objętości porów metodą KJS w przedziale poniżej 3 nm, objętość mezoporów (V_{me}) wyznaczono z różnicy całkowitej objętości porów (V_t) i objętości mikroporów (V_{mi}), wymiar mikroporów (w_{mi}) wyznaczono przy maksimum

funkcji rozkładu (w przedziale mikroporów) określonej metodą KJS, wymiar mezoporów (w_{me}) wyznaczono przy maksimum funkcji rozkładu (w przedziale mezoporów) określonej metodą KJS (metoda obliczania funkcji rozkładu objętości porów zaproponowana przez M. Kruka, M. Jarońca i A. Sayari [26]), natomiast mezoporowatość podano w postaci udziału procentowego objętości mezoporów (V_{me}) w całkowitej objętości porów (V_t).

Widma IR zarejestrowano za pomocą spektrofotometru SPECORD M80 Carl Zeiss Jena, przygotowując tabletki KBr zawierające 1÷2% wag. badanego materiału węglowego. Widma FTIR wszystkich próbek zmierzono za pomocą spektrometru FT-IR/FT-NIR SPECTRUM 400 Perkin Elmer. Pomiary przeprowadzono stosując 32 skany i rozdzielczość 2 cm⁻¹. Przed każdym pomiarem zmierzono tło, które było automatycznie odejmowane od widm badanych materiałów. Widma Ramana zarejestrowano za pomocą spektrometru Ramana InVia Renishaw, z mikroskopem Leica (1800 rys./mm siatki dyfrakcyjnej), termoelektrycznie chłodzonym detektorem CCD i laserem argonowym (514,5 nm). Moc lasera wynosiła 30 mW lub mniej, a rozdzielczość 5 cm⁻¹. Każdy badany materiał sprawdzono pod względem trwałości termicznej i – jeżeli zachodziła taka konieczność – zmniejszono moc stosowanej wiązki laserowej.

Analiza wyników

Otrzymane na podstawie pomiarów adsorpcyjnych wyniki wykazały, że badane kompozytowe materiały węglowe z cząstkami Ag, Au, TiO₂ i Fe₃O₄ były materiałami węglowymi ze znacznym udziałem mezoporów sięgającym nawet 83% (STA-TiO₂10%). Ogólnie udział mikroporowatości był znacznie mniejszy od udziału mezoporowatości, przy czym największą mikroporowatością charakteryzował się węgiel STA-Fe₃O₄10% (41%).

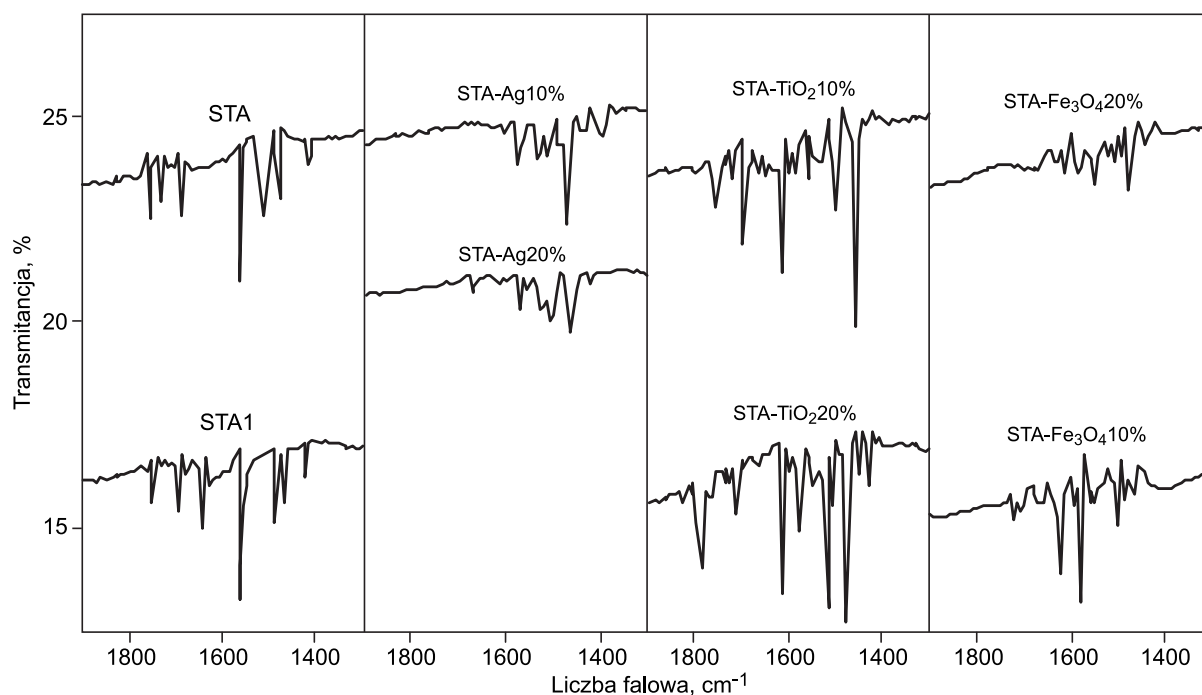
Widma IR

W widmach IR (rys. 1) w przypadku wszystkich badanych węgla stwierdzono obecność słabych pasm w przedziale 1800÷1450 cm⁻¹. Widma próbek czystego węgla otrzymanych w kolejnych dwóch syntezach (STA i STA1) miały pasma przy 1740 cm⁻¹, 1680 cm⁻¹, 1640 cm⁻¹, 1500 cm⁻¹, 1450 cm⁻¹ oraz 1420 cm⁻¹. W przypadku węgla z wprowadzonymi nanocząstkami srebra w ilości 10% wag.

Tabela 1. Parametry struktury porowatej materiałów węglowych wyznaczone na podstawie niskotemperaturowych izoterm adsorpcji azotu [14–16, 25]

Table 1. Structural parameters of the carbon materials calculated from low-temperature nitrogen adsorption isotherms [14–16, 25]

Materiał węglowy	S_{BET} m ² /g	V_t cm ³ /g	V_{mi} cm ³ /g	V_{me} cm ³ /g	w_{mi} nm	w_{me} nm	Mezoporowatość %
STA	769	0,75	0,19	0,56	2,04	6,29	75
STA-Ag10%	644	0,53	0,13	0,40	2,04	6,06	75
STA-Ag20%	676	0,55	0,12	0,43	2,05	5,97	78
STA-Au10%	690	0,62	0,18	0,44	2,02	8,00	71
STA-Au20%	676	0,57	0,17	0,40	2,00	7,28	70
STA-TiO ₂ 10%	756	0,60	0,10	0,50	2,04	5,74	83
STA-TiO ₂ 20%	747	0,61	0,13	0,48	1,98	6,11	79
STA-Fe ₃ O ₄ 10%	477	0,39	0,16	0,23	1,70	6,88	59
STA-Fe ₃ O ₄ 20%	378	0,29	0,10	0,19	1,72	6,29	66



Rys. 1. Widma IR mezoporowatych materiałów węglowych
Fig. 1. IR spectra of mesoporous carbon materials

(STA-Ag10%) zanikały pasma przy 1740 cm⁻¹, 1680 cm⁻¹ i 1640 cm⁻¹, a pozostałe obserwowano przy 1580 cm⁻¹, 1520 cm⁻¹, 1500 cm⁻¹, 1450 cm⁻¹ oraz 1390 cm⁻¹. Widma próbki węgla z zawartością 20% wag. srebra (STA-Ag20%), w porównaniu z widmem STA-Ag10%, wykazały brak pasma przy 1390 cm⁻¹, ale pojawiło się pasmo przy 1670 cm⁻¹. Obecność TiO₂ spowodowała, że obserwowano w widmach próbek STA-TiO₂10% oraz STA-TiO₂20% zwiększenie liczby i intensywności pasm w stosunku do widm czystego węgla (STA-TiO₂10% – 1740 cm⁻¹, 1680 cm⁻¹, 1620 cm⁻¹, 1550 cm⁻¹, 1500 cm⁻¹, 1450 cm⁻¹; STA-TiO₂20% – 1780 cm⁻¹, 1700 cm⁻¹, 1620 cm⁻¹, 1570 cm⁻¹, 1500 cm⁻¹, 1450 cm⁻¹, 1420 cm⁻¹). Modyfikacja mezoporowatego materiału węglowego za pomocą Fe₃O₄ w ilości 20% wag. wyraźnie zmniejszyła liczbę pasm i ich intensywność w zakresie 1700÷1500 cm⁻¹. W przypadku zawartości 20% wag. Fe₃O₄ wyraźnie było widać pasma przy 1620 cm⁻¹, 1540 cm⁻¹ oraz 1480 cm⁻¹ (STA-Fe₃O₄10% – 1730 cm⁻¹, 1620 cm⁻¹, 1580 cm⁻¹, 1500 cm⁻¹, 1480 cm⁻¹, 1470 cm⁻¹; STA-Fe₃O₄20% – 1620 cm⁻¹, 1540 cm⁻¹, 1480 cm⁻¹). Wprowadzenie nanocząstek Au do materiału węglowego STA spowodowało, że intensywność pasm obserwowanych w widmach IR stała się na tyle mała, że ich interpretacja była utrudniona.

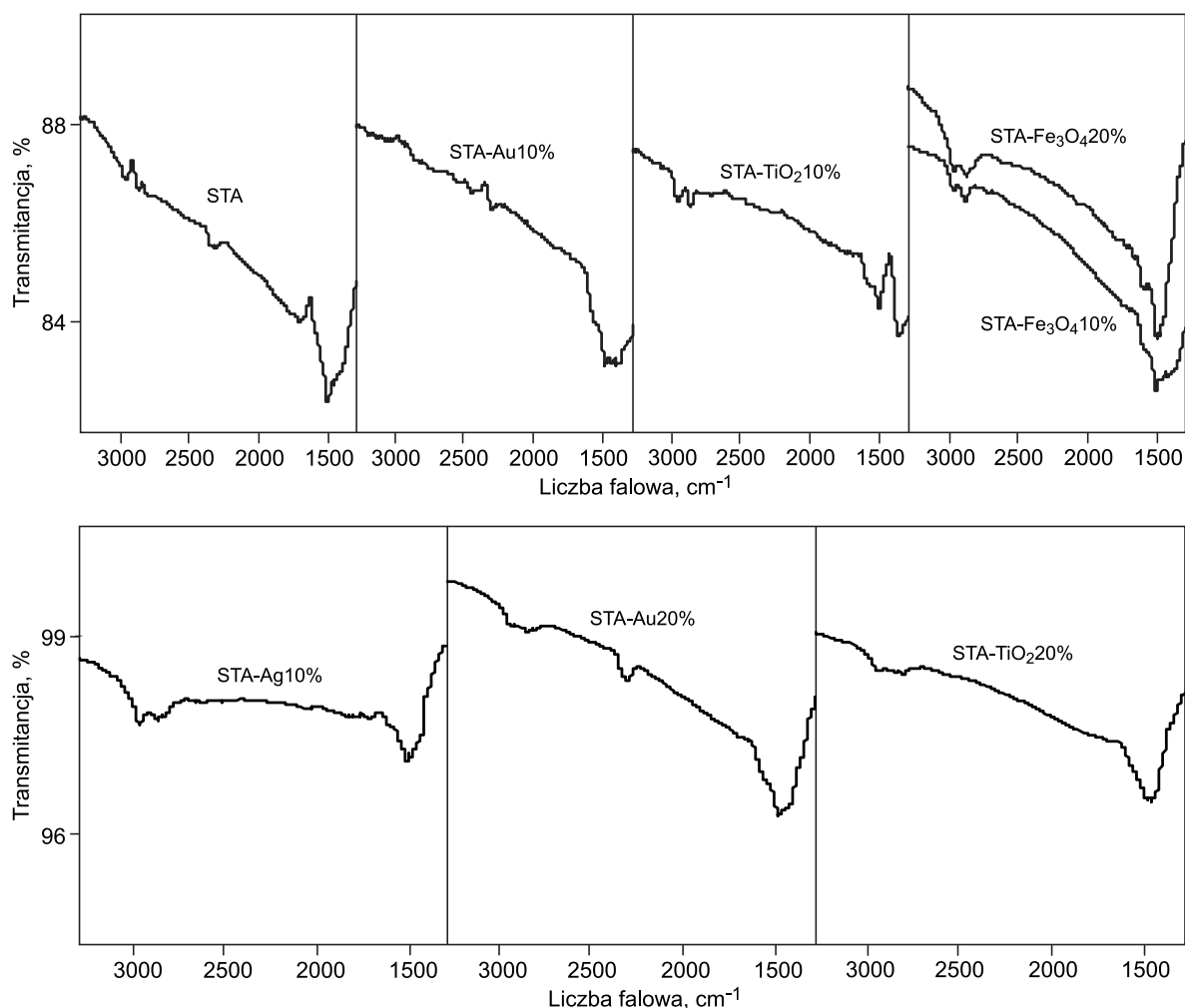
Pojawienie się w widmach IR czystych węgli STA i STA1 pasm w zakresie 1740÷1640 cm⁻¹ spowodowane było drganiami związanymi z obecnością wiązań C=O oraz –C=C– obecnych w aldehydach alifatycznych lub monoalkenach. Pasma przy 1720 cm⁻¹ można przypisać drganiom rozciągającym związanym z grupą karbonylową lub karboksylową [27–29]. Pasma występujące w przedziale 1600÷1450 cm⁻¹ (1500 cm⁻¹ i 1450 cm⁻¹) były związane z drganiami pierścienia aromatycznego. Modyfikacja nanocząstkami Ag spowodowała zanik pasm związanych z obecnością wiązań –C=C– i C=O oraz wzrost intensywności pasm pochodzących od drgań pierścienia aromatycznego. Wprowadzenie TiO₂ wyraźnie zwiększyło liczbę i intensywność pasm w widmie IR węgla STA, w przeciwieństwie do obecności Fe₃O₄.

Widma FT-IR

Widma FT-IR (rys. 2) czystego węgla STA wykazały obecność bardzo słabych pasm przy 2960 cm⁻¹, 2870 cm⁻¹, 2330 cm⁻¹ oraz 1740 cm⁻¹, 1500 cm⁻¹ i 1450 cm⁻¹. Wprowadzenie nanocząstek srebra spowodowało, że w widmie węgla STA-Ag10% pasma przy 2980 cm⁻¹ i 2870 cm⁻¹ stały się wyraźniejsze, a pasma przy 2330 cm⁻¹ i 1720 cm⁻¹ uległy zanikowi. Pasma przy 1500 cm⁻¹ przesunęło się o ok. 10 cm⁻¹, a przy 1450 cm⁻¹ widać było jedynie ślad pasma. W widmach zarejestrowanych w przypadku węgla STA z zawartością 10% wag. nanocząstek złota obserwowano bardzo słabe pasma przy 2430 cm⁻¹ i 2300 cm⁻¹ oraz szerokie pasmo z maksimami przy 1500 cm⁻¹, 1460 cm⁻¹ i 1420 cm⁻¹. Przy zawartości złota 20% wag. w widmie węgla STA pojawiły się pasma przy 2940 cm⁻¹, 2870 cm⁻¹ i 2330 cm⁻¹ oraz szerokie pasmo przy 1500 cm⁻¹. W widmach STA zmodyfikowanego przy pomocy TiO₂ obecne były pasma przy 2960 cm⁻¹ i 2870 cm⁻¹, tak jak w widmie czystego węgla STA, natomiast w zakresie 1700÷1450 cm⁻¹ zarejestrowano pasma przy 1580 cm⁻¹, 1520 cm⁻¹, 1450 cm⁻¹ w przypadku węgla STA-TiO₂ 10% oraz 1720 cm⁻¹ i 1500 cm⁻¹ w przypadku węgla STA-TiO₂20%.

Widma FT-IR próbek węgla zmodyfikowanych przy pomocy Fe₃O₄ wykazały pasma o położeniach podobnych jak w przypadku próbek z TiO₂, ale o większej intensywności i przesuniętych o ok. 10 cm⁻¹ lub 20 cm⁻¹.

Obecność pasm w zakresie 3000÷2800 cm⁻¹ (2960 cm⁻¹, 2870 cm⁻¹) była prawdopodobnie związana z występowaniem drgań rozciągających –CH w grupach metylowej, metylenowej lub metynowej węglowodorów [29]. Za pasmo przy 1740 cm⁻¹, obecne w widmie czystego węgla STA (oraz jego ślad w próbkach STA zmodyfikowanych TiO₂) odpowiadały drgania związane z obecnością podwójnych wiązań między atomami węgla lub węgla i tlenu, podobnie jak w przypadku widm IR węgla STA [27–29]. Pozostałe pasma obserwowano w przedziale 1500÷1400 cm⁻¹, charakterystycznym w przypadku drgań pierścienia aromatycznego.



Rys. 2. Widma FT-IR mezoporowatych materiałów węglowych
 Fig. 2. FT-IR spectra of mesoporous carbon materials

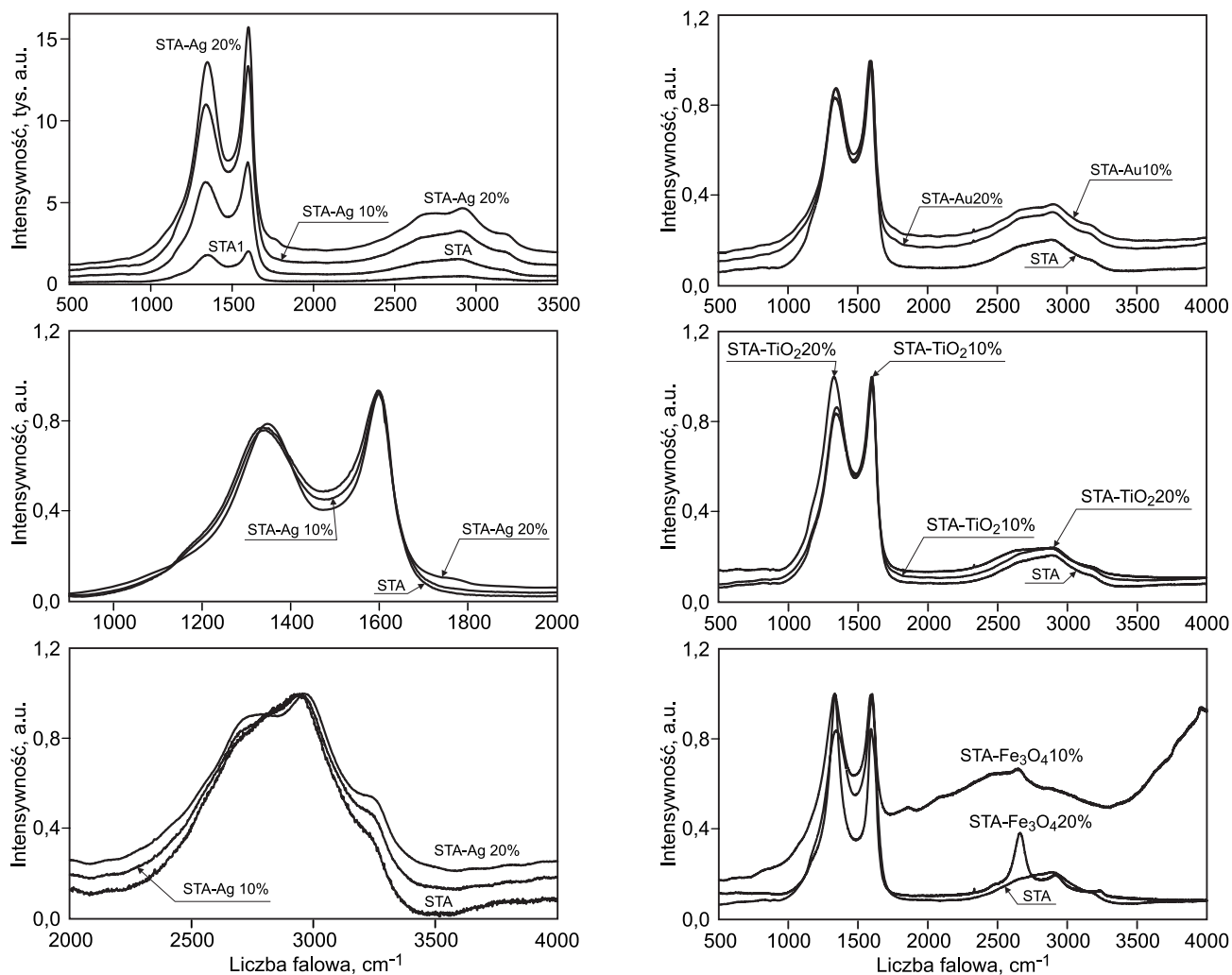
Widma Ramana

Na rysunku 3 (lewa część) przedstawiono widma Ramana węgla pochodzących z dwóch kolejnych syntez (STA i STA1) oraz próbek zmodyfikowanych nanocząstkami srebra (STA-Ag10% i STA-Ag20%). W widmach Ramana węgla STA i STA1 pojawiły się dwa pasma przy 1600 cm^{-1} i 1340 cm^{-1} oraz szerokie i wykazujące strukturę pasmo znajdujące się w obszarze $2600\div 3250\text{ cm}^{-1}$ (maksima przy 2680 cm^{-1} , 2900 cm^{-1} i 3180 cm^{-1}). Podobieństwo znormalizowanych widm węgla STA i STA1 dowodzi, że węgle te miały identyczną strukturę. Obecność Ag w matrycy węgla STA-Ag spowodowała zmiany w widmie Ramana – pasma przy 1340 cm^{-1} i 1600 cm^{-1} były węższe w porównaniu z pasmami w widmie czystego węgla STA. Widmo węgla STA-Ag20% wykazało największe zmiany w porównaniu do widma węgla STA – pojawiło się nowe pasmo przy 1780 cm^{-1} , a pasma przy 2700 cm^{-1} i 3180 cm^{-1} stały się intensywniejsze.

Modyfikacja struktury węgla nanocząstkami złota nie zmieniła wyraźnie położenia pasm występujących w widmie węgla STA przy 1600 cm^{-1} i 1340 cm^{-1} (rys. 3 – prawa część). W przypadku węgla STA-Au10% wzrosła jedynie intensywność pasma w obszarze $2600\div 3250\text{ cm}^{-1}$. Po osadzeniu w strukturze mezoporowatego materiału węglowego nanocząstek dwutlenku tytanu wyraźne zmiany widać było w widmie próbki zawierającej 20% TiO_2 – pasmo

z maksimum przy 1340 cm^{-1} poszerzyło się i wzrosła jego intensywność, powodując wyrównanie się stosunku tego pasma do intensywności pasma przy 1600 cm^{-1} . Pasmo z zakresu $2600\div 3250\text{ cm}^{-1}$ również poszerzyło się i zwiększyła się intensywność jego maksimum przy 2680 cm^{-1} . Największe zmiany w widmach Ramana obserwowano w widmach próbek modyfikowanych Fe_3O_4 , przy czym zmiany te zależały od jego zawartości. W przypadku węgla STA- Fe_3O_4 20% wystąpiły dwa wąskie pasma przy praktycznie takich samych liczbach falowych jak w przypadku węgla STA (1340 cm^{-1} i 1600 cm^{-1}), lecz stosunek ich intensywności był odwrotny niż w przypadku czystego węgla. W zakresie $2500\div 3300\text{ cm}^{-1}$ pojawiły się trzy pasma o malejącej intensywności z maksimami przy 2670 cm^{-1} , 2915 cm^{-1} i 3240 cm^{-1} . W widmie węgla STA- Fe_3O_4 10% wąskie pasma z maksimami przy 1340 cm^{-1} i 1600 cm^{-1} poszerzyły się i ich intensywność stała się jednakowa. Następnie pasma te przekształciły się w szerokie pasmo ze słabo zaznaczoną strukturą w zakresie $2000\div 3250\text{ cm}^{-1}$.

Widma Ramana węgla STA wykazały duże podobieństwo do widm nanorurek węglowych [30, 31], przy czym w widmach Ramana nanorurek obserwowano pasma przy 1580 cm^{-1} , 1340 cm^{-1} oraz 2650 cm^{-1} i 2920 cm^{-1} . Zostały one przypisane przez autorów strukturom grafenowym. Położenie i stosunek intensywności dwóch pierwszych pasm były podobne do widm węgla STA.



Rys. 3. Widma Ramana mezoporowatych materiałów węglowych
Fig. 3. Raman spectra of mesoporous carbon materials

Podsumowanie

W prezentowanej pracy pokazano możliwość zastosowania technik spektroskopowych IR, FT-IR oraz Ramana do charakterystyki mezoporowatych kompozytowych materiałów węglowych, otrzymanych metodami miękkiego i twardego odwzorowania z wykorzystaniem odpowiednio rezorcynolu i formaldehydu oraz fenolu i formaldehydu jako prekursorów węglowych. Rejestracja i interpretacja otrzymanych widm była utrudniona ze względu na niską przepuszczalność materiałów węglowych.

Wyniki pomiarów widm IR, FT-IR i Ramana wykazały, że zastosowane metody syntezy węgla mezoporowatych pozwalają uzyskać materiały o odtwarzalnej budowie. Pasma występujące w widmach FT-IR, Ramana i częściowo w widmach IR wskazują, że w strukturze otrzymanego węgla pojawiają się uporządkowane fragmenty grafenowe podobne do tych, jakie występują w nanorurkach węglowych.

Modyfikacja powierzchni materiału węglowego STA nanocząstkami Ag, Au, TiO₂ oraz Fe₃O₄ spowodowała wyraźne zmiany w widmach Ramana, FT-IR i IR kompozytów węglowych. Na zmianę właściwości najsilniej wpływały tlenki metali (TiO₂ i Fe₃O₄). Wyraźne zmiany w widmach węgla STA z nanocząstkami Ag, Au, TiO₂ oraz Fe₃O₄ dowodzą, że nanocząstki wprowadzone w trakcie syntezy węgla wbudowują się w strukturę matrycy węglowej i powodują zmiany jego właściwości spektralnych.

Praca została częściowo sfinansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego ze środków przeznaczonych na naukę, w postaci projektu nr NN204154836. Badania przeprowadzono przy poparciu European Union within European Regional Development Fund, w ramach projektu Innovative Economy nr POIG.01.01.02-00-008/08.

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. P. KARANDIKAR, K.R. PATIL, A. MITRA, B. KAKADE, A.J. CHANDWADKAR: Synthesis and characterization of mesoporous carbon through inexpensive mesoporous silica as a template. *Microporous and Mesoporous Materials* 2007, Vol. 98, pp. 189–199.
2. A. VINU, M. MIYAHARA, T. MORI, K. ARIGA: Carbon nanocage: A large-pore cage-type mesoporous carbon material as an adsorbent for biomolecules. *Journal of Porous Materials* 2006, Vol. 13, pp. 379–383.
3. S.K. VERMA, P.L. WALKER Jr: Alteration of molecular sieving properties of microporous carbons by heat treatment and carbon gasification. *Carbon* 1990, Vol. 28, pp. 175–184.
4. T.X. NGUYEN, S.K. BHATIA: Characterization of heat-treated porous carbons using argon adsorption. *Carbon* 2006, Vol. 44, pp. 646–652.

5. 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.
6. R. RYOO, S.H. JOO, M. KRUK, M. JARONIEC: Ordered mesoporous carbons. *Advanced Materials* 2001, Vol. 13, pp. 677–681.
7. C. LIANG, Z. LI, S. DAI: Mesoporous carbon materials: Synthesis and modification. *Angewandte Chemie International Edition* 2008, Vol. 47, pp. 3696–3717.
8. Y. WAN, Y.F. SHI, D.Y. ZHAO: Supramolecular aggregates as templates: Ordered mesoporous polymers and carbons. *Chemistry of Materials* 2008, Vol. 20, pp. 932–945.
9. J. CHOMA, J. GÓRKA, M. JARONIEC, A. ZAWIŚLAK: Development of microporosity in mesoporous carbons. *Topics in Catalysis* 2010, Vol. 53, pp. 283–290.
10. M. JARONIEC, J. GÓRKA, J. CHOMA, A. ZAWIŚLAK: Synthesis and properties of mesoporous carbons with high loadings of inorganic species. *Carbon* 2009, Vol. 47, pp. 3034–3040.
11. S. ZHU, H. ZHOU, M. HIBINO, I. HONMA, M. ICHIHARA: Synthesis of MnO₂ nanoparticles confined in ordered mesoporous carbon using a sonochemical method. *Advanced Functional Materials* 2005, Vol. 15, pp. 381–386.
12. J.M. CAO, Y.L. CAO, X. CHANG, M.B. ZHENG, J.S. LIU, H.M. JI: Synthesis of silver nanoparticles within ordered CMK-3 mesoporous carbon. *Studies in Surface Science and Catalysis* 2005, Vol. 156, pp. 423–426.
13. J. GÓRKA, M. JARONIEC: Incorporation of inorganic nanoparticles into mesoporous carbons synthesized by soft templating. *Journal of Physical Chemistry C* 2008, Vol. 112, pp. 11657–11660.
14. J. CHOMA, M. JARONIEC, M. KLOSKE, A. ZAWIŚLAK: Mezoporowate materiały węglowe: Synteza z wykorzystaniem matryc krzemionkowych i charakterystyka właściwości adsorpcyjnych. *Ochrona Środowiska* 2008, vol. 30, nr 2, ss. 3–15.
15. 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.
16. J. CHOMA, K. JEDYNAK, J. GÓRKA, M. MARSZEWSKI, M. JARONIEC: Synteza i właściwości mezoporowatych węgla z cząstkami złota. *Ochrona Środowiska* 2011, vol. 33, nr 3, ss. 3–8.
17. X. WANG, S. DAI: A simple method to ordered mesoporous carbons containing nickel nanoparticles. *Adsorption* 2009, Vol. 15, pp. 138–144.
18. Z. LEI, Y. XIAO, L. DANG, S. BAI, L. AN: Graphitized carbon with hierarchical mesoporous structure templated from colloidal silica particles. *Microporous and Mesoporous Materials* 2008, Vol. 109, pp. 109–117.
19. J. ZHOU, J. HE, T. WANG, D. SUN, G. ZHAO, X. CHEN, D. WANG, Z. DI: NiCl₂ assisted synthesis of ordered mesoporous carbon and a new strategy for a binary catalyst. *Journal of Materials Chemistry* 2008, Vol. 18, pp. 5776–5781.
20. J. YAO, L. LI, H. SONG, C. LIU, X. CHEN: Synthesis of magnetic separable ordered mesoporous carbons from F127/[Ni(H₂O)₆](NO₃)₂/resorcinol-formaldehyde composites. *Carbon* 2009, Vol. 47, pp. 436–444.
21. Y. ZHAI, Y. DOU, X. LIU, B. TU, D.Y. ZHAO: One-pot synthesis of magnetically separable ordered mesoporous carbon. *Journal of Materials Chemistry* 2009, Vol. 19, pp. 1–10.
22. R. LIU, Y. REN, Y. SHI, F. ZHANG, L. ZHANG, B. TU, D.Y. ZHAO: Controlled synthesis of ordered mesoporous C-TiO₂ nanocomposites with crystalline titania frameworks from organic-inorganic-amphiphilic coassembly. *Chemistry of Materials* 2008, Vol. 20, pp. 1140–1146.
23. S. SAKTHIVEL, H. KISCH: Daylight photocatalysis by carbon-modified titanium dioxide. *Angewandte Chemie International Edition* 2003, Vol. 42, pp. 4908–4911.
24. J. CHOMA, K. JEDYNAK, J. GÓRKA, M. JARONIEC: Soft-templating synthesis and adsorption properties of mesoporous carbons with embedded silver nanoparticle. *Adsorption* 2011, Vol. 17, pp. 461–466.
25. J. CHOMA, K. JEDYNAK, J. GÓRKA, M. JARONIEC: Właściwości adsorpcyjne mezoporowatych węgla z nanocząstkami dwutlenku tytanu otrzymanych w obecności kopolimerów blokowych. *Ochrona Środowiska* 2010, vol. 32, nr 4, ss. 3–7.
26. 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.
27. D.J. KIM, H.I. LEE, J.E. YIE, S.-J. KIM, J.M. KIM: Ordered mesoporous carbons: Implication of surface chemistry, pore structure and adsorption of methyl mercaptan. *Carbon* 2005, Vol. 43, No. 9, pp. 1868–1873.
28. N.B. COLTHUP, L. DAY, S. WILBERLEY: Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy. Academic Press, London 1975.
29. R.M. SILVERSTEIN, F.X. WEBSTER, D.J. KIEMLE: Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych. PWN, Warszawa 2008.
30. B.J. HYUN, A.M. SHANMUGHARAJ, N.W. HYUN, C.W. SEOK, R.S. HUN: Surface chemical functionalized single-walled carbon nanotube with anchored phenol structures: Physical and chemical characterization. *Applied Surface Science* 2007, Vol. 253, pp. 4150–4155.
31. P. DELHAES, M. COUZI, M. TRINQUECOSTE, J. DENTZER, H. HAMIDOU, C. VIX-GUTERL: A comparison between Raman spectroscopy and surface characterizations of multiwall carbons nanotubes. *Carbon* 2006, Vol. 44, pp. 3005–3013.

Garnuszek, M., Szczepanik, B., Gawinkowski, S., Słomkiewicz, P.M., Witkiewicz, Z., Jedynek, K. Spectral Characterization of Mesoporous Carbons Modified by Ag, Au, TiO₂ and Fe₃O₄ Nanoparticles. *Ochrona Środowiska* 2012, Vol. 34, No. 4, pp. 17–22.

Abstract: The structural properties of mesoporous carbons modified by Ag, Au, TiO₂ and Fe₃O₄ nanoparticles were studied using IR, FT-IR and Raman spectroscopy. The carbon materials were prepared by the soft-templating method in an acidic medium, with resorcinol and formaldehyde as the carbon precursors and triblock copolymer Lutrol F127 as a soft template. Spectral analysis has revealed that

these carbons are characterized by a repeatable structure. The modification of the carbon surface by the nanoparticles examined has caused some noticeable changes in the Raman, FT-IR and IR spectra of the carbon composites, and most of the influence on the modification of the surface comes from metal oxides. The spectra have also shown that the carbon materials tested contain some ordered fragments of graphene structures similar to those occurring in carbon nanotubes.

Keywords: Ordered mesoporous carbon, modification, nanoparticles, IR spectrum, FT-IR spectrum, Raman spectrum.