

Jerzy Choma, Mietek Jaroniec, Aleksandra Zawiślak, Joanna Górka

Synteza i właściwości adsorpcyjne koloidalnie odwzorowanych nanoporowatych węgla otrzymanych z kopolimeru chlorku winylidenu i chlorku winylu (Saranu)

Nanoporowate materiały, takie jak węgle aktywne, zeolity, żele krzemionkowe i tlenki metali, odgrywają niezwykle ważną rolę w badaniach naukowych, przemyśle i inżynierii środowiska, w tym w procesach adsorpcji, katalizy, rozdzielania i oczyszczania. W ostatnich latach podejmowane są liczne próby otrzymywania nanomateriałów charakteryzujących się ściśle określonymi właściwościami powierzchniowymi i strukturalnymi [1–8]. Szczególnie dużą uwagę poświęca się nanoporowatym węglom, ponieważ mają wyjątkowo dobre właściwości adsorpcyjne i katalityczne [9–13]. Zasadniczo mezoporowate uporządkowane węgle (ordered mesoporous carbons – OMCs) mogą być otrzymywane metodą tzw. twardego odwzorowania z wykorzystaniem porowatych matryc krzemionkowych, w szczególności uporządkowanych mezoporowatych krzemionek (ordered mesoporous silicas – OMSs), takich jak np. MCM-48 czy SBA-15. Zgodnie z tą metodą, mezoporowaty uporządkowany węgiel może być otrzymany w wyniku wypełnienia odpowiednim prekursorem węglowym porów uporządkowanej mezoporowatej krzemionki o strukturze 3D, co prowadzi do otrzymania kompozytu prekursor węglowy–krzemionka. Dalej w procesie karbonizacji uzyskuje się kompozyt węglowo-krzemionkowy. Końcowy proces rozpuszczania krzemionkowej matrycy prowadzi do otrzymania trwałej i strukturalnie stabilnej odwrotnej repliki węglowej – mezoporowatego uporządkowanego węgla. Węgle otrzymane tą metodą zawierają bardzo dobrze uporządkowane mezopory o wymiarach nieprzekraczających 6 nm [14–16].

Pewne ograniczenia w wykorzystaniu uporządkowanych mezoporowatych krzemionek, jako matryc do otrzymywania mezoporowatych uporządkowanych węgla, wynikają z trudności w syntezie odwrotnych replik węglowych o wymiarach mezoporów większych od 6 nm. Spowodowane jest to tym, że typowe uporządkowane mezoporowate krzemionki zawierają pory o grubości ścianek

1–6 nm i tej wielkości pory powstają w mezoporowatych uporządkowanych węglach. Dlatego też w celu otrzymania większych porów należy stosować różnorodne tzw. twarde matryce, jak np. koloidalne krzemionki o różnych wymiarach cząstek [17–19].

Mieszając koloidalnie zdyspergowane nanocząstki krzemionkowe z cząstkami prekursora węglowego o mikrometrycznych wymiarach, a następnie susząc, karbonizując i rozpuszczając krzemionkę, otrzymuje się materiały węglowe z jednorodnymi sferycznymi mezoporami o wymiarach odpowiadających wymiarom użytej krzemionki koloidalnej. Pomimo nieuporządkowanej natury tych węgla ich pory i grubość ścianek porów są znacznie większe od porów materiałów węglowych, które są syntezowane metodą odwzorowania uporządkowanych krzemionek otrzymanych za pomocą surfaktantów lub kopolimerów blokowych. Inną ważną cechą węgla otrzymanych metodą koloidalnego odwzorowania jest duża dostępność mezoporów, będąca skutkiem powiązań między nimi. Istotną cechą tych materiałów jest również łatwość formowania określonego kształtu i wymiaru porów w wyniku wykorzystania odpowiednich koloidalnych krzemionek jako matryc.

W metodzie, w której wykorzystuje się mezofazową smołę węglową jako prekursor węglowy do otrzymywania mezoporowatych materiałów możliwe jest wyeliminowanie rozpuszczalników, a przez to znaczne uproszczenie metody [18,20–22]. Wygrzewanie mieszaniny nanocząstek koloidalnej krzemionki i mikrocząstek smoły węglowej powyżej temperatury mięknięcia smoły ułatwia wnikanie cząstek koloidalnej krzemionki do wnętrza lepkich cząstek smoły. Proces koloidalnego odwzorowania wymaga wewnętrznej penetracji cząstek mezofazy węglowej przez nanocząstki koloidalnej krzemionki, w przeciwieństwie do procesu, w którym np. sprasowane koloidalne cząstki są stałą porowatą matrycą. Do wnętrza porów tej matrycy, np. w postaci monolitu, wprowadzany jest prekursor węglowy (z fazy ciekłej lub gazowej). W procesie koloidalnego odwzorowania odpowiednie warunki syntezy umożliwiają kontrolowanie ilości koloidalnej krzemionki penetrującej mikrocząstki smoły węglowej, co w konsekwencji pozwala uzyskać materiał z mezoporami tylko na powierzchni mikrocząstek lub w całej ich objętości. Po procesie kontrolowanej karbonizacji i następnie wytrawieniu krzemionkowej matrycy otrzymano mezoporowate węgle o ściśle określonej objętości i wymiarach porów z mało rozwiniętą mikroporowatością [18].

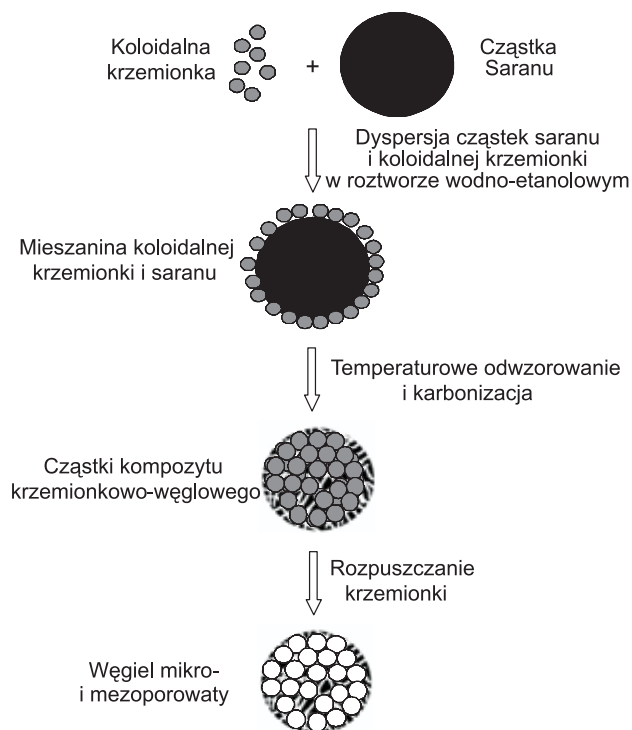
Rozszerzenie metody koloidalnego odwzorowania do otrzymywania mezoporowatych węgla z innych prekursorów

Prof. dr hab. inż. J. Choma: Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii, Instytut Chemii, ul. S. Kaliskiego 2, 00–908 Warszawa; Uniwersytet Humanistyczno-Przyrodniczy Jana Kochanowskiego, Wydział Matematyczno-Przyrodniczy, Instytut Chemii, ul. Świętokrzyska 15, 25–406 Kielce, jchoma@wat.edu.pl

Mgr inż. A. Zawiślak: Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii, Instytut Chemii, ul. S. Kaliskiego 2, 00–908 Warszawa, azawislak@wat.edu.pl

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

węglowych, zapewniających także uzyskanie rozwiniętej mikroporowatości, zaproponowano po raz pierwszy w pracy [23], a rozwinięto w niniejszym artykule. Wykorzystując kopolimer chlorku winylidenu i chlorku winylu (Saran) oraz koloidalną krzemionkę otrzymano węgle o porównywalnej objętości mikro- i mezoporów. Schematyczną ilustrację tego procesu przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Ilustracja metody koloidalnego odwzorowania w syntezie mikro-mezoporowatych węgli

Fig. 1. Method of colloidal templating for the synthesis of micro-mesoporous carbons

Stosując odpowiednią koloidalną krzemionkę można wpływać nie tylko na kształt, wymiar i grubość ścianek mezoporów, ale również rozwijać mikroporowatość poprzez zastosowanie odpowiedniego prekursora węglowego. Przeprowadzone badania wykazały, że zastosowanie koloidalnej krzemionki i prekursora węglowego w postaci saranu pozwala nie tylko na wytworzenie mezoporowatości, ale również i mikroporowatości w końcowym materiale węglowym.

Część doświadczalna

Synteza węgla mikro-mezoporowatego

Syntezę węgla mikro-mezoporowatego, polegającą na koloidalnym odwzorowaniu, przeprowadzono z wykorzystaniem mikrocząstek kopolimeru chlorku winylidenu i chlorku winylu (zwanego Saranem) oraz koloidalnych nanocząstek krzemionki o wymiarach ok. 24 nm. W typowej procedurze 2 g kopolimeru chlorku winylidenu i chlorku winylu (Sigma-Aldrich, Chemie, Niemcy; wymiar cząstek $240 \div 320 \mu\text{m}$) zdyspergowano w 40 cm^3 etanolu, energicznie mieszając w ciągu 30 min. Następnie powoli dodano 40 cm^3 koloidalnej krzemionki Ludox AS-40 (Sigma-Aldrich, Chemie, Niemcy; 40% wag. roztwór koloidalnej krzemionki o wymiarach cząstek ok. 24 nm), uzyskując mieszaninę o składzie $\text{SiO}_2\text{:Saran}=10\text{:}1$. W dalszym ciągu reagenty mieszano w temp. 55°C powodując stopniowe odparowanie rozpuszczalnika. Otrzymany gęsty żel przeniesiono

do kwarcowej łożeczki i umieszczono w rurze pieca, a następnie ogrzewano w temp. 250°C w ciągu 3 h w atmosferze przepływającego azotu. Następnie temperaturę zmniejszono do 190°C i w ciągu 14 h w atmosferze przepływającego powietrza prowadzono termiczne wygrzewanie, w czasie którego przebiegała penetracja matrycy saranowej przez nanocząstki koloidalnej krzemionki (cząstki koloidalnej krzemionki wypełniały matrycę polimerową). Po takiej termicznej stabilizacji, saranowo-krzemionkowy nanokompozyt poddano karbonizacji w atmosferze przepływającego azotu w temp. 850°C w ciągu 2 h. Szybkość ogrzewania materiału do tej temperatury wynosiła $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Nanocząstki koloidalnej krzemionki usunięto z nanokompozytu węglowo-krzemionkowego za pomocą wodnego roztworu kwasu fluorowodorowego (15% wag.) rozpuszczając je w ciągu 72 h w temp. ok. 20°C . Otrzymany węgiel przemity następnie butanolem i heksanem (Chempur, Polska) i suszono w temp. 80°C przez 12 h. Masa ostatecznego mikro-mezoporowatego materiału węglowego, oznaczonego symbolem CIC-Saran, wynosiła ok. 0,5 g.

Synteza węgla mikroporowatego

Syntezę węgla mikroporowatego przeprowadzono z wykorzystaniem mikrocząstek kopolimeru chlorku winylidenu i chlorku winylu (saranu). W typowej procedurze 2 g kopolimeru (Sigma-Aldrich, Chemie, Niemcy; wymiar cząstek $240 \div 320 \mu\text{m}$) wsypano do łożeczki kwarcowej i poddano procesowi karbonizacji w atmosferze przepływającego azotu w temp. 850°C w ciągu 2 h. Szybkość ogrzewania materiału do tej temperatury wynosiła $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Masa tak otrzymanego mikroporowatego materiału węglowego, oznaczonego symbolem Saran, wynosiła ok. 0,5 g.

Pomiary adsorpcyjne i obliczenia

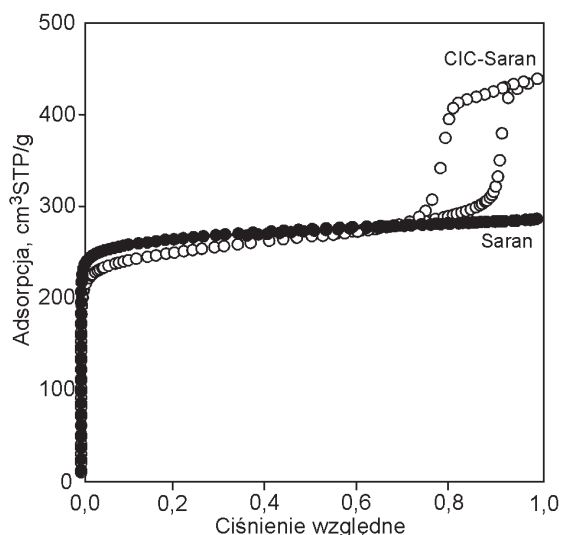
Izotermy adsorpcji azotu w temp. -196°C wyznaczono za pomocą objętościowego analizatora adsorpcyjnego ASAP 2010 firmy Micromeritics (Norcross, GA, USA) w szerokim przedziale ciśnień względnych od ok. 10^{-6} do 0,99, wykorzystując azot o czystości 99,998%. Przed pomiarami adsorpcyjnymi próbki węgla były odgazowane pod zmniejszonym ciśnieniem w temp. 200°C w ciągu 2 h. Powierzchnię właściwą badanych materiałów obliczono za pomocą standardowej metody Brunauera-Emmetta-Tellera (BET) [24] wykorzystując dane adsorpcyjne z przedziału od 0,05 do 0,20, przyjmując powierzchnię siadania cząsteczki azotu równą $0,162 \text{ nm}^2$. Całkowitą objętość porów (V_c) wyznaczano z danych adsorpcyjnych odpowiadających ciśnieniu względnemu równemu 0,99. Próbkę węgla analizowano za pomocą metody α_s [24,25], gdzie α_s jest standardową adsorpcją względną, zdefiniowaną jako stosunek wartości adsorpcji przy danym ciśnieniu względnym do wartości adsorpcji przy ciśnieniu względnym równym 0,4 w przypadku adsorbentu odniesienia. Wykresy α_s dotyczące badanych materiałów uzyskano wykorzystując dane adsorpcji azotu na niegraftyzowanej sadzy Cabot BP280 (Cabot Co., Special Blacks Division, Billerica, MA, USA) wyznaczone przez Kruka i wsp. [26]. Wykresy α_s skonstruowano przedstawiając zależność adsorpcji na badanym materiale porowatym w funkcji adsorpcji względnej na sadzy Cabot BP280, będącej materiałem odniesienia.

Funkcje rozkładu objętości porów obliczono na podstawie adsorpcyjnej gałęzi pętli histerezy na izotermach adsorpcji, wykorzystując metodę Barretta-Joynera-Halendy (BJH) [27]. Metoda BJH jest oparta na równaniu Kelvina, za pomocą

którego wiąże się ciśnienie kapilarnej kondensacji z wymiarem porów, w których ta kondensacja przebiega. W metodzie tej do obliczeń wykorzystano statystyczną grubość filmu adsorpcyjnego na sadzy Cabot BP280 [26], którą otrzymano aproksymując izotermę adsorpcji na sadzy w przedziale adsorpcji wielowarstwowej do krzywej t uzyskanej w przypadku materiałów krzemionkowych MCM-41 [28].

Dyskusja wyników

Izotermy adsorpcji azotu wyznaczone w temp. -196°C pokazano na rysunku 2. Zgodnie z klasyfikacją IUPAC [29], izotermę adsorpcji azotu na materiale węglowym oznaczonym jako Saran zalicza się do I typu, charakteryzującego materiał mikroporowaty o bardzo małych porach, natomiast izotermę adsorpcji azotu na materiale mikro-mezoporowatym oznaczonym symbolem CIC-Saran zalicza się do IV typu z rozwiniętą mikroporowatością i znacznym skokiem kondensacji kapilarnej odzwierciedlającym obecność jednorodnych mezoporów.

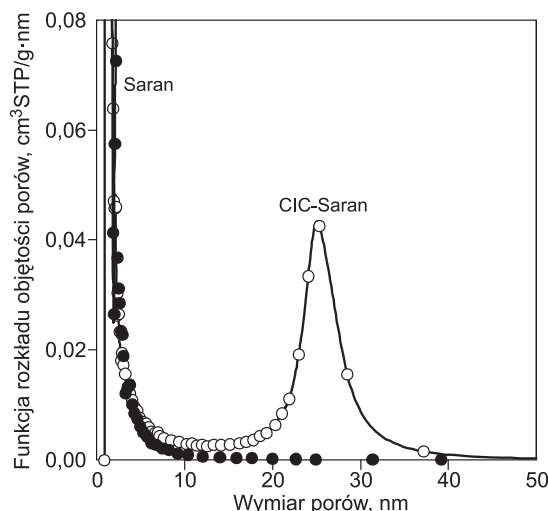


Rys. 2. Izotermy adsorpcji i desorpcji azotu w temperaturze -196°C na mikro-mezoporowatym węglu CIC-Saran i mikroporowatym węglu Saran

Fig. 2. Isotherms of nitrogen adsorption and desorption at -196°C on micro-mesoporous carbon (CIC-Saran) and microporous carbon (Saran)

Parametry strukturalne obliczone na podstawie izoterm adsorpcji przedstawiono w tabeli 1. Badane materiały węglowe mają dużą powierzchnię właściwą BET (CIC-Saran – $848\text{ m}^2/\text{g}$, Saran – $1007\text{ m}^2/\text{g}$). Stosunkowo duża adsorpcja przy względnie małych ciśnieniach względnych (rys. 2) wskazuje na istotnie rozwiniętą mikroporowatość w obu badanych materiałach. Objętość zaadsorbowanego gazowego azotu sięgała $250\text{ cm}^3\text{STP/g}$. Ponadto prawie płaski przebieg izoterm, szczególnie w przypadku materiału Saran, w przedziale ciśnień względnych od ok. 0,2 do ok. 0,9 nm, oraz skok na izotermie w przypadku materiału CIC-Saran, wskazuje na obecność jedynie dwóch typów dobrze rozwiniętej porowatości, tj. małych mikroporów (Saran i CIC-Saran) oraz stosunkowo dużych mezoporów (CIC-Saran). Godny uwagi jest także fakt, że obie próbki materiałów charakteryzowały się bardzo małą powierzchnią zewnętrzną ($3,4\text{ m}^2/\text{g}$ i $1,5\text{ m}^2/\text{g}$), co wskazuje na pomijalnie mały udział tej części porowatości. Całkowita objętość porów (V_c), wyznaczona na podstawie pojedynczego punktu adsorpcji przy ciśnieniu względnym $p/p_0=0,99$, wynosiła odpowiednio $0,67\text{ cm}^3/\text{g}$ (CIC-Saran) i $0,44\text{ cm}^3/\text{g}$ (Saran).

Krzywe funkcji rozkładu objętości porów (rys. 3) zostały obliczone na podstawie gałęzi adsorpcyjnych izoterm azotu za pomocą ulepszonej metody BJH [28,30], z wykorzystaniem statystycznej grubości filmu adsorpcyjnego (krzywa t) na powierzchni sadzy węglowej Cabot BP280 [26].



Rys. 3. Funkcje rozkładu objętości porów w mikro-mezoporowatym węglu CIC-Saran i mikroporowatym węglu Saran

Fig. 3. Pore volume distribution functions for micro-mesoporous carbon (CIC-Saran) and microporous carbon (Saran)

Każda z obu krzywych rozkładu zawierała bardzo wąski i wysoki pik odpowiadający mikroporom, a krzywa odpowiadająca materiałowi CIC-Saran – szerszy pik będący atrybutem mezoporów. Materiał Saran był natomiast kompletnie pozbawiony mezoporowatości (funkcja rozkładu objętości jego porów była całkowicie płaska w obszarze mezoporowatości). Pory w obszarze mikroporowatości miały wymiary odpowiadające maksimum funkcji rozkładu, tj. ok. 1,0 nm. Utworzenie struktury mikroporowatej było wynikiem termicznego rozkładu kopolimeru chlorku winylidenu i chlorku winylu (saranu), o czym świadczył proces otrzymania materiału węglowego oznaczonego jako Saran. Gazowe produkty wydzielające się w trakcie wysokotemperaturowego ogrzewania polimeru wydrążyły wąskie kanały (mikropory) wydostając się z półpłynnej masy mikrocząsteczek polimeru. Pik mezoporów materiału CIC-Saran, z maksimum ok. 25 nm, prawie dokładnie odpowiadał wymiarom nanocząstek krzemionki koloidalnej użytej w procesie koloidalnego odwzorowania w mikrocząstkach polimeru w celu otrzymania mezostruktury. Wartości objętości mikroporów (V_{mi}^{BJH}) i mezoporów (V_{me}^{BJH}) otrzymane w wyniku całkowania funkcji rozkładu objętości porów przedstawiono w tabeli 1. W wypadku materiału CIC-Saran udział obu rodzajów porowatości stanowił po 50% całkowitej objętości porów, natomiast w wypadku materiału Saran mikroporowatość stanowiła blisko 98% całkowitej porowatości. Obserwacje te potwierdzono za pomocą wykresów α_s przedstawionych na rysunku 4. Wykresy te przedstawiają zależność adsorpcji na powierzchni badanego materiału porowatego w funkcji standardowej zredukowanej adsorpcji α_s na adsorbencie nieporowatym. Wartości α_s określano na podstawie adsorpcyjnych danych azotu zmierzonych na niegrafityzowanej sadzy Cabot BP280 [26]. Jak można zauważyć z przebiegu tych wykresów, materiał CIC-Saran zawierał zarówno mikro- jak i mezopory, natomiast materiał Saran jedynie mikropory. Objętość mikroporów ($V_{mi}^{\alpha_s}$) węgla CIC-Saran,

Tabela 1. Parametry struktury porowatej mikro-mezoporowatego węgla CIC-Saran oraz mikroporowatego węgla Saran
Table 1. Parameters of porous structure of micro-mesoporous carbon (CIC-Saran) and microporous carbon (Saran)

Adsorbent	S_{BET} m ² /g	V_c cm ³ /g	$V_{\text{mi}}^{\alpha_s}$ cm ³ /g	$V_{\text{me}}^{\alpha_s}$ cm ³ /g	$S_z^{\alpha_s}$ m ² /g	$V_{\text{mi}}^{\text{BJH}}$ cm ³ /g	$V_{\text{me}}^{\text{BJH}}$ cm ³ /g	$w_{\text{mi}}^{\text{BJH}}$ nm	$w_{\text{me}}^{\text{BJH}}$ nm
CIC-Saran	848	0,67	0,33	0,33	3,4	0,32	0,32	1,15	25,3
Saran	1007	0,44	0,44	0	1,5	0,43	0	1,00	–

S_{BET} – powierzchnia właściwa materiału węglowego wyznaczona metodą BET

V_c – całkowita objętość porów materiału przy $p/p_0=0,99$

$V_{\text{mi}}^{\alpha_s}$ – objętość mikroporów materiału wyznaczona metodą α_s

$V_{\text{me}}^{\alpha_s}$ – objętość mezoporów materiału wyznaczona metodą α_s

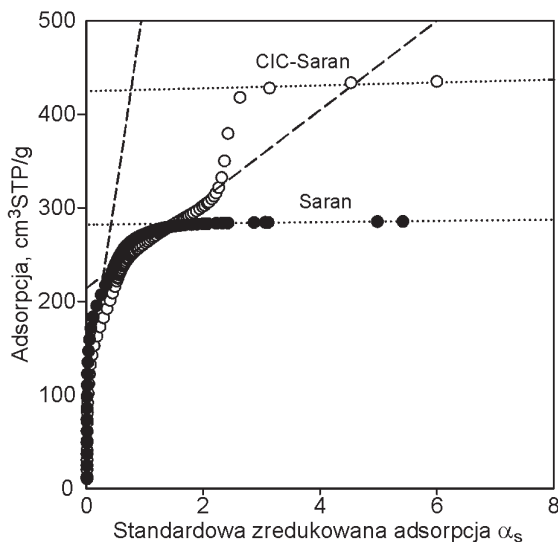
$S_z^{\alpha_s}$ – powierzchnia zewnętrzna materiału wyznaczona metodą α_s

$V_{\text{mi}}^{\text{BJH}}$ – objętość mikroporów materiału wyznaczona z funkcji rozkładu objętości porów metodą BJH

$V_{\text{me}}^{\text{BJH}}$ – objętość mezoporów materiału wyznaczona z funkcji rozkładu objętości porów metodą BJH

$w_{\text{mi}}^{\text{BJH}}$ – wymiar mikroporów przy maksimum funkcji rozkładu ich objętości wyznaczonej metodą BJH

$w_{\text{me}}^{\text{BJH}}$ – wymiar mezoporów przy maksimum funkcji rozkładu ich objętości wyznaczonej metodą BJH



Rys. 4. Wykresy α_s dotyczące mikro-mezoporowatego węgla CIC-Saran i mikroporowatego węgla Saran

Fig. 4. α_s -Plots for micro-mesoporous carbon (CIC-Saran) and microporous carbon (Saran)

obliczona w przedziale α_s od 0,8 do 1,2 (linia przerywana na rys. 4), wynosiła 0,33 cm³/g, natomiast węgla Saran, obliczona w przedziale α_s od 2,0 do 7,0 (linia kropkowana na rys. 4), wynosiła 0,44 cm³/g. W wypadku węgla CIC-Saran wykres α_s w przedziale od 3 do 8 (linia kropkowana na rys. 4) pozwolił na wyznaczenie sumarycznej objętości mikro- i mezoporów. Wartość ta wynosiła 0,66 cm³/g i pozwoliła na wyznaczenie objętości mezoporów ($V_{\text{me}}^{\alpha_s}$), która wynosiła 0,33 cm³/g. Była więc dokładnie równa objętości mikroporów ($V_{\text{mi}}^{\alpha_s}$). Wartości objętości mikro- i mezoporów, wyznaczone za pomocą metody α_s , były bardzo zgodne z odpowiednimi wartościami wyznaczonymi poprzez scałkowanie funkcji rozkładu objętości porów, co potwierdza możliwość poprawnego wykorzystywania obu tych metod do charakterystyki struktury badanych materiałów porowatych.

Podsumowanie

Odwzorowanie nanocząstek krzemionki koloidalnej w znacznie większych mikrocząstkach kopolimeru poli(chloroku winylidenu i chloroku winylu) jest bardzo interesującą metodą otrzymywania mikro- i mezoporowatych materiałów węglowych. Mikroporowatość w obu otrzymanych materiałach węglowych powstała na skutek termicznego rozkładu polimerowego prekursora węglowego w temp. 850 °C, podczas gdy struktura mezoporowata

materiału CIC-Saran powstała po usunięciu krzemionki koloidalnej. Wyznaczone na podstawie funkcji rozkładu objętości porów wymiary mezoporów były zgodne z wymiarami nanocząstek krzemionkowych wykorzystanych do syntezy (ok. 24 nm).

Zastosowanie mikrocząstek saranu jako prekursora węglowego, w połączeniu z krzemionką koloidalną jako matrycą, umożliwiło otrzymywanie węgla o pożądanym wymiarach mezoporów a ponadto o dobrze rozwiniętej mikroporowatości. Dodatkowo należy podkreślić, że metoda ta jest odpowiednia do otrzymywania węgla o dużej powierzchni właściwej oraz dużej objętości mikro- i mezoporów. Zarówno wymiar mezoporów, jak i ich objętość mogą być kontrolowane poprzez zastosowanie mikrocząstek saranu i koloidów krzemionkowych o odpowiednich wymiarach i odpowiednim stosunku wagowym. Także syntezowa modyfikacja w ten sposób otrzymanych węgla, np. poprzez ich grafityzację lub powierzchniowe utlenianie, może znacząco poprawić możliwości ich zastosowania np. w katalizie, separacji lub procesach wytwarzania energii. Ponadto stosunkowo małe koszty i duża dostępność prekursora węglowego (kopolimeru chloroku winylidenu i chloroku winylu) oraz koloidalnej krzemionki sprawiają, że możliwe jest uruchomienie produkcji tego typu materiałów na dużą skalę.

LITERATURA

- J. CHOMA, M. JARONIEC, A. JEDYNAK: Uporządkowane, nanoporowate materiały węglowe: Otrzymywanie i charakterystyka. *Ochrona Środowiska* 2003, vol. 25, nr 4, ss. 13–18.
- J. CHOMA, M. JARONIEC, M. KLOSKE, A. ZAWIŚLAK: Mezoporowate materiały węglowe: Synteza z wykorzystaniem matrycy krzemionkowych i charakterystyka właściwości adsorpcyjnych. *Ochrona Środowiska* 2008, vol. 30, nr 2, ss. 3–15.
- 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.
- C.G. WU, T. BEIN: Conducting carbon wires in ordered nanometer-sized channels. *Science* 1994, Vol. 26, pp. 1013–1015.
- S. MANN, G.A. OZIN: Synthesis of inorganic materials with complex form. *Nature* 1996, Vol. 382, pp. 313–318.
- B.T. HOLLAND, C.F. BLANFORD, A. STEIN: Synthesis of macroporous materials with highly ordered three-dimensional arrays of spheroidal voids. *Science* 1998, Vol. 281, pp. 538–540.
- T. KYOTANI: Control of pore structure in carbon. *Carbon* 2000, Vol. 38, pp. 269–286.
- R. RYOO, S.H. JOO, M. KRUK, M. JARONIEC: Ordered mesoporous carbons. *Adv. Mater.* 2001, Vol. 13, pp. 677–681.
- M. INAGAKI: *New Carbons*. Elsevier, Amsterdam 2000.
- A. DERYŁO-MARCZEWSKA, A. GOWOREK: Pore and surface characteristic of porous melamine- and phenolic-formaldehyde polymers by sorption and XPS measurements. Proc. 6th Int. Sym. on the Characterization of Porous Solids, COPS-VI, Spain, Alicante 2002, paper 73.

11. D. NGUYEN-THANH, T.J. BANDOSZ: Metal-loaded carbonaceous adsorbents templated from porous clay heterostructures. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2006, Vol. 92, pp. 47–55.
12. M. SEREDYCH, T.J. BANDOSZ: Template-derived mesoporous carbons with highly dispersed transition metals as media for the reactive adsorption of dibenzothiophene. *Langmuir* 2007, Vol. 23, pp. 6033–6041.
13. J. CHOMA, M. JARONIEC, A. ZAWIŚLAK: Mezoporowate węgle: Synteza i właściwości. *Wiadomości Chemiczne* 2008, t. 61, nr 5–6, ss. 373–402.
14. R. RYOO, S.H. JOO, S. JUN: Synthesis of highly ordered molecular sieves via template-mediated structural transformation. *J. Phys. Chem. B* 1999, Vol. 103, pp. 7745–7746.
15. 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.
16. J. LEE, K. SOHN, T. HYEON: Fabrication of novel mesocellular carbon foams with uniform ultralarge mesopores. *J. Am. Chem. Soc.* 2001, Vol. 123, pp. 9208–9209.
17. A.A. ZAKHIDOV, R.H. BAUGHMANN, 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. 897–899.
18. 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.
19. 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.
20. Z. LI, M. JARONIEC, M. LEE, Y.J. RADOVIC: High surface area graphitized carbon with uniform mesopores synthesized by colloidal imprinting method. *Chem. Commun.* 2002, pp. 1346–1347.
21. Z. LI, M. JARONIEC: Colloid-imprinted carbons as stationary phases for reverse phase liquid chromatography. *Anal. Chem.* 2004, Vol. 76, pp. 5479–5485.
22. 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.
23. J. CHOMA, A. ZAWIŚLAK, J. GÓRKA: Synthesis and adsorption properties of colloid-imprinted mesoporous carbons using poly(vinylidene chloride-co-vinyl chloride) as a carbon precursor. *Adsorption* 2009 (in print).
24. S.J. GREGG, K.S.W. SING: Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press, London 1982.
25. M. JARONIEC, K. KANEKO: Physicochemical foundations for characterization of adsorbents by using high-resolution comparative plots. *Langmuir* 1997, Vol. 13, pp. 6589–6596.
26. M. KRUK, M. JARONIEC, K.P. GADKAREE: Nitrogen adsorption studies of novel synthetic active carbons. *J. Colloid Interface Sci.* 1997, Vol. 192, pp. 250–256.
27. E.P. BARRETT, L.G. JOYNER, P.P. HALENDA: The determination of pore volume and area distribution in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* 1951, Vol. 73, pp. 373–380.
28. J. CHOMA, M. JARONIEC, M. KLOSKE: Improved pore size analysis of carbonaceous adsorbents. *Adsorption Sci. & Technology* 2002, Vol. 20, pp. 307–315.
29. 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 and porosity. *Pure Appl. Chem.* 1985, Vol. 57, pp. 603–619.
30. J. CHOMA, J. GÓRKA, M. JARONIEC: Pore analysis of channel-like mesoporous carbons by using argon and nitrogen adsorption data. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2008, Vol. 112, pp. 573–579.

Choma, J., Jaroniec, M., Zawiślak, A., Górka, J. Synthesis and Adsorption Properties of Colloid-templated Nanoporous Carbons Obtained Using Vinylidene and Vinyl Chloride Copolymer (Saran). *Ochrona Srodowiska* 2009, Vol. 31, No. 1, pp. 3–7.

Abstract: A simple strategy is proposed for the synthesis of microporous and micro-mesoporous carbons by using colloidal silica (approx. 24 nm in diameter; hard template) and the vinylidene and vinyl chloride copolymer (Saran) as a carbon precursor. For the purpose of comparison, microporous carbon was obtained from the copolymer alone, with no addition of colloidal silica. When colloidal silica was added, the micro-mesoporous carbon obtained *via* this route exhibited a specific surface area approaching 850 m²/g, whereas the microporous carbon had a surface area of approx. 1000 m²/g. The micropore and mesopore volumes accounted for about 50% each to the total pore volume of

the micro-mesoporous carbon; as for the microporous carbon, the micropore volume was close to 100% of the total pore volume. In both the carbons, the size of micropores approached 1 nm. In the micro-mesoporous carbon the uniform and spherical mesopores were approx. 25 nm in size, which coincided with the size of the colloidal silica used for the synthesis of this material. Nitrogen adsorption measurements have shown that the mesopores were interconnected and accessible to the molecules of this gas in the course of the process. Moreover, it has been demonstrated that the well-developed microporosity was formed during carbonization due to the thermal decomposition of the copolymer (Saran). Apparently, the method proposed can be used for large-scale preparation of micro-mesoporous carbons.

Keywords: Adsorption, micro-mesoporous carbon, synthesis, colloidal silica, vinylidene chloride and vinyl chloride (Saran) copolymer.