

Jerzy Choma, Mietek Jaroniec, Marcin Kloske, Aleksandra Zawiaślak

Mezoporowate materiały węglowe: Synteza z wykorzystaniem matryc krzemionkowych i charakterystyka właściwości adsorpcyjnych

Nanoporowate węgle cieszą się szczególnym zainteresowaniem badaczy ze względu na ich wielorakie zastosowania w adsorpcji, katalizie, separacji, magazynowaniu gazów, elektrochemii itp. W szczególności adsorbenty węglowe są wykorzystywane do oczyszczania powietrza, wody i gazów przemysłowych, do odzyskiwania rozpuszczalników, rozdzielania gazów i mieszanin ciekłych. Znane są różne rodzaje nanoporowatych materiałów węglowych, jak węgle aktywne (WA), aktywne włókna węglowe (AWW), molekularne sita węglowe (MSW), fullereny (F), nanorurki węglowe (NW), a ostatnio także uporządkowane mezoporowate materiały węglowe (MMW) [1]. Niejednorodność strukturalna tych materiałów maleje stopniowo, od bardzo niejednorodnych węgli aktywnych aż do wysoce jednorodnych fullerenów, nanorurek węglowych czy uporządkowanych mezoporowatych materiałów węglowych [2,3]. Węgle aktywne, ze względu na obecność w ich strukturze drobnych mikroporów o zróżnicowanych wymiarach, są bardzo niejednorodnymi materiałami. Ponadto ich struktura porowata oprócz mikroporów zawiera również mezopory i makropory. Zgodnie z klasyfikacją Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry) [4,5] wymiar mikroporów jest mniejszy od 2 nm, mezopory mieszczą się w przedziale od 2 nm do 50 nm, natomiast wymiar makroporów jest większy od 50 nm. Ponadto w przypadku węgli aktywnych można również mówić o powierzchniowej niejednorodności, która odgrywa ważną rolę w procesach adsorpcyjnych, a spowodowana jest obecnością najróżniejszych grup funkcyjnych przyłączonych do powierzchni węgla, takich jak grupy tlenowe, azotowe, siarkowe itp.

Materiały węglowe, takie jak porowate węgle (np. węgle aktywne) czy uporządkowane mezoporowate węgle oraz nieporowate węgle (np. sadze), są najczęściej niegrafityzowanymi węglami charakteryzującymi się całkowitą powierzchnią właściwą zmieniającą się od 10-50 m²/g, w przypadku nieporowatych lub makroporowatych sadz, do 500+3000 m²/g, w przypadku węgli aktywnych i molekularnych sit węglowych. Analiza rentgenowska pokazuje, że struktura nanoporowatych i nieporowatych materiałów węglowych jest złożona z warstwowych mikrodomen. Równoległe warstwy grafenowe są odległe jedna od drugiej o kilka nanometrów [6].

Na właściwości nanoporowatych węgli w istotny sposób wpływa zarówno natura prekursora węglowego, z którego otrzymano te materiały, jak i warunki procesów karbonizacji i aktywacji, jakim prekursor był poddawany [7]. Adsorbenty węglowe najczęściej charakteryzują się wyjątkowo dużą pojemnością adsorpcyjną, wynikającą z ich bardzo rozwiniętej struktury porowatej (tekstury).

Węgle aktywne są jednymi z najczęściej stosowanych materiałów węglowych, mającymi rozwiniętą strukturę porowatą i bardzo dużą powierzchnię właściwą. Są one zbudowane głównie z węgla (w 85+97% wag.), ale także zawierają tlen, wodór, siarkę czy azot w postaci najróżniejszych związków pochodzących z wyjściowych materiałów, z których otrzymano dany węgiel aktywny [7]. Całkowita objętość porów zazwyczaj jest większa od 0,2 cm³/g, a w niektórych przypadkach może być nawet większa od 1 cm³/g. Wewnętrzna powierzchnia właściwa jest zazwyczaj większa od 500 m²/g, a często przewyższa wartość 1000 m²/g, niekiedy osiągając 3000 m²/g. Liniowy wymiar porów, np. ich średnica, zmienia się od 0,3 nm do kilku tysięcy nanometrów [1].

Prowadzone są intensywne badania nad możliwością kontrolowania wymiaru porów, w tym mikroporów, w celu otrzymania molekularnych sit węglowych (MSW). Struktura porowata MSW składa się z jednorodnych mikroporów o wymiarach ułamka nanometra, co pozwala na ich wykorzystanie do rozdzielania cząsteczek pod względem ich kształtu lub wymiarów. Ponadto MSW mają wiele innych ciekawych właściwości, takich jak znaczna hydrofobowość, duża trwałość termiczna i znaczna odporność chemiczna (mała reaktywność). Ważnym osiągnięciem technologicznym MSW jest możliwość uzyskania ich pożądanego wymiaru porów w skali nanometrycznej [1].

Aktywne włókna węglowe (AWW) są nowymi adsorbentami włóknistymi, które mogą być otrzymane w wyniku karbonizacji i aktywacji włókien organicznych. Zaletami AWW są mała średnica włókien (co minimalizuje ograniczenia dyfuzyjne i pozwala na szybką adsorpcję i desorpcję), wąska funkcja rozkładu objętości porów i wyjątkowo duża pojemność adsorpcyjna przy małych stężeniach adsorbentu, w porównaniu z klasycznymi granulowanymi i pylistymi węglami aktywnymi [7]. Typowe AWW są mikroporowatymi adsorbentami węglowymi zawierającymi szczelinowe pory i w konsekwencji charakteryzującymi się dużą pojemnością adsorpcyjną. Zarówno natura prekursora, jak i sposób aktywacji mają istotny wpływ na strukturę porowatą i właściwości adsorpcyjne uzyskanej próbki AWW. Na przykład poliakrylonitryl (PAN), jeden z podstawowych surowców do otrzymywania AWW, zawiera azot wpływający na właściwości adsorpcyjne

Prof. dr hab. inż. J. Choma: Uniwersytet Humanistyczno-Przyrodniczy Jana Kochanowskiego, Instytut Chemii, ul. Chęcińska 5, 25-020 Kielce
jchoma@wat.edu.pl

Prof. dr hab. M. Jaroniec: Kent State University, Department of Chemistry, Kent, Ohio 44242, USA, jaroniec@kent.edu

Dr inż. M. Kloske, mgr inż. A. Zawiaślak: Wojskowa Akademia Techniczna, Instytut Chemii, ul. S. Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa

i katalityczne otrzymanych materiałów. Ponadto warunki aktywacji wpływają na strukturę porowatą i chemię powierzchni AWW.

Uporządkowane mezoporowate węgle (UMW) zawierają jednorodne pory o wymiarach od 2 nm do 50 nm, które tworzą 2D lub 3D uporządkowaną sieć. Te węgle są obecnie bardzo atrakcyjnymi materiałami, z uwagi na ich potencjalne zastosowania jako adsorbenty dużych, hydrofobowych, cząsteczek i biocząsteczek, nośniki katalizatorów, składniki elektrochemicznych kondensatorów, źródeł prądu elektrycznego i baterii litowo-jonowych, wypełnienia kolumn chromatograficznych oraz matryc w syntezach struktur nieorganicznych [8,9]. Znanych jest wiele dróg syntezy mezoporowatych węgla, a wśród nich fizykochemiczna aktywacja węgla prowadząca do znacznego wypału tych materiałów, karbonizacja mieszanych polimerów z nietrwałymi składnikami, karbonizacja polimerów aerozeli i kriożeli, wykorzystanie cząstek porowatej krzemionki jako stałych wzorców oraz otrzymanie wielościennych nanorurek węglowych i ich łączenie [8].

Bardzo ważną metodą syntezy mezoporowatych węgla, wymagającą wykorzystania uporządkowanych mezostrukturalnych krzemionek jako stałych matryc, jest metoda zaproponowana przez Ryoo i wsp. [10], pozwalająca na otrzymanie odwróconych replik węglowych. Strategia tej syntezy sprowadza się do następujących etapów: otrzymanie uporządkowanej mezoporowatej krzemionki, przygotowanie nanokompozytu prekursora węglowego i krzemionki, karbonizacja oraz usuwanie (rozpuszczanie) matrycy krzemionkowej. Zastosowanie różnego rodzaju nanostrukturalnych materiałów krzemionkowych jako stałych matryc pozwala na otrzymanie różnego rodzaju UMW, ze zróżnicowanymi wymiarami porów i zróżnicowanymi strukturami porowatymi. Te nanoporowate materiały węglowe charakteryzują się znaczną powierzchnią właściwą, dużą objętością uporządkowanych mezoporów, które czynią te materiały bardzo obiecującymi do różnych, najnowszych zastosowań, włączając w to przechowywanie i przemianę energii [11,12]. W innej metodzie, dogodniejszej do otrzymywania mezoporowatych materiałów węglowych, wykorzystuje się wzorce koloidalne. Koloidalne odwzorowanie jest obecnie bardzo popularną metodą otrzymywania nowych porowatych materiałów [13–16]. Dlatego nie jest dużą niespodzianką, że koloidalne cząstki krzemionkowe [17–19], jak również koloidalne kryształy [20], są stosowane do otrzymywania mezoporowatych węgla. Stosunkowo prosta strategia tej syntezy sprowadza się do mieszania cząstek koloidalnej krzemionki z prekursorem węglowym, w celu otrzymania odpowiedniego kompozytu, który następnie jest karbonizowany, a w ostatnim etapie rozpuszczane są nanocząstki krzemionkowe. W ten sposób otrzymywane są węgle z nieuporządkowanymi, lecz jednorodnymi i połączonymi, mezoporami o wymiarach odpowiadających wymiarom koloidalnych cząstek krzemionkowych [17–19].

Li i Jaroniec [21] zaproponowali syntezę nanoporowatych materiałów węglowych, która sprowadza się do wytwarzania mezoporów w prekursorze węglowym poprzez zastosowanie koloidalnych cząstek krzemionkowych jako matryc. W przeciwieństwie do odwzorowania na uporządkowanych materiałach krzemionkowych, otrzymywanie węgla metodą koloidalnego odwzorowania (CIC – Colloidal Imprinted Carbon) sprowadza się do umieszczenia stałych nanocząstek krzemionki w półpłynnej smole węglowej, która pełni rolę prekursora węglowego.

Gierszal i Jaroniec [22] zsyntezowali węgle o maksymalnie dużej objętości porów (ok. $6 \text{ cm}^3/\text{g}$ przy cząstkach krzemionkowych o wymiarach 24 nm) i wąskim bimodalnym rozkładzie objętości porów. Synteza ta polegała na wytworzeniu jednorodnego filmu polimerowego na ściankach koloidalnego krzemionkowego kryształu lub koloidalnych agregatów. Następnie przeprowadzono etap karbonizacji prekursora węglowego i rozpuszczenia krzemionkowej matrycy. Pewną modyfikacją tej metody jest sposób otrzymywania nanoporowatych materiałów węglowych zaproponowany przez Jarońca i wsp. [23]. Synteza polegała na impregnacji żywicą fenolowo-formaldehidową monolitów krzemionkowych otrzymanych w wyniku odparowania roztworu koloidalnej krzemionki. Następnie kompozyt żywicowo-krzemionkowy poddano karbonizacji i rozpuszczono koloidalną krzemionkę. Tą metodą również otrzymuje się materiały węglowe o bardzo dużej objętości porów. W celu otrzymania materiału mikro-mezoporowatego materiał mezoporowaty poddano aktywacji za pomocą KOH [23].

Obecnie znanych jest bardzo wiele sposobów, w których wykorzystuje się uporządkowane krzemionki mezoporowate i krzemionki koloidalne jako stałe matryce, w celu otrzymywania węgla z jednorodnymi porami. Ostatnio zaproponowano nową metodę otrzymywania uporządkowanych nanoporowatych węgla za pomocą miękkiego odwzorowania. Metoda ta ma wiele zalet, w porównaniu z metodą odwzorowania stałych matryc, ponieważ nie wymaga syntezy tych matryc i ich usuwania, co w efekcie ogranicza liczbę etapów syntezy i zmniejsza całkowity koszt produkcji nanoporowatego węgla. W syntezie mezoporowatych węgla z wykorzystaniem miękkich matryc bazuje się na samoorganizacji termoutwardzalnego polimeru z termicznie niestabilnym polimerem, co w efekcie powoduje powstawanie uporządkowanego nanokompozytu polimerowo-polimerowego. Termoutwardzalny polimer poddawany jest procesowi karbonizacji w wyniku wygrzewania w atmosferze azotu, w efekcie czego uzyskuje się porowaty materiał węglowy [24,25]. Metoda ta bywa najczęściej stosowana do syntezy hybrydowych organicznych nanostruktur, które po karbonizacji przekształcają się w porowate węgle [26,27]. Istotą nowej syntezy jest polimeryzacja fenolu (lub pochodnych fenolu) i formaldehydu w obecności kopolimerów blokowych jako matryc. Powstały polimer łatwo ulega karbonizacji, natomiast polimer–matryca rozkłada się w czasie wygrzewania kompozytu w atmosferze azotu lub argonu.

W przeciwieństwie do węgla aktywnych, molekularnych sit węglowych i uporządkowanych węgla mezoporowatych, które są wysoce porowatymi materiałami, sadze są nieporowatymi lub makroporowatymi (z porami większymi od 50 nm) materiałami węglowymi. Otrzymywaniu sadz poświęca się bardzo dużą uwagę, ponieważ znajdują one najróżniejsze, ważne, zastosowania, np. jako wypełniacze do produkcji opon samochodowych. Ponadto są one także fascynującymi materiałami stanowiącymi obiekt badań fizykochemicznych.

Zasadniczym celem tej pracy jest analiza metod otrzymywania uporządkowanych i jednorodnych mezoporowatych węgla, wraz z ich charakterystyką za pomocą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD), skaningowej elektronowej mikroskopii (SEM), transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM), termogravimetrii (TG), ale przede wszystkim – adsorpcji azotu, argonu i benzenu. Bardzo wiele materiałów węglowych o pożądanym wymiarach porów

i strukturze porowatej jest syntezowanych z wykorzystaniem rozmaitych uporządkowanych nanostruktur krzemionkowych, koloidalnej krzemionki i koloidalnych kryształów krzemionkowych jako stałych matryc. Właśnie te metody zostały podane szczegółowemu omówieniu w niniejszej pracy.

Synteza uporządkowanych mezoporowatych węgla z wykorzystaniem mezoporowatych krzemionek jako stałych matryc

Od czasu kiedy Knox i wsp. [28] opublikowali swoją pionierską pracę, w której opisali wykorzystanie porowatych (sferycznych) cząstek krzemionki, jako stałej matrycy do otrzymywania jednorodnych węgla do chromatograficznego rozdzielania substancji, mezoporowate węgle cieszą się bardzo dużym zainteresowaniem. Przepis zaproponowany przez Knoxa i wsp. [28] sprowadzał się do polimeryzacji fenolu i heksaaminy (CH_2N_4) (jako produktu reakcji 6 moli formaldehydu i 4 moli amoniaku) wewnątrz porów krzemionki, a następnie pirolizy uzyskanej żywicy w atmosferze azotu w temperaturze 1273 K i rozpuszczeniu krzemionkowej matrycy. Otrzymany amorficzny materiał węglowy poddano następnie wygrzewaniu (grafityzacji) w temperaturze powyżej 2273 K w celu zminimalizowania niejednorodności i usunięcia mikroporów. Ostatecznie cząstki węgla miały wymiary od 3 nm do 10 nm (powierzchnia właściwa ok. $150 \text{ m}^2/\text{g}$) i były w dużym stopniu zgrafityzowane. Materiał ten z powodzeniem stosowano jako wypełnienie kolumn chromatograficznych w wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC).

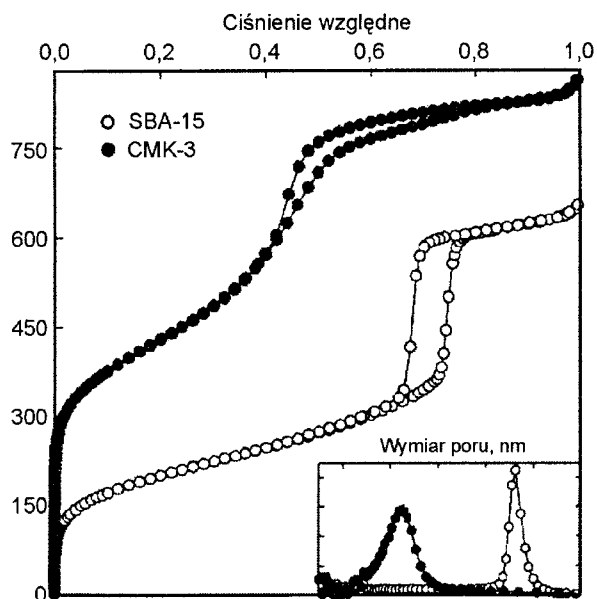
W związku z odkryciem w 1992 r. uporządkowanych mezoporowatych krzemionek, kilka lat później wykorzystano je jako nową generację matryc krzemionkowych do syntezy uporządkowanych mezoporowatych węgla (UMW). Ryoo i wsp. [10] po raz pierwszy zaproponowali syntezę UMW (oznaczonego symbolem CMK-1), wykorzystując materiał krzemionkowy MCM-48 (o symetrii *1a3d*) [29,30], którego porowata trójwymiarowa (3D) struktura składała się z dwóch systemów porów [31–34]. Procedura otrzymywania MUW z materiału MCM-48 polegała na impregnacji tego materiału sacharozą w obecności kwasu siarkowego. Otrzymaną mieszaninę suszono najpierw w temperaturze 373 K, później w temperaturze 433 K, a następnie powtórzono proces impregnacji i suszenia materiału. Otrzymany kompozyt karbonizowano pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 1173 K oraz ostatecznie matrycę krzemionkową rozpuszczono w temperaturze 373 K w roztworze wodno-etanolowym NaOH. Widmo rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (XRD) węgla CMK-1 zawierało szereg ostrych refleksów przy małych kątach, wskazujących na jednorodną strukturę komórki elementarnej o wymiarach 8,0+9,5 nm [35]. Struktura porowata CMK-1 składała się z mikroporów o wymiarach 0,5+0,8 nm, jako dodatek do mezoporów o wymiarach 3,0 nm. Całkowita objętość porów była sumą objętości mikroporów wynoszącej $0,3 \text{ cm}^3/\text{g}$ i objętości mezoporów wynoszącej $1,1 \text{ cm}^3/\text{g}$. Duża powierzchnia właściwa ($S_{\text{BET}}=1380 \text{ m}^2/\text{g}$) wskazuje, że węgiel ten może być wykorzystywany jako materiał katalityczny lub adsorbent do usuwania zanieczyszczeń organicznych [10].

Innymi prekursorami węglowymi, odpowiednimi do otrzymywania węgla CMK-1, mogą być glukoza, ksyloza, alkohol furfurylowy oraz spolimeryzowana żywica fenolowa. Jeszcze inne mezoporowate węgle były syntezowane przy użyciu różnorodnych mezoporowatych krzemionek [35]. Synteza

wymaga wypełnienia struktury porowatej krzemionki prekursorem węglowym, dalej karbonizacji i w końcowym etapie usunięcia matrycy krzemionkowej. W przypadku matrycy krzemionkowej niezbędna jest trójwymiarowa (3D) sztywna struktura porowata, aby otrzymać odwrotną replikę węglową o dokładnie takiej samej grupie symetrii, jak w przypadku matrycy. W innych przypadkach otrzymuje się nieuporządkowany, porowaty, węgiel lub uporządkowany węgiel, lecz ze zmienioną strukturą, jak w przypadku MCM-48 [10]. SBA-15 (krzemionka z 2D heksagonalnie uporządkowanymi kanałami o *p6m* symetrii) i inne tego typu krzemionki są z powodzeniem wykorzystywane do syntezy uporządkowanych mezoporowatych węgla [35].

Po ukazaniu się pierwszej pracy na temat syntezy uporządkowanych mezoporowatych węgla z wykorzystaniem materiału krzemionkowego MCM-48 jako matrycy (Ryoo i wsp. [10]), liczni badacze otrzymywali uporządkowane materiały węglowe z zastosowaniem innych uporządkowanych krzemionek jako matryc. Na przykład Lee i wsp. [36] otrzymali materiał węglowy SNU-2, używając heksagonalnej mezoporowatej krzemionki i glinokrzemionki jako stałych matryc. W 2000 r. Jun i wsp. [37] opublikowali sposób syntezy prawdziwie odwrotnej repliki węglowej uporządkowanej mezoporowatej krzemionki SBA-15. Ten nowy mezoporowaty węgiel oznaczono symbolem CMK-3 [37]. CMK-3 jest rzeczywiście prawdziwą odwrotną repliką krzemionki SBA-15 [37,38], zbudowaną z równoległych prętów węglowych sztywnie połączonych znacznie cieńszymi włóknami węglowymi. Tak więc udana synteza materiału węglowego CMK-3 udowodniła, że SBA-15 ma mikro-mezoporowatą strukturę 3D, co pokazano we wcześniejszej pracy [39]. Od tego czasu materiał węglowy CMK-3 jest bardzo popularny, a przykładowy sposób jego otrzymywania jest następujący [37]: 1 g materiału krzemionkowego SBA-15 dodaje się do roztworu otrzymanego przez rozpuszczenie 1,25 g sacharozy i 0,14 g kwasu siarkowego(VI) w 5 g wody. Mieszaninę umieszcza się w piecu i ogrzewa w temperaturze 373 K w ciągu 6 h, następnie temperaturę pieca zwiększa się do 433 K i ogrzewa przez dalsze 6 h. Otrzymana próbka ma początkowo zabarwienie ciemnobrązowe, które w czasie ogrzewania w piecu zmienia się na czarne. Proces impregnacji materiału krzemionkowego powtarza się stosując 0,8 g sacharozy, 0,09 g kwasu siarkowego(VI) i 5 g wody, a następnie wygrzewa w temperaturach 373 K i 433 K przez 12 h, po 6 h w każdej temperaturze. Karbonizację kończy się w temperaturze 1173 K pod zmniejszonym ciśnieniem. Kompozyt węglowo-krzemionkowy otrzymany w wyniku karbonizacji przemywa się 1 M roztworem NaOH (50% etanolu i 50% wody) dwukrotnie w temperaturze 373 K lub 5% kwasem fluorowodorowym w temperaturze 293 K w celu rozpuszczenia krzemionki. W końcowym etapie uporządkowany mezoporowaty materiał węglowy CMK-3 należy przesączyć, przemyć wodą i etanolem oraz wysuszyć w temperaturze 293 K. Uporządkowana struktura węgla CMK-3 jest dokładną odwrotną repliką SBA-15.

Izotermy adsorpcji azotu i wyznaczone na ich podstawie funkcje rozkładu objętości porów (FROP) materiałów CMK-3 i SBA-15 przedstawiono na rysunku 1 [37]. Dość wąska funkcja rozkładu objętości porów węgla CMK-3 ma maksimum położone w 4,5 nm, podczas gdy maksimum rozkładu objętości porów krzemionki SBA-15 jest położone w 9,2 nm [37]. Uporządkowany mezoporowaty węgiel CMK-3 otrzymano także w wyniku adsorpcji par alkoholu furfurylowego i jego polimeryzacji w porach SBA-15 uprzednio zaimpregnowanych



Rys. 1. Izotermi adsorpcji-desorpcji azotu w temperaturze 77 K w przypadku materiału węglowego CMK-3 i krzemionkowego SBA-15 oraz odpowiadające im funkcje rozkładu objętości porów (FROP) (po modyfikacji z pracy [37])

kwadem p-toluenosulfonowym. Impregnację kwasem p-toluenosulfonowym (0,5 M roztworem w etanolu) przeprowadzono z fazy ciekłej w ciągu 1 h, potem próbkę przemyto małą ilością metanolu i wysuszono w temperaturze 353 K. Następnie przepuszczano przez krzemionkę strumień azotu nasycony parami alkoholu furfurylowego w ciągu 7 d. Zaadsorbowany alkohol furfurylowy poddano polimeryzacji do alkoholu polifurfurylowego w wyniku ogrzewania w powietrzu w temperaturze 353 K w ciągu 2 h. Następnie próbki poddano karbonizacji w azocie w temperaturze 1073 K. W końcowym etapie rozpuszczono krzemionkę za pomocą 48% kwasu fluorowodorowego [40].

Zastosowanie uporządkowanych mezoporowatych krzemionek jako stałych matryc w 1999 r. [10] zapoczątkowało ogromne zainteresowanie badaczy otrzymywaniem nowych węgli z jednorodnymi i uporządkowanymi mezoporami. To oryginalne podejście było intensywnie rozwijane w ciągu ostatnich dziewięciu lat, a rezultatem tego było uzyskanie najróżniejszych struktur uporządkowanych mezoporowatych węgli, takich jak:

- struktura składająca się z dwóch systemów prętów połączonych ze sobą, co w konsekwencji daje trójwymiarową strukturę o symetrii $I4_1/a$ [41],
- heksagonalna struktura 2D ($p6m$) utworzona z prętów lub nanorurek [37,42],
- jednorodna (sześcienna) $Ia3d$ struktura (bardzo podobna do pierwszej struktury, lecz o większej symetrii) [41,43],
- jednorodna (sześcienna) struktura $Pm3n$ [35,44],
- jednorodna (sześcienna, wewnątrznie centrowana) struktura [45],
- jednorodna (sześcienna, ściennie centrowana) struktura $Fm3m$ [45].

Warto podkreślić, że w procesie syntezy uporządkowanych mezoporowatych węgli stosowane były rozmaite prekursory węglowe, np. Kruk i wsp. [8] zsyntezowali mezoporowate węgle wykorzystując uporządkowaną i nieuporządkowaną krzemionkę oraz poliakrylonitryl (PAN) jako prekursor węglowy.

Ta metoda polimeryzacji zapewniła niemal całkowite wypełnienie porów matrycy prekursorem (PAN) i w ten sposób minimalizowana była objętość niewypełnionych porów. Ilość nieodwzorowanego węgla była bardzo mała. PAN był stabilizowany w wyniku wygrzewania w temperaturze 573 K w powietrzu, a następnie karbonizowany w temperaturze 1073 K w azocie. Otrzymane w ten sposób węgle miały dużą całkowitą objętość porów ($1,5+1,8 \text{ cm}^3/\text{g}$) z zasadniczym udziałem mezoporów i bardzo małym udziałem mikroporów. Węgłe syntezowane za pomocą mezoporowatych matryc, z dwuwymiarową heksagonalną strukturą (SBA-15) i ściennie centrowaną jednorodną strukturą (FDU-1) miały wąskie funkcje rozkładu objętości porów, podczas gdy węgle syntezowane z wykorzystaniem nieuporządkowanego żelu krzemionkowego, jako stałej matrycy, charakteryzowały się szeroką funkcją rozkładu objętości porów. Zdjęcia TEM wykazały, że węgle otrzymane z matrycy SBA-15 składały się z długich, prostych lub zakrzywionych, nanoprętów tworzących 2D heksagonalne struktury. Repliki węglowe otrzymane z krzemionki FDU-1 są uporządkowanymi strukturami połączonych kulek węglowych [8].

Sacharoza jest bardzo często stosowana jako prekursor węglowy [10], ale również najrozmaitsze polimery powstające w czasie procesu syntezy w porach matrycy są również stosowane. Polimerami tymi mogą być żywice fenolowe otrzymane z fenolu i formaldehydu [10,46], alkohol polifurfurylowy [10,40,42,47,48], polidwinylobenzen [49–51], poliakrylonitryl [8,52,53] oraz polichlorek winylu [54]. Aromatyczne i poliaromatyczne węglowodory, takie jak acenafeten [55], benzen, naftalen, antracen i piren [56] stanowią bardzo ważną grupę prekursorów węglowych. Ponadto węgiel można otrzymywać z takich substancji, jak propylen [57], acetylen [41], etylen [58], styren [59,60], alkohol furfurylowy [40] i acetonitryl [60] w wyniku chemicznego rozkładu par.

Lee i wsp. [46] zsyntezowali uporządkowany mezoporowaty węgiel SNU-1, wprowadzając glin do kanałowych porów materiału krzemionkowego MCM-48 w celu otrzymania kwasowych centrów potrzebnych do katalitycznej polimeryzacji fenolu i formaldehydu. Prekursory te wprowadzano do porów materiału AIMCM-48 pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 363 K w ciągu 12 h. W celu otrzymania żywicy fenolowej wewnątrz materiału AIMCM-48 przeprowadzono polimeryzację monomerów poprzez ich ogrzewanie w atmosferze azotu w temperaturze 398 K w ciągu 5 h. W ten sposób otrzymany kompozyt AIMCM-48–żywica fenolowa ogrzewano z szybkością 5 K/min w atmosferze azotu do temperatury 973 K i przetrzymywano w tej temperaturze przez 7 h karbonizując żywicę fenolową wewnątrz porów materiału AIMCM-48. Rozpuszczenie matrycy krzemionkowo-glinowej materiału AIMCM-48 przeprowadzono za pomocą 48% roztworu kwasu fluorowodorowego, otrzymując ostatecznie uporządkowany mezoporowaty materiał węglowy SNU-1. Badania TEM mezoporowatego węgla SNU-1 wykazały występowanie regularnej struktury porów o wymiarach około 2 nm, rozdzielonych ściankami węglowymi o grubości także około 2 nm. Powierzchnia właściwa BET materiału SNU-1 wynosiła $1260 \text{ m}^2/\text{g}$.

Joo i wsp. [42] zsyntezowali nanorurkowy, uporządkowany, materiał oznaczony symbolem CMK-5, wykorzystując w tym celu SBA-15 o wymiarach cząstek około 1 mm zawierających pory o wymiarach około 9 nm. Posyntezywana modyfikacja materiału SBA-15 pozwoliła na przekształcenie go

w glinokrzemionkę ze stosunkiem Si/Al równym 20. Pory tak otrzymanego materiału glinokrzemionkowego wypełniono alkoholem furfurylowym techniką nawilżania, a następnie poddano go typowemu wygrzewaniu w temperaturze 353 K w ciągu 3 h, w wyniku czego nastąpiła polimeryzacja alkoholu furfurylowego na powierzchni ścianek porów. Proces polimeryzacji był katalizowany na kwasowych miejscach aktywnych, jakie tworzyły atomy glinu wprowadzone do SBA-15 w wyniku posyntezy modyfikacji. Następnie alkohol poli-furfurylowy, powstały w porach materiału SBA-15, przekształcono w węgiel w wyniku procesu pirolizy, prowadzonego pod zmniejszonym ciśnieniem, polegającego na stopniowym ogrzaniu kompozytu aż do temperatury 1373 K w atmosferze przepływającego azotu. Matrycę glinokrzemionkową usunięto w wyniku jej rozpuszczenia za pomocą wodnych roztworów kwasu fluorowodorowego lub wodorotlenku sodu [42]. Funkcja rozkładu objętości porów otrzymana na podstawie danych adsorpcji azotu wskazuje na dwa ostre piki z maksimum przypadającym przy 5,9 nm (średnica wewnętrzna niezapełnionych porów krzemionkowego wzorca) i 4,4 nm (szerokość porów pomiędzy połączonymi prętami węglowymi powstającymi w wyniku rozpuszczenia krzemionkowych ścianek porów). Joo i wsp. [42] zastosowali acetonowy roztwór kwasu heksachloroplatynowego do otrzymania nanocząstek platyny w materiale węglowym CMK-5. W ten sposób otrzymany katalizator wykazywał bardzo dobrą aktywność elektrokatalityczną w reakcji redukcji tlenu, który to proces jest ważny w ogniwach paliwowych.

Inne uporządkowane, mezoporowate krzemionki, takie jak SBA-16, FDU-5, FDU-12, KIT-5 i KIT-6 [61], otrzymane jako wykorzystaniu matrycy polimerowych, były stosowane jako stałe wzorce do otrzymywania uporządkowanych mezoporowatych materiałów węglowych. Grupy badawcze Ryoo i Zhao, niezależnie od siebie, otrzymały porowate krzemionki *Ia3d* o jednorodnych bardzo dużych porach oraz wysoce uporządkowane mezoporowate repliki węglowe [55,62,63]. Mezoporowaty materiał krzemionkowy KIT-6 wykorzystano do produkcji replik węglowych o takiej samej symetrii *Ia3d*, wykazujących budowę prętową lub rurkową, w zależności od warunków syntezy. Karbonizacja sacharozy prowadzi do otrzymania prętowego materiału węglowego, będącego wierzchną, negatywną, repliką mezoporowatej krzemionki o strukturze *Ia3d* [62]. W odróżnieniu od uporządkowanych materiałów węglowych otrzymanych przy zastosowaniu materiału MCM-48, jako matrycy, mezoporowate węgle otrzymane z wykorzystaniem tych nowych matryc krzemionkowych o strukturze *Ia3d* zachowują strukturę *Ia3d* porowatej matrycy krzemionkowej bez strukturalnej transformacji obserwowanej przy syntezie materiału CMK-1 [11].

Najpopularniejsza metoda otrzymywania uporządkowanych mezoporowatych materiałów węglowych sprowadza się do otrzymania odpowiedniej matrycy będącej uporządkowaną mezoporowatą krzemionką i impregnacji (wysycenia) porów matrycy prekursorem węglowym, karbonizacji i w etapie końcowym usunięcia krzemionkowej matrycy za pomocą roztworów HF i NaOH. Schemat takiego procesu został pokazany na rysunku 2. Na zakończenie tej części pracy poświęconej syntezie uporządkowanych mezoporowatych materiałów węglowych z wykorzystaniem stałych matryc, należy wspomnieć o wykorzystaniu pianek jako stałych matryc [64,65]. Pianki stosowano do otrzymywania mezokomórkowych pianek węglowych. Na przykład pary fenolu pod niskim ciśnieniem zostały selektywnie wprowadzone do porów matrycy

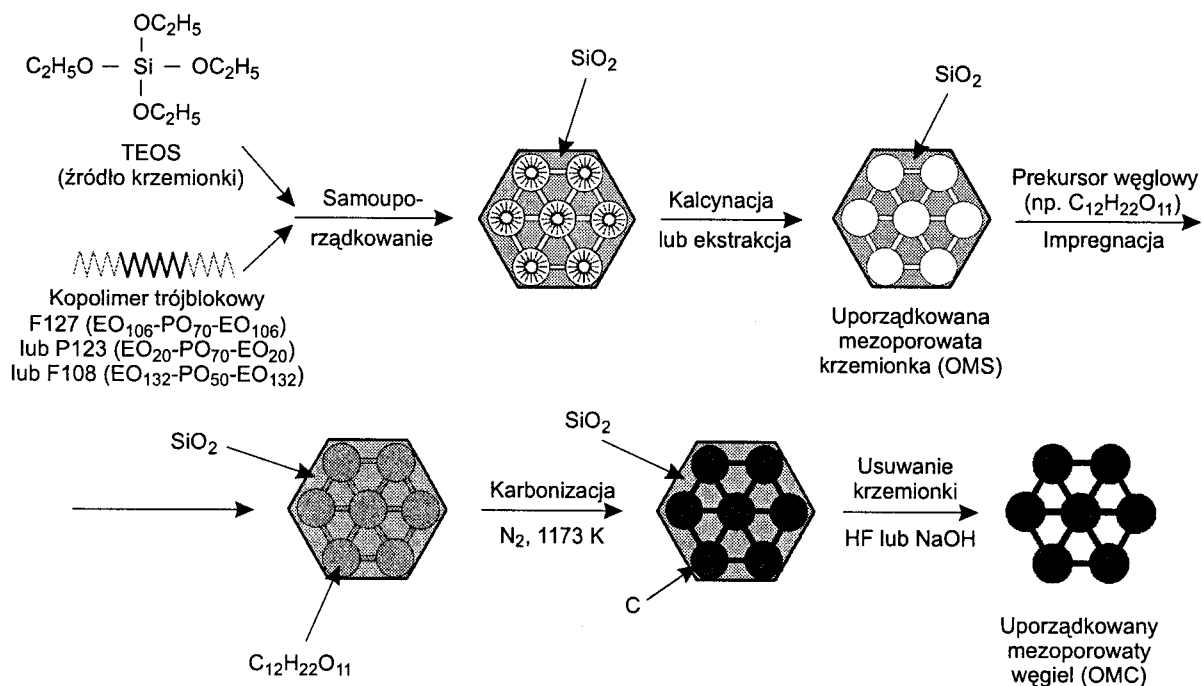
krzemionkowej. W związku z tym funkcja rozkładu mezokomórkowej pianki węglowej wskazywała na dwa typy porów o wymiarach 27 nm i 3,6 nm. Pory o wymiarze 27 nm pochodzą od matrycy krzemionkowej, której pory o tych wymiarach nie zostały wypełnione przez prekursor węglowy pod niskim ciśnieniem, a pory o wymiarze 3,6 nm były wynikiem odwzorowania ścianek krzemionkowych mezoporowatej pianki [11].

Synteza porowatych węgla za pomocą koloidalnej krzemionki lub koloidalnych kryształów krzemionkowych jako matryc

Dostępność uporządkowanych mezoporowatych krzemionek o najróżniejszych strukturach ma zasadniczy wpływ na otrzymywanie odwrotnych replik węglowych o takiej strukturze. Jednakże takie uporządkowane mezoporowate matryce są niekiedy mało przydatne do otrzymywania materiałów węglowych, ponieważ pory tych materiałów powstają na skutek rozpuszczania ścianek matrycy krzemionkowej, których grubość waha się w przedziale od 1 nm do 5 nm. Zatem problemem jest otrzymywanie znacznie większych porów w materiałach węglowych przy użyciu wyżej wspomnianych matryc. Można ten problem rozwiązać stosując koloidalne krzemionki lub koloidalne krzemionkowe kryształy zamiast uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych. Pozwala to wówczas uzyskać w materiale węglowym znacznie większe mezopory (6 nm) lub wręcz makropory. Dlatego koloidalne odwzorowanie jest bardzo popularną metodą otrzymywania węgla ze sferycznymi mezoporami i makroporami.

Pierwszą syntezę porowatych węgla, z wykorzystaniem cząstek krzemionkowych jako matryc, przeprowadzono używając koloidalnej krzemionki [66]. Pory powstałe na skutek ciasno upakowanych cząstek krzemionkowych wypełniono żywicą fenolową, którą następnie skarbonizowano. Dodatkowo, w procesie chemicznego rozkładu gazowego propylenu, całkowicie wypełniono węglem pory matrycy krzemionkowej. Usunięcie matrycy krzemionkowej przeprowadzono w wyniku jej rozpuszczenia w kwasie fluorowodorowym, co w efekcie doprowadziło do utworzenia sferycznych makroporów. Podobnie otrzymano porowate uporządkowane polimery o dużych wymiarach porów [67].

Han i Hyeon zaproponowali syntezę nanoporowatych materiałów węglowych z wykorzystaniem wodnego zolu nanocząstek krzemionkowych, jako środka tworzącego pory [17]. W typowej syntezie mieszaninę rezorcynolu i formaldehydu w stosunku 1:2 dodano do handlowego roztworu zolu Ludox HS-40 (40% wag. koloidalny roztwór krzemionki o wymiarach cząstek ok. 12 nm). Stosunek molowy wyjściowej mieszaniny był następujący: 1 rezorcynol:2 formaldehyd:4,5 SiO₂:86 H₂O. Mieszaninę reakcyjną o pH=8 ogrzewano w temperaturze 358 K w ciągu 7 d w celu otrzymania żelowego kompozytu krzemionkowo-rezorcynolowo-formaldehydowego. Kompozyt ten karbonizowano w atmosferze azotu, stopniowo ogrzewając (5 K/min) aż do temperatury 1123 K i utrzymując w tej temperaturze przez 3 h. Otrzymany krzemionkowo-węglowy kompozyt mieszało w 48% wag. wodnym roztworze kwasu fluorowodorowego w ciągu 12 h rozpuszczając cząstki koloidalnej krzemionki. Końcowy produkt – mezoporowaty węgiel – oznaczono symbolem SMC-1. Powierzchnia właściwa materiału SMC-1 wynosiła 1227 m²/g, a objętość mezoporów była duża i wynosiła 1,6 cm³/g [17]. Materiał SMC-1 charakteryzował się dobrymi właściwościami adsorpcyjnymi względem barwników o dużych



Rys. 2. Schematyczna ilustracja syntezy uporządkowanego mezoporowatego węgla z wykorzystaniem matrycy krzemionkowej [12]

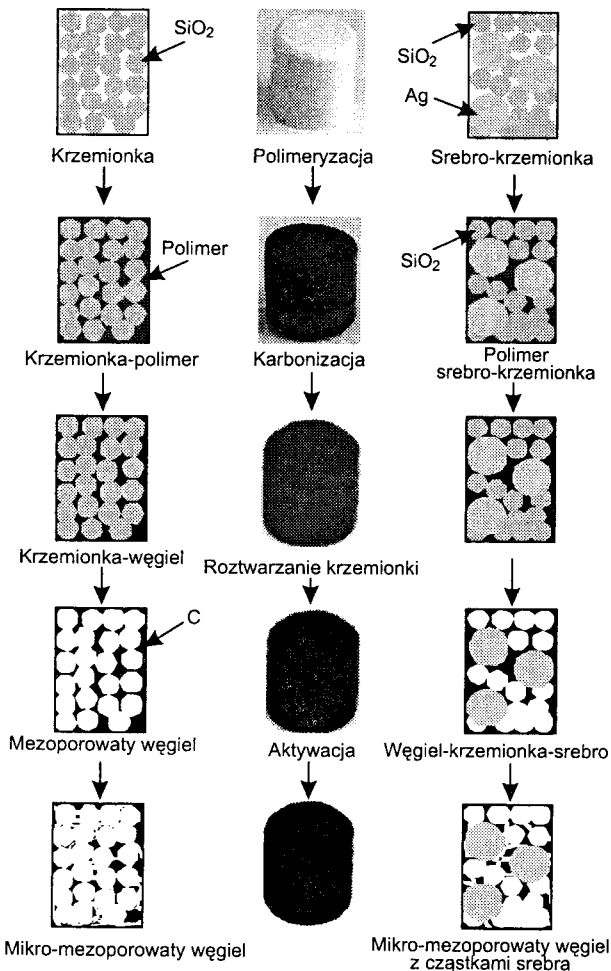
cząsteczkach i kwasów humusowych [17]. W celu zapewnienia właściwego uporządkowania agregatów nanocząstek krzemionki w czasie kolejnej syntezy do mieszaniny dodawano substancję powierzchniowo czynną, której cząsteczki stabilizowały nanocząstki krzemionki wykorzystywane jako matryce [18]. W tym przypadku do roztworu koloidalnej krzemionki Ludox HS-40 dodano bromek cetylotrimetyloamoniowy jako SPC stabilizującą koloidy, co zapewniło otrzymanie mezoporowatego węgla o bardziej jednorodnych porach. Powierzchnia właściwa BET otrzymanego węgla wynosiła $1512\text{ m}^2/\text{g}$, a objętość porów była bardzo duża i wynosiła $3,6\text{ cm}^3/\text{g}$. Funkcja rozkładu objętości porów była wąska ze średnim wymiarem porów równym 12 nm [18].

Jaroniec i wsp. [23] zaproponowali ciekawą metodę otrzymywania materiałów węglowych w postaci monolitów z wykorzystaniem koloidalnej krzemionki jako matrycy. Najpierw przygotowano monolit składający się z koloidalnych nanocząstek krzemionkowych – handlowy wodny roztwór koloidalnej krzemionki (Ludox AS-40 z firmy Sigma-Aldrich Chemie, Niemcy, zawierający 40% wag. krzemionki o średnim wymiarze cząstek ok. 24 nm) odparowano, a uzyskanym pyłem krzemionkowym napełniono stalową cylindryczną matrycę o średnicy $1,3\text{ cm}$ i wysokości $1,5\text{ cm}$, a następnie tę krzemionkę sprasowano pod ciśnieniem 3 MPa . Tak otrzymany monolit krzemionkowy ogrzewano z szybkością $1\text{ K}/\text{min}$ do temperatury 973 K i dalej jeszcze przez $0,5\text{ h}$ w tej temperaturze. Dalszy proces otrzymywania monolitu materiału węglowego był podobny jak w pracach [22,68] i polegał na impregnacji monolitu krzemionkowego bezwodnym 97% kwasem szczawiowym (Fluka, Niemcy) jako katalizatorem w ilości 40 mg kwasu na każdy 1 g krzemionki. Impregnacja sprowadziła się do zanurzenia monolitu mezoporowatej krzemionki w etanolewym roztworze kwasu szczawiowego na 10 min . Impregnowaną matrycę suszono w temperaturze 263 K w ciągu 2 h w celu usunięcia etanolu. Następnie monolit mezoporowatej krzemionki z kwasem szczawiowym zaimpregnowano mieszaniną $2,38\text{ g}$ 98% rezorcynolu i $2,1\text{ cm}^3$ 98% aldehydu krotonowego zanurzając na 30 min

w tej mieszaninie. Następnie próbkę kompozytu krzemionkowego z impregnatami poddano serii temperaturowych obróbek. Po pierwsze wygrzewano w temperaturze 333 K w ciągu $0,5\text{ h}$, po drugie wygrzewano w temperaturze 393 K w ciągu 10 h (zapoczątkowana pre-polimeryzacja spowodowała zmianę zabarwienia kompozytu z żółtego na pomarańczowy). Zasadniczą polimeryzację prowadzono w temperaturze 473 K w ciągu 5 h . Syntezowana próbka zmieniła barwę na brunatną. Ostateczną termiczną obróbkę próbki prowadzono w rurze kwarcowej pieca w temperaturze 1173 K w ciągu 2 h , z szybkością dojścia do tej temperatury $2\text{ K}/\text{min}$. Matrycę krzemionkową usuwano w wyniku jej rozpuszczenia za pomocą 15% kwasu fluorowodorowego. Ostateczny monolit mezoporowatego węgla przemywano butanolem, heksanem i wodą destylowaną, a także suszono w suszarce w temperaturze 353 K w ciągu 12 h . Z pojedynczego walca krzemionkowego otrzymano monolit mezoporowatego węgla o masie ok. 2 g .

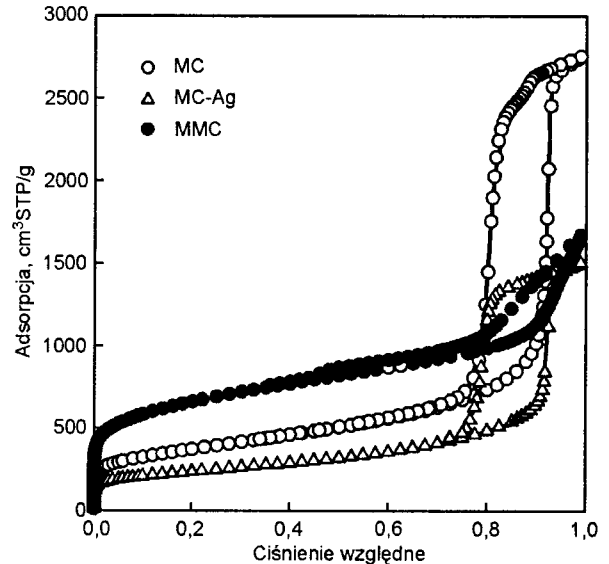
Korzystając z doświadczeń związanych z syntezą mezoporowatego materiału węglowego jako monolitu otrzymano również mezoporowaty monolit węglowy zawierający nanocząstki srebra [23]. Sposób syntezy był następujący: 1 g koloidalnego srebra o wymiarach cząstek ok. 70 nm i czystości $99,5\%$, dodano do $23,2\text{ cm}^3$ wodnego roztworu koloidalnej krzemionki zawierającego 40% wag. krzemionki o wymiarach cząstek około 24 nm . Zawiesinę krzemionki i srebra zawierającą ok. 10% wag. srebra względem krzemionki odparowano w temperaturze 353 K intensywnie mieszając. Po prawie całkowitym usunięciu wody proces suszenia kontynuowano w suszarce w temperaturze 348 K w ciągu 12 h . Następnie proszek krzemionkowo-srebrowy umieszczono w stalowej cylindrycznej matrycy o średnicy $1,3\text{ cm}$ i wysokości $1,5\text{ cm}$ i sprasowano pod ciśnieniem 3 MPa , otrzymując mezoporowaty monolit krzemionki z nanocząstkami srebra. Ten monolit spiekano w temperaturze 973 K ogrzewając z szybkością $1\text{ K}/\text{min}$ i utrzymując próbkę w tej temperaturze przez $0,5\text{ h}$. Mezoporowaty monolit węglowy z nanocząstkami srebra (MC-Ag) otrzymano wykorzystując krzemionkowy mezoporowaty monolit z nanocząstkami Ag (MS-Ag).

Kolejne etapy postępowania były analogiczne jak w przypadku otrzymywania czystego mezoporowatego monolitu węglowego opisanego powyżej. W pracy Jarofica i wsp. [23] zaproponowano jeszcze jedną ciekawą syntezę mającą na celu otrzymanie materiału węglowego o bardzo dobrych parametrach strukturalnych. Proces ten polegał na aktywacji za pomocą KOH mezoporowatego monolitu węglowego. Monolit mezoporowatego węgla o masie 1,67 g impregnowano roztworem KOH (36 g KOH w 10 cm³ wody) w temperaturze 353 K w ciągu 4 h. Monolit węglowy zaimpregnowany roztworem KOH suszono w temperaturze 378 K w ciągu 10 h. Stosunek masy KOH do masy węgla w suchym produkcie wynosił około 0,6. Proces aktywacji monolitu węglowego z KOH prowadzono ogrzewając próbkę do temperatury 973 K z szybkością 10 K/min i przetrzymując jeszcze w tej temperaturze w ciągu 45 min. Ostateczne całkowite usunięcie resztek KOH z końcowego monolitu przeprowadzono, po ochłodzeniu próbki w atmosferze przepływającego azotu, przemywając próbkę 0,1 M roztworem HCl i wielokrotnie wodą destylowaną. W etapie końcowym aktywowany monolit węglowy suszono w temperaturze 378 K w ciągu 12 h uzyskując mikro-mezoporowaty węgiel o bardzo dobrych właściwościach adsorpcyjnych. Ilustrację procesu otrzymywania mezoporowatego monolitu węglowego, mezoporowatego monolitu węglowego z nanocząstkami Ag oraz mikro-mezoporowatego monolitu węglowego po procesie aktywacji wraz ze zdjęciami próbek po poszczególnych etapach syntezy przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 3. Otrzymywanie mezoporowatego i mikro-mezoporowatego węgla po aktywacji (po lewej) oraz mezoporowatego węgla z nanocząstkami srebra (po prawej), a także zdjęcia próbek z poszczególnych etapów syntezy (po modyfikacji z pracy [23]) (w środku)

Na podstawie doświadczalnych izoterm adsorpcji azotu przedstawionych na rysunku 4 wyznaczono podstawowe parametry struktury porowatej otrzymanych materiałów węglowych – mezoporowatego monolitu węglowego (MC), mezoporowatego monolitu węglowego z nanocząstkami Ag (MC-Ag) i mikro-mezoporowatego monolitu węglowego po procesie aktywacji (MMC). Podstawowe parametry ich struktury porowatej, tj. całkowitą powierzchnię właściwą (S_{BET}), całkowitą objętość porów (V_t), objętość mikroporów (V_{mi}) i wymiar porów (w) przedstawiono w tabeli 1 [23].



Rys. 4. Izoterm adsorpcji azotu w temperaturze 77 K na mezoporowatym monolicie węglowym (MC), mezoporowatym monolicie węglowym z nanocząstkami Ag (MC-Ag) i mikro-mezoporowatym monolicie węglowym po aktywacji KOH (MMC) (po modyfikacji z pracy [23])

Otrzymane wyniki upoważniają do wyciągnięcia następujących wniosków. Koloidalne krzemionki są bardzo dobrymi matrycami do otrzymywania mezoporowatych węgli w postaci monolitów. Jednorodność struktury mezoporowatej, z punktu widzenia wymiarów porów, jest zapewniona w wyniku powstawania żywicy fenolowej, jako prekursora węglowego, na zewnętrznej powierzchni cząstek krzemionkowych tworzących mezoporowaty monolit. Taki przebieg reakcji zapewnia kwas szczawiowy na powierzchni nanocząstek krzemionkowych pełniący funkcję katalizatora. Karbonizacja żywicy fenolowej obecnej w porach pomiędzy nanocząstkami krzemionki jako matrycy, a następnie rozpuszczenie tej matrycy zapewnia powstanie mezoporowatego materiału węglowego o ściśle określonych wymiarach porów zależnych od wymiarów koloidalnej krzemionki. Wykorzystanie tej metody pozwala również otrzymać mezoporowate monolity węglowe z nanocząstkami metali lub tlenków metali. Dodatkowa aktywacja za pomocą KOH pozwala na otrzymanie mikro-mezoporowatego materiału węglowego, który ma bardzo dobre parametry strukturalne (tab. 1) i dlatego może być stosowany w wielu najróżniejszych procesach adsorpcyjnych i katalitycznych.

Li i Jaroniec [21] zaproponowali prostą metodę otrzymywania materiałów węglowych z jednorodnymi sferycznymi mezoporami. Tak zwane koloidalnie odwzorowane węgle (CIC – Colloidal Imprinted Carbon) były syntezowane w wyniku odwzorowania koloidalnych cząstek krzemionkowych w znacznie większych cząstkach dość miękkiej smoły ciekłokrystalicznej.

Tabela 1. Parametry adsorpcyjne badanych mezoporowatych węgla [23]

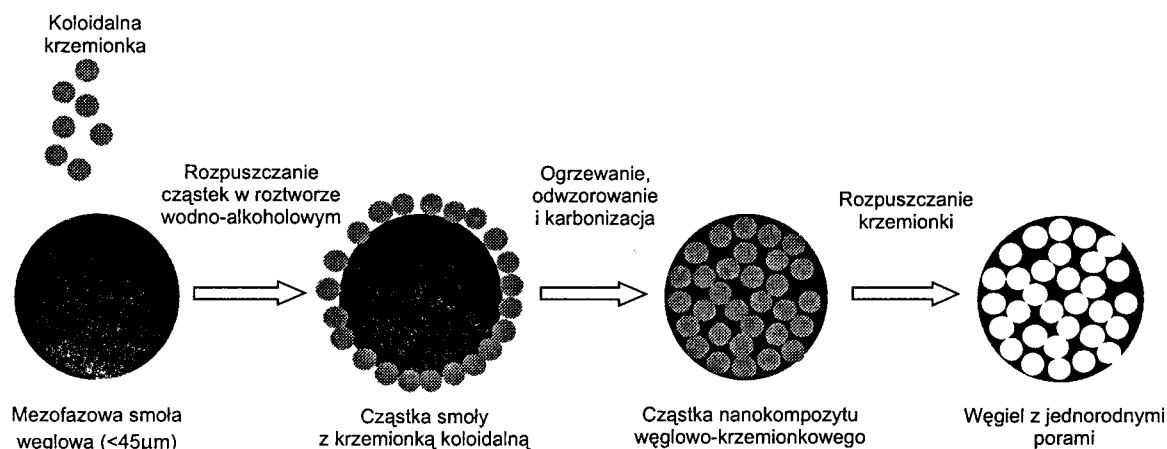
| Monolit węglowy | Powierzchnia właściwa (S_{BET}) m^2/g | Całkowita objętość porów (V_t) cm^3/g | Objętość mikroporów (V_{mi}) cm^3/g | Wymiar porów (w) nm |
|-----------------|--|---|--|-------------------------|
| MC | 1300 | 4,26 | 0,19 | 26,8 |
| MC-Ag | 830 | 2,32 | 0,10 | 27,0 |
| MMC | 2340 | 2,58 | 0,77 | 28,7 |

Jak pokazano na rysunku 5, koloidalne odwzorowanie (CI) zależy od warunków syntezy i może dawać węgle, w których sferyczne mezopory są ulokowane wewnątrz cząstek smoły ciekłokrystalicznej (prekursor węglowy), jak również węgle, w których mezopory są ulokowane głównie na powierzchni cząstek prekursora. Syntezę węgla CIC przeprowadzono wykorzystując syntetyczną smołę węglową firmy Mitsubishi (o stosunku H/C równym około 0,6 i punkcie mięknięcia wynoszącym 510 K). Sproszkowaną smołę węglową (o wymiarach cząstek $<45 \mu\text{m}$) rozproszone w etanolu mieszając, a następnie dodano roztwór koloidalnej krzemionki i zamknięto pojemnik dalej mieszając w temperaturze 323 K w ciągu 5 h. Następnie pojemnik otworzono powoli odparowując rozpuszczalnik i dalej mieszano, co trwało zwykle 3÷5 h. Następnie mieszaninę ogrzano do temperatury 533 K, niewiele wyższej od temperatury mięknięcia tej smoły i w ciągu 30 min cząstki koloidalnej krzemionki penetrowały cząstki smoły tworząc koloidalny kompozyt krzemionka-smoła. Później ten kompozyt ogrzewano z szybkością 2÷5 K/min do temperatury karbonizacji 1173 K, w której utrzymywano materiał w ciągu 2 h w atmosferze przepływającego azotu i wreszcie po wystudzeniu zanurzono w 3 M roztworze NaOH w celu rozpuszczenia koloidalnej krzemionki [21].

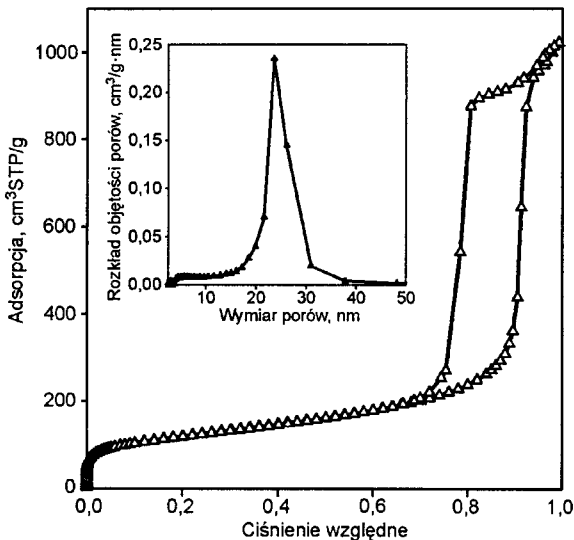
Izotermę adsorpcji azotu i odpowiadającą jej funkcję rozkładu objętości porów pokazano na rysunku 6 w przypadku węgla CIC-24 otrzymanego przy wykorzystaniu koloidalnej krzemionki Ludox AS-40. Próbkę CIC-24 miała powierzchnię właściwą $420 \text{m}^2/\text{g}$ i całkowitą objętość porów $1,6 \text{cm}^3/\text{g}$. Maksimum funkcji rozkładu objętości porów przypadło przy 23,7 nm, co dobrze koresponduje z wymiarem koloidalnych cząstek krzemionkowych ok. 24 nm. Jak pokazano wcześniej [69–72], ciekłokrystaliczna smoła węglowa jest bardzo atrakcyjnym prekursorem węglowym, ponieważ jest mieszaniną wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, z których tworzą się duże kryształy grafitowe w czasie procesu karbonizacji.

Gierszal i Jaroniec [73] zaproponowali nową metodę syntezy węgla o dwuczęściowej funkcji rozkładu objętości jednorodnych mezoporów powstających w wyniku odwzorowania sferycznych koloidalnych cząstek krzemionkowych oraz heksagonalnych uporządkowanych mezoporowatych cząstek krzemionkowych SBA-15 wewnątrz cząstek smoły węglowej i w końcowym etapie rozpuszczenia obu rodzajów tych cząstek krzemionkowych. Jeśli przeprowadzi się dodatkową stabilizację smoły z cząstkami koloidów krzemionkowych w wyniku jej wygrzewania w powietrzu, a proces ten następuje po procesie ogrzewania w azocie, to w efekcie otrzymany węgiel ma znacznie bardziej rozwiniętą porowatość w warstwie powierzchniowej cząstek węgla, natomiast rdzenie cząstek są raczej nieporowate. Stabilizacja w powietrzu jest wykorzystywana do kontrolowania stopnia penetracji cząstek smoły przez oba rodzaje cząstek krzemionkowych. Rozwinięcie porowatości w warstwie powierzchniowej cząstek mezofazowych w procesie ich stabilizacji w powietrzu znacząco hamuje proces penetracji cząstek smoły przez krzemionkę w czasie ogrzewania w atmosferze azotu. Dlatego też nie obserwowano penetracji cząstek smoły węglowej przez cząstki koloidalnych krzemionek w czasie karbonizacji, który to proces był prowadzony w wyższych temperaturach niż procesy ogrzewania omówione wcześniej.

Typowa procedura jest analogiczna do tej opisanej w pracy [21], z wyjątkiem stabilizacji w powietrzu i dodawania cząstek krzemionki SBA-15. Tak więc mieszaninę 0,2 g mezofazowej smoły węglowej AR-24 z firmy Mitsubishi (wymiar cząstek $<45 \mu\text{m}$, punkt mięknięcia ok. 510 K), 0,2 g cząstek krzemionkowych SBA-15 (powierzchnia właściwa $780 \text{m}^2/\text{g}$, objętość porów $1,0 \text{cm}^3/\text{g}$, wymiar porów 9,1 nm) i 0,2 g handlowej koloidalnej krzemionki (Ludox AS-30 o powierzchni właściwej $230 \text{m}^2/\text{g}$ i wymiarach cząstek ok. 13 nm) zdyspergowano w roztworze wodno-etanolowym, który odparowano w temperaturze 333 K mieszając przez wiele godzin. Otrzymaną stałą mieszaninę ogrzewano przez kilka



Rys. 5. Schemat syntezy koloidalnie odwzorowanych węgla (CIC) (po modyfikacji z pracy [21])



Rys. 6. Izoterma adsorpcji azotu w temperaturze 77 K i odpowiadająca jej funkcja rozkładu objętości porów (FROP) koloidalnie odwzorowanego węgla (po modyfikacji z pracy [21])

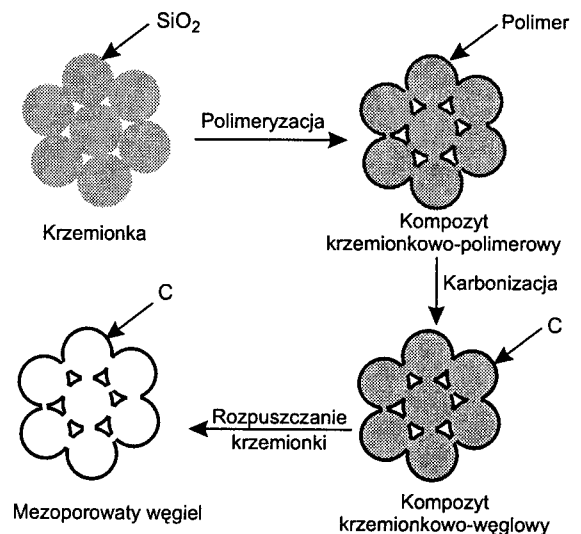
godzin w atmosferze przepływającego azotu w pożądanej temperaturze (tj. 613 K), która była wyższa od temperatury mięknięcia smoły. Po tym termicznym potraktowaniu w azocie próbkę stabilizowano w temperaturze 493 K w ciągu 10 h w przepływającym powietrzu, a następnie karbonizowano w temperaturze 1173 K w ciągu 2 h w atmosferze przepływającego azotu. Na koniec matrycę krzemionkową rozpuszczono w 49% roztworze kwasu fluorowodorowego w temperaturze 293 K [73]. Zaproponowana metoda pozwoliła na otrzymanie węgla z zastosowaniem smoły, o dwuczęściowej funkcji rozkładu objętości porów odzwierciedlającej dwa rodzaje mezoporów – pierwszy rodzaj to uporządkowane mezopory powstałe w wyniku odwzorowania struktury SBA-15 i drugi rodzaj to mezopory tworzące się w wyniku odwzorowania koloidalnej krzemionki o określonych wymiarach w cząstkach smoły węglowej.

Podobna metoda otrzymywania mezoporowatych materiałów węglowych wykorzystuje koloidalne kryształy krzemionkowe. Yu i wsp. [20] usiłowali uporządkować monodispersyjne kulki krzemionkowe o wymiarach zawartych w przedziale 30–100 nm w koloidalny kryształ, a następnie wykorzystać go jako stałą matrycę do syntezy uporządkowanych mezoporowatych węgla w wyniku wypełnienia porów matrycy sacharozą lub glukozą w obecności kwasu siarkowego, po czym poddać karbonizacji i rozpuścić krzemionkę. W celu otrzymania matrycy krzemionkowej odparowano roztwór monodispersyjnych cząstek krzemionkowych, które następnie sprasowano na pastylki pod ciśnieniem $1 \cdot 10^4$ kPa, a następnie lekko spiekano w temperaturze 773–973 K w celu zapewnienia dobrego połączenia pomiędzy porami w końcowej replice węglowej. Roztwór cukru i kwasu siarkowego (mieszanina 14 g sacharozy lub 7 g glukozy i 1,4 g H₂SO₄ w 70 g wody na 7 g matrycy) dodawano kroplami do matrycy krzemionkowej w celu wypełnienia wolnych przestrzeni pomiędzy nanocząstkami krzemionki. Kompozyt matryca krzemionkowa–cukier wygrzewano w piecu w ciągu 2 h, stopniowo zwiększając temperaturę do 373 K i następnie przetrzymując w tej temperaturze przez 5 h. Próbkę zmieniła zabarwienie na kolor ciemnobrązowy, co wskazuje na zapoczątkowanie procesu karbonizacji cukru w obecności kwasu siarkowego w czasie tego łagodnego ogrzewania. Karbonizację kontynuowano powoli podnosząc temperaturę aż do 1173 K z szybkością

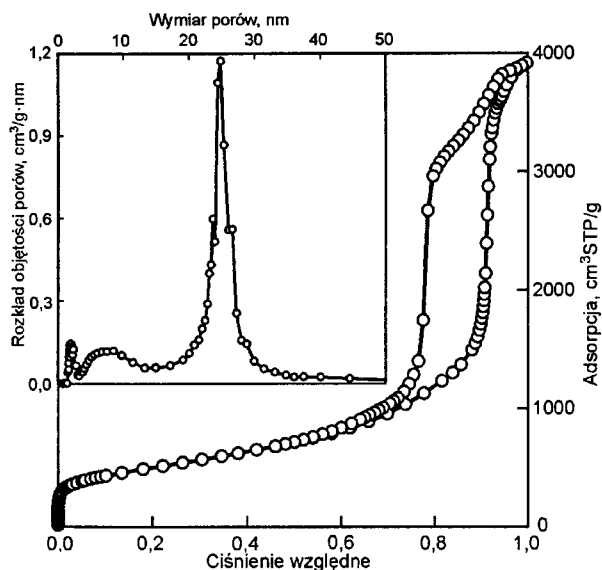
ogrzewania 1 K/min w atmosferze przepływającego argonu, a następnie utrzymując tę próbkę w tej temperaturze przez 5 h. Krzemionkę rozpuszczono w 48% wodnym roztworze kwasu fluorowodorowego, a końcowy produkt przemyto wodą zdejonizowaną i wysuszono w powietrzu. Powierzchnia BET otrzymanego uporządkowanego mezoporowatego węgla została określona na 620 m²/g, a całkowita objętość porów na 1,55 cm³/g. Funkcja rozkładu objętości porów miała maksimum przy ok. 40 nm, co wskazuje na pewne skurczenie się kompozytu cukru i krzemionki podczas karbonizacji [20]. Wykorzystanie cukru jako prekursora węglowego powoduje, że synteza ta jest skuteczna i niezbyt kosztowna.

Gierszal i Jaroniec wykorzystali tzw. proces repliki filmowej do syntezy węgla odwzorowanych na koloidach i dzięki temu spreparowali węgle o maksymalnie dużej objętości porów (ok. 6 cm³/g w przypadku koloidów krzemionkowych w wymiarach 24 nm) i wąskiej bimodalnej funkcji rozkładu objętości porów [22]. Proces odwzorowania polegał na utworzeniu cienkiego filmu polimerowego na cząstkach koloidalnej matrycy krzemionkowej, którą następnie spolimeryzowano, a matrycę krzemionkową rozpuszczono, co schematycznie pokazano na rysunku 7.

Otrzymywanie materiału węglowego typu filmu (rys. 7) zostało przeprowadzone z wykorzystaniem koloidalnej krzemionki jako matrycy, którą odwirowano z handlowego roztworu zawierającego nanocząstki krzemionki o wymiarach ok. 24 nm. Syntezę takiego materiału węglowego o dużej objętości porów przeprowadzono w wyniku impregnacji 1 g krzemionki koloidalnej za pomocą 40 mg bezwodnego 98% kwasu szczawiowego (stosowanego jako katalizator), a następnie poprzez wprowadzenie 0,21 g 98% rezorcynolu i 99% aldehydu krotonowego (2-butenal) (w stosunku molowym 1:1,2) do wnętrza porów matrycy. Później kompozyt poddano termicznemu działaniu w temperaturze 333 K przez 0,5 h, w temperaturze 393 K przez ok. 10 h (inicjując w ten sposób polimeryzację – kolor próbki zmienił się na żółtopomarańczowy) i ostatecznie wygrzewając w temperaturze 473 K w ciągu 5 h. Wówczas przebiegła polimeryzacja żywicy fenolowej, a próbka zmieniła kolor na brązowy. Na koniec próbkę przeniesiono do rury kwarcowej pieca elektrycznego i poddano procesowi karbonizacji w atmosferze azotu w temperaturze 1173 K w ciągu 2 h z szybkością ogrzewania 2 K/min.



Rys. 7. Ilustracja syntezy węgla o maksymalnie dużej objętości jednorodnych mezoporów (po modyfikacji z pracy [23])



Rys. 8. Izoterma adsorpcji azotu w temperaturze 77 K i odpowiadająca jej funkcja rozkładu objętości porów (FROP) mezoporowatego węgla zsyntezowanego za pomocą matrycy z koloidalnej krzemionki o wymiarach cząstek ok. 24 nm (po modyfikacji z pracy [22])

Na rysunku 8 przedstawiono izotermę adsorpcji azotu na mezoporowatym węglu otrzymanym z koloidalnej krzemionki o wymiarach nanocząstek około 24 nm. Izoterma ta ilustruje maksymalnie dużą adsorpcję cząsteczek azotu (ok. 4000 cm³STP/g), która odpowiada całkowitej objętości porów ok. 6 cm³/g, tj. 93% porowatości. Otrzymany węgiel charakteryzował się bardzo dużą powierzchnią właściwą (ok. 1800 m²/g) i stosunkowo małą mikroporowatością (0,14 cm³/g). Ta ostatnia jest zobrazowana bardzo małym pikiem funkcji rozkładu objętości porów przedstawionej na rysunku 8. Najważniejszą cechą funkcji rozkładu (rys. 8) jest dowód na obecność dwóch rodzajów mezoporów o pikach położonych w okolicach 8,5 nm i 24,8 nm. Duże mezopory sferyczne odzwierciedlają zarówno wymiar, jak i kształt pojedynczych koloidów o wymiarach 24 nm, podczas gdy małe pory o wymiarach zbliżonych do 8,5 nm reprezentują przestrzenie pomiędzy koloidami, które powstają w czasie tworzenia filmu polimerowego. Tak więc procedura pokazana na rysunku 7 pozwala na otrzymanie węgla o ekstremalnie dużej objętości jednorodnych mezoporów, charakteryzujących się wąską funkcją rozkładu objętości porów, dlatego że tworzy się cienki film węglowy na ściankach porów koloidalnej matrycy krzemionkowej. Objętość porów i wymiar porów w węglowej replice typu filmu może być kontrolowany poprzez wytworzenie filmu o odpowiedniej grubości oraz w wyniku wybrania cząstek koloidalnej krzemionki o odpowiednich wymiarach [68,74].

Ostatnio dość interesujący sposób otrzymywania mezomakroporowatego materiału węglowego zaproponowali Xu i wsp. [75], nieco podobny do metody zaproponowanej przez Jarońca i wsp. [23]. Polega ona na impregnacji monolitu składającego się ze żelu krzemionkowego mieszaniną styrenu i diwinylobenzenu w obecności dodekanolu inicjującego kopolimeryzację i tworzącego pory. Po przeprowadzeniu procesu polimeryzacji, karbonizacji i usuwania krzemionki uzyskuje się materiał z dwoma rodzajami porów. Pierwotne pory (makropory) są wynikiem rozpuszczenia krzemionkowego żelu, a wtórne (mezopory) wynikiem separacji faz w procesie polimeryzacji. Tak więc ostatecznie otrzymano materiał mezo-makroporowaty.

Podsumowanie

Olbryzmie zainteresowanie uporządkowanymi nanoporowatymi węglami rozpoczęły dwie prace, w których wykorzystano stałe matryce do syntezy węgla makroporowatych (Zakhidov i wsp. [66]) i mezoporowatych (Ryoo i wsp. [10]). Otrzymywanie uporządkowanych mezoporowatych węgla poprzez odwzorowanie stałych matryc, a w szczególności tych węgla, które są wiernymi replikami stałych wzorców, jest istotnym osiągnięciem w dziedzinie syntezy materiałów nanoporowatych [35]. Przez odpowiedni dobór stałych matryc, spośród licznych uporządkowanych mezoporowatych krzemionek, zeolitów, koloidalnych krzemionkowych kryształów i odpowiednich materiałów nieorganicznych, możliwe jest otrzymywanie uporządkowanych mezoporowatych węgla z jednorodnymi i uporządkowanymi porami. Uporządkowane mezoporowate krzemionki są szczególnie odpowiednie do projektowania i otrzymywania struktur węglowych, podczas gdy koloidalna krzemionka jako matryca nadaje się szczególnie do otrzymywania porowatych materiałów węglowych o wymiarach porów większych od 5+6 nm. Synteza z wykorzystaniem stałych matryc składa się z kilku etapów, takich jak otrzymywanie matrycy krzemionkowej, wypełnienie jej porów prekursorem węglowym, karbonizacji i usunięcia matrycy. Syntezy z wykorzystaniem stałych matryc są stosowane jako ważny sposób otrzymywania uporządkowanych mezoporowatych węgla o oczekiwanej strukturze i właściwościach adsorpcyjnych. Intensywne badania naukowe są obecnie skoncentrowane na uproszczeniu, optymalizacji i ulepszeniu syntez z wykorzystaniem takich matryc.

LITERATURA

1. J. CHOMA, M. JARONIEC: Characterization of nanoporous carbons by using adsorption isotherms. *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*, T.J. BANDOSZ [Ed.]. Elsevier, Amsterdam 2006, pp. 107–158.
2. M. JARONIEC, R. MADEY: *Physical Adsorption on Heterogeneous Solid Surfaces*. Elsevier, Amsterdam 1988.
3. W. RUDZIŃSKI, D.H. EVERETT: *Adsorption of Gases on Heterogeneous Solid Surfaces*. Academic Press, London 1991.
4. 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 Appl. Chem.*, 1985, Vol. 57, pp. 603–619.
5. S.J. GREGG, K.S.W. SING: *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Academic Press, London 1991.
6. J.F. BYRNE, H. MARSH: *Porosity in Carbon*. Edward Arnold, London 1995.
7. H. JANKOWSKA, A. ŚWIĄTKOWSKI, J. CHOMA: *Active Carbon*. Ellis Horwood Ltd., Chichester 1991.
8. M. KRUK, B. DUFOUR, E.B. CELER, T. KOWALEWSKI, M. JARONIEC, K. MATYJASZEWSKI: Synthesis of mesoporous carbons using ordered and disordered mesoporous silica templates and polyacrylonitrile as carbon precursor. *J. Phys. Chem. B*, 2005, Vol. 109, pp. 9216–9225.
9. S. ALVAREZ, A.B. FUERTES: Graphitic mesoporous carbons synthesized through mesostructured silica templates. *Carbon*, 2004, Vol. 42, pp. 437–447.
10. R. RYOO, S.H. JOO, S. JUN: Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation. *J. Phys. Chem. B*, 1999, Vol. 103, pp. 7743–7747.

11. J. LEE, S. HAN, T. HYEON: Synthesis of new nanoporous carbon materials using nanostructured silica materials as templates. *J. Mater. Chem.*, 2004, Vol. 14, pp. 478–486.
12. J. CHOMA, M. KLOSKE, A. ZAWIŚLAK, M. JARONIEC: Synteza i właściwości mezoporowatych węgla otrzymanych z żywicy fenolowych w obecności polimerów blokowych. *Ochrona Środowiska*, vol. 29, 2007, nr 1, ss. 3–9.
13. J. LEE, J. KIM, T. HYEON: Recent progress in the synthesis of porous carbon materials. *Advanced Materials*, 2006, Vol. 18, pp. 2073–2094.
14. B. SAKINTUNA, Y. YURUM: Templating porous carbons: A review article. *Ind. Engin. Chem. Res.*, 2005, Vol. 44, pp. 2893–2902.
15. S. POLORZ, B. SMARSLY: Nanoporous materials. *J. Nanoscience Nanotechn.*, 2002, Vol. 2, pp. 581–612.
16. S. SCHÜTH: Non-siliceous mesostructured and mesoporous materials. *Chem. Mater.*, 2001, Vol. 13, pp. 3169–3183.
17. S. HAN, T. HYEON: Novel silica-sol mediated synthesis of high surface area porous carbons. *Carbon*, 1999, Vol. 37, pp. 1645–1647.
18. S. HAN, T. HYEON: Simple silica-particle template synthesis of mesoporous carbons. *Chem. Commun.*, 1999, pp. 1955–1956.
19. S. HAN, K. SOHN, T. HYEON: Fabrication of new nanoporous carbons through silica templates and their application to the adsorption of bulk dyes. *Chemistry of Materials*, 2000, Vol. 12, pp. 3337–3341.
20. J.-S. YU, S.B. YOON, G.S. CHAI: Ordered uniform porous carbon by carbonization of sugars. *Carbon*, 2001, Vol. 39, pp. 1442–1446.
21. Z. LI, M. JARONIEC: Colloidal imprinting: A novel approach to the synthesis of mesoporous carbons. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, Vol. 123, pp. 9208–9209.
22. K.P. GIERSZAL, M. JARONIEC: Carbons with extremely large volume of uniform mesopores synthesized by carbonization of phenolic resin film formed on colloidal silica template. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, Vol. 128, pp. 10026–10027.
23. M. JARONIEC, J. CHOMA, J. GÓRKA, A. ZAWIŚLAK: Colloidal templating synthesis of carbonaceous monoliths assuring formation of uniform spherical mesopores and incorporation of inorganic nanoparticles. *Chemistry of Materials*, 2008, 20 (3), pp. 1069–1075.
24. H. TAMON, H. ISHIZAKA, T. YAMAMOTO, T. SUZUKI: Preparation of mesoporous carbon by freeze drying. *Carbon*, 1999, Vol. 37, pp. 2049–2055.
25. J. CHOMA, M. JARONIEC: Synteza i właściwości adsorpcyjne mezoporowatych węgla otrzymanych z żywicy fenolowych w obecności twardych i miękkich matryc. 50 Jubileuszowy Zjazd PTChem oraz SITPChem, Toruń 2007, Abstract Book S5-SL-1, p. 160.
26. 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. *Chem. Mater.*, 2006, Vol. 18, pp. 4447–4465.
27. J. CHOMA, M. KLOSKE, M. JARONIEC: Recent developments in synthesis and characterization of nanoporous carbons. *Carbon materials: Theory and Practice*, A.P. TERZYK, P.A. GAUDEN, P. KOWALCZYK [Eds.], Research Signpost, Kerala, India, 2007 (in print).
28. J.H. KNOX, B. KAUR, G.R. MILLWARD: Structure and performance of porous graphitic carbon in liquid chromatography. *J. Chromatogr.*, 1986, Vol. 352, pp. 3–25.
29. J.S. BECK, J.C. VARTULI, W.J. ROTH, M.E. LEONOWICZ, C.T. KRESGE, K.D. SCHMITT, C.T.-W. CHU, D.H. OLSON, E.W. SHEPARD, S.B. McCULLEN, J.B. HIGGINS, J.L. SHLENKER: A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystals templates. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, Vol. 114, pp. 10834–10843.
30. C.T. KRESGE, M.E. LEONOWICZ, W.J. ROTH, J.C. VARTULI, J.S. BECK: Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature*, 1992, Vol. 359, pp. 710–712.
31. A. MONNIER, F. SCHÜTH, Q. HUO, D. KUMAR, D. MARGOLESE, R.S. MAXWELL, G.D. STUCKY, M. KRISHNAMURTY, P. PETROFF, A. FIROUZI, M. JANICKE, B.F. CHMELKA: Cooperative formation of inorganic-organic interfaces in the synthesis of silicate mesostructures. *Science*, 1993, Vol. 261, pp. 1299–1303.
32. P.T. TANEV, T.J. PINNAVAIA: A neutral templating route to mesoporous molecular sieves. *Science*, 1995, Vol. 267, pp. 865–867.
33. D. ZHAO, Q. HUO, J. FENG, B.F. CHMELKA, G.D. STUCKY: Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, Vol. 120, pp. 6024–6036.
34. A. CARLSSON, M. KANEDA, Y. SAKAMOTO, O. TERASAKI, R. RYOO, S.H. JOO: The structure of MCM-48 determined by electron crystallography. *J. Electron Microsc.*, 1999, Vol. 48, pp. 795–798.
35. R. RYOO, S.H. JOO, M. KRUK, M. JARONIEC: Ordered mesoporous carbons. *Adv. Mater.*, 2001, Vol. 13, pp. 677–681.
36. J. LEE, S. YOON, S.M. OH, C.-H. SHIN, T. HYEON: Development of a new mesoporous carbon using a HMS aluminosilicate template. *Adv. Mater.*, 2000, Vol. 12, pp. 359–362.
37. S. JUN, S.H. JOO, R. RYOO, M. KRUK, M. JARONIEC, Z. LIU, T. OHSUNA, O. TERASAKI: Synthesis of new nanoporous carbon with hexagonally ordered mesostructure. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, Vol. 122, pp. 10712–10713.
38. D. ZHAO, J. FENG, Q. HUO, N. MELOSH, G.H. FREDRICKSON, B.F. CHMELKA, G.D. STUCKY: Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 Angstrom pores. *Science*, 1998, Vol. 279, pp. 548–552.
39. R. RYOO, C.H. KO, M. KRUK, V. ANTOCHSHUK, M. JARONIEC: Block-copolymer-templated ordered mesoporous silica: array of uniform mesopores or mesopore-micropore network? *J. Phys. Chem. B*, 2000, Vol. 104, pp. 11465–11471.
40. A.B. FUERTES, D.M. NEVSKAIA: Template synthesis of mesoporous carbons from mesostructured silica by vapor deposition polymerization. *J. Mater. Chem.*, 2003, Vol. 13, pp. 1843–1846.
41. M. KANEDA, T. TSUBAKIYAMA, A. CARLSSON, Y. SAKAMOTO, T. OHSUNA, O. TERASAKI, S.H. JOO, R. RYOO: Structural study of mesoporous MCM-48 and carbon networks synthesized in the space of MCM-48 by electron crystallography. *J. Phys. Chem. B*, 2002, Vol. 106, pp. 1256–1266.
42. S.H. JOO, S.J. CHOI, I. OH, J. KWAK, Z. LIU, O. TERASAKI, R. RYOO: Ordered nanoporous arrays of carbon supporting high dispersion of platinum nanoparticles. *Nature*, 2001, Vol. 412, pp. 169–172.
43. H. YANG, Q. SHI, X. LIU, S. XIE, D. JIANG, D. ZHANG, C. YU, B. TU, D. ZHAO: Synthesis of ordered mesoporous carbon monoliths with bicontinuous cubic pore structure of *1a3d* symmetry. *Chem. Commun.*, 2002, pp. 2842–2843.
44. R. RYOO, S.H. JOO, S. JUN, T. TSUBAKIYAMA, O. TERASAKI: Ordered mesoporous carbon molecular sieves by templating

- synthesis: the structural varieties. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2001, Vol. 135, pp. 1121–1128.
45. J. FAN, C. YU, F. GAO, J. LEI, B. TIAN, L. WANG, Q. LUO, B. TU, W. ZHOU, D. ZHAO: Cubic mesoporous silica with large controllable entrance sizes and advanced adsorption properties. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, Vol. 42, pp. 3146–3150.
 46. J. LEE, S. YOON, T. HYEON, S.M. OH, K.B. KIM: Synthesis of a new mesoporous carbon and its application to electrochemical double-layer capacitors. *Chem. Commun.*, 1999, pp. 2177–2178.
 47. A.-H. LU, W. SCHMIDT, B. SPLIETHOFF, F. SCHÜTH: Synthesis of ordered mesoporous carbon with bimodal pore system and high pore volume. *Adv. Mater.*, 2003, Vol. 15, pp. 1602–1606.
 48. S. CHE, E.A. GARCIA-BENNEY, X. LIU, R.P. HODKINS, P.A. WRIGHT, D. ZHAO, O. TERASAKI, T. TATSUMI: Synthesis of large-pore *1a3d* mesoporous silica and its tubelike carbon replica. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, Vol. 42, pp. 3930–3934.
 49. S.B. YOON, J.Y. KIM, J.-S. YU: Synthesis of highly ordered nanoporous carbon molecular sieves from silylated MCM-48 using divinylbenzene as precursor. *Chem. Commun.*, 2001, pp. 559–560.
 50. S.B. YOON, J.Y. KIM, J.-S. YU: A direct template synthesis of nanoporous carbons with high mechanical stability using as-synthesized MCM-48 hosts. *Chem. Commun.*, 2002, pp. 1536–1537.
 51. I. MORIGUCHI, Y. KOGA, R. MATSUKURA, Y. TERAOKA, M. KODAMA: Novel synthesis of polymer and carbonaceous nanomaterials via a micelle/silicate nanostructured precursor. *Chem. Commun.*, 2002, pp. 1844–1845.
 52. A. LU, A. KIEFER, W. SCHMIDT, F. SCHÜTH: Synthesis of polyacrylonitrile-based ordered mesoporous carbon with tunable pore structures. *Chem. Mater.*, 2004, Vol. 16, pp. 100–103.
 53. A.-H. LU, W. SCHMIDT, N. MATOUSSEVITCH, H. BONNEMANN, B. SPIETHOFF, B. TESCHE, E. BILL, W. KIEFER, F. SCHÜTH: Nanoengineering of a magnetically separable hydrogenation catalyst. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, Vol. 43, pp. 4403–4406.
 54. A.B. FUERTES, S. ALVAREZ: Graphitic mesoporous carbons synthesized through mesostructured silica templates. *Carbon*, 2004, Vol. 42, pp. 3049–3055.
 55. T.-W. KIM, I.-S. PARK, R. RYOO: A synthetic route to ordered mesoporous carbon with graphitic pore walls. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, Vol. 42, pp. 4375–4379.
 56. C.H. KIM, D.-K. LEE, T.J. PINAVAIA: Graphitic mesostructured carbon prepared from aromatic precursors. *Langmuir*, 2004, Vol. 20, pp. 5157–5159.
 57. C. VIX-GUTERL, S. BOULARD, J. PARMENTIER, J. WERCKMANN, J. PATARIN: Formation of ordered mesoporous carbon material from a silica template by a one-step chemical vapour infiltration process. *Chem. Lett.*, 2002, pp. 1062–1064.
 58. W.-H. ZHANG, C. LIANG, H. SUN, Z. SHEN, Y. GUAN, P. YING, C. LI: Synthesis of ordered mesoporous carbons composed of nanotubes via catalytic chemical vapor deposition. *Adv. Mater.*, 2002, Vol. 14, pp. 1776–1778.
 59. Y.D. XIA, R. MOKAYA: Ordered mesoporous carbon hollow spheres nanocast using mesoporous silica via chemical vapor deposition. *Adv. Mater.*, 2004, Vol. 16, pp. 886–891.
 60. Y.D. XIA, R. MOKAYA: Synthesis of ordered mesoporous carbon and nitrogen-doped carbon materials with graphitic pore walls via a simple chemical vapor deposition method. *Adv. Mater.*, 2004, Vol. 16, pp. 1553–1558.
 61. Y. DENG, T. YU, Y. WAN, Y. SHI, Y. MENG, D. GU, L. ZHANG, Y. HUANG, C. LIU, X. WU, D. ZHAO: Ordered mesoporous silicas and carbons with large accessible pores templated from amphiphilic diblock copolymer poly(ethylene oxide)-*b*-polystyrene. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, Vol. 129, pp. 1690–1697.
 62. F. KLEITZ, H. CHOI, R. RYOO: Cubic *1a3d* large mesoporous silica: synthesis and replication to platinum nanowires, carbon nanorods and carbon nanotubes. *Chem. Commun.*, 2003, pp. 2136–2137.
 63. R. LIU, Y. SHI, Y. WAN, Y. MENG, F. ZHANG, D. GU, Z. CHEN, B. TU, D. ZHAO: Triconstituent co-assembly to ordered mesostructured polymer-silica and carbon-silica nanocomposites and large pore mesoporous carbons with high surface areas. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, Vol. 128, pp. 11652–11662.
 64. J. LEE, K. SOHN, T. HYEON: Fabrication of novel mesocellular carbon foams with uniform ultralarge mesopores. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, Vol. 123, pp. 5146–5147.
 65. S. HAN, S. KIM, W. CHOI, H. PARK, J. YOON, T. HYEON: New nanoporous carbon materials with high adsorption capacity and rapid adsorption kinetics for removing humic acids. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2003, Vol. 58, pp. 131–135.
 66. A.A. ZAKHIDOV, R.H. BAUGHAMAN, Z. IQBAL, C. CUI, I. KHAYRULLIN, S.O. DANTAS, J. MARTI, V.G. RALCHENKO: Carbon structures with three-dimensional periodicity at optical wavelengths. *Science*, 1998, Vol. 282, pp. 897–901.
 67. S.A. JOHNSON, P.J. OLIVIER, T.E. MALLOUK: Ordered mesoporous polymers of tunable pore size from colloidal silica templates. *Science*, 1999, Vol. 283, pp. 963–965.
 68. K.P. GIERSZAL, M. JARONIEC: Large pore volume carbons with uniform mesopores and macropores: synthesis, characterization and relation between adsorption parameters of silica templates and their reverse carbon replicas. *J. Phys. Chem. C*, 2007, Vol. 111, pp. 9742–9748.
 69. Z. LI, M. JARONIEC: Synthesis and adsorption properties of colloid imprinted carbons with surface and volume mesoporosity. *Chem. Mater.*, 2003, Vol. 15, pp. 1327–1333.
 70. Z. LI, M. JARONIEC, Y.J. LEE, L.R. RADOMIC: High surface area graphitized carbon with uniform mesopores synthesized by a colloidal imprinting method. *Chem. Commun.*, 2002, pp. 1346–1347.
 71. Z. LI, M. JARONIEC: Mesoporous carbons synthesized by imprinting ordered and disordered porous structures of silica particles in mesophase pitch. *J. Phys. Chem. B*, 2004, Vol. 108, pp. 824–826.
 72. C. VIX-GUTERL, S. SAADALLAH, L. VIDAL, M. REDA, J. PARMENTIER, J. PATARIN: Template synthesis of a new type of ordered carbon structure from pitch. *J. Mater. Chem.*, 2003, Vol. 13, pp. 2535–2539.
 73. K.P. GIERSZAL, M. JARONIEC: Novel pitch-based carbons with bimodal distribution of uniform mesopores. *Chem. Commun.*, 2004, pp. 2576–2577.
 74. J. CHOMA, M. JARONIEC, M. KLOSKE: Zastosowanie uporządkowanych nanomateriałów krzemionkowych i węglowych w inżynierii środowiska. *Ochrona Środowiska*, 2007, vol. 29, nr 3, ss. 3–12.
 75. L.-Y. XU, Z.-G. SHI, Y.-Q. FENG: Preparation of carbon monolith with bimodal perfusion pores. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2008, DOI: 10.1016/j.micromeso.2008.03.04 (in print).
 76. J. CHOMA, J. GÓRKA, M. JARONIEC: Mesoporous carbons synthesized by soft-templating method: Determination of pore size distribution from argon and nitrogen adsorption isotherms. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2008, Vol. 112, pp. 573–579.
 77. J. CHOMA, M. JARONIEC, J. KLINIK, A. ZAWIŚLAK: Adsorpcja par benzenu na mezoporowatym węglu otrzymanym w wyniku karbonizacji żywicy fenolowej w obecności polimeru blokowego. *Karbo*, 2007, T. 52, ss. 7–10.

Choma, J., Jaroniec, M., Kloske, M., Zawiślak, A. **Mesoporous Carbon Materials: Silica-templating Synthesis and Characterization of Adsorption Properties.** *Ochrona Środowiska* 2008, Vol. 30, No. 2, pp. 3–15.

Abstract: This work presents a critical survey of accomplishments in the research on the synthesis and characterization of mesoporous carbon materials, especially ordered mesoporous carbons. An account is given of the major methods for the synthesis of ordered mesoporous carbons, using ordered mesoporous silicas, colloidal silica and colloidal silica crystals. Special attention was devoted to the method involving monoliths obtained from colloidal silica as templates, which after impregnation with oxalic acid (catalyst) were filled with phenol

derivatives and formaldehyde; the latter were carbonized after polymerization. This method produced carbon materials with uniform mesopores, as well as carbons with nanoparticles such as silver, and after KOH activation, also carbons with micro- and mesopores. The aforementioned carbonaceous materials have interesting adsorption and structural properties (a relatively large surface area, uniform and often ordered mesopores, a large pore volume), which make them attractive for applications in adsorption, catalysis and energy storage, as well as for conversion-related uses.

Keywords: Ordered carbonaceous materials, mesoporous silicas, silica-templating, nanoparticles, sorption properties, environmental engineering.