



Aerożele węglowe otrzymywane z prekursora rezorcynowo-furfuralowego

WOJCIECH KICIŃSKI

Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii, Instytut Chemii,
00-908 Warszawa, ul. S. Kaliskiego 2

Streszczenie. Przedstawiono nową metodę otrzymywania aerożeli węglowych poprzez karbonizację organicznych aerożeli rezorcynowo-furfuralowych. Żele rezorcynowo-furfuralowe otrzymywano w wyniku katalizowanej kwasowo kondensacji rezorcyny i furfuralu prowadzonej w wodno-metanolowym roztworze soli nieorganicznych. Następnie sól z sieci żelę wymywano i oczyszczony materiał suszono. Suszenie tradycyjnymi metodami nie prowadziło do zniszczenia struktury porowatej żelę dzięki czemu możliwe było uzyskanie aerożeli organicznych bez konieczności stosowania warunków nadkrytycznych ekstrakcji rozpuszczalnika ze struktury żelę. Karbonizacja aerożeli organicznych pozwalała uzyskać mikro-makroporowate lub mikro-mezo-makroporowate materiały węglowe o strukturze mikropianek i powierzchni właściwej z przedziału 250-580 m²/g. Otrzymane aerożele organiczne i węglowe badano przy użyciu wielu technik, m.in. SEM, XRD, niskotemperaturowej adsorpcji azotu, analizy termogravimetrycznej i elementarnej.

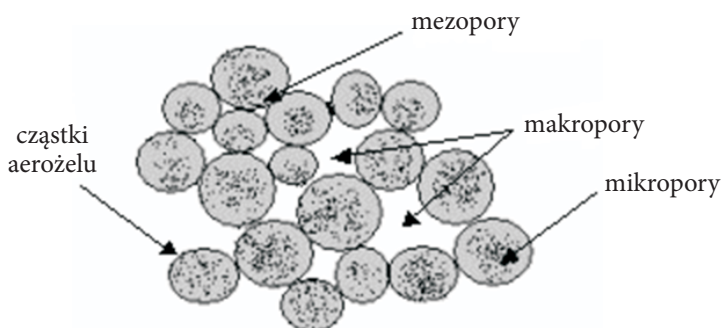
Słowa kluczowe: synteza zol-żel, aerożel węglowy, aerożel koloidalny, polikondensacja

Symbole UKD: 541.182:546.26

1. Wprowadzenie

Aerożele węglowe to nowa klasa porowatych materiałów węglowych otrzymanych po raz pierwszy 20 lat temu przez Pekale [1, 2]. Od tego czasu pojawiły się setki publikacji i opracowań naukowych na temat syntezy, właściwości i zastosowania tych materiałów [3, 4]. Ze względu na dużą porowatość i bardzo małą gęstość aerożele węglowe nazywane są często piankami węglowymi. Do ich szczególnych właściwości należą również: duża powierzchnia właściwa (dochodząca do 1200 m²/g), duża objętość porów, duża pojemność elektryczna i przewodnictwo elektryczne

matrycy węglowej oraz typowa dla materiałów węglowych stabilność chemiczna i termiczna [5-7]. Poza tym te szczególne właściwości mogą być skutecznie kontrolowane i modyfikowane poprzez aktywację, grafityzację bądź impregnację aerożeli węglowych. Na przykład wzbogacenie matrycy węglowej aerożelu cząstkami metali, ich tlenków, węglików i fosforków, nanorurkami lub nanowłóknami węglowymi znacznie poprawia ich właściwości elektrochemiczne i katalityczne [8-19]. W odróżnieniu do tradycyjnie stosowanych porowatych materiałów węglowych, na przykład sadzy, złożonych z aglomeratów węglowych połączonych wiązaniami Van der Waalsa, aerożele węglowe mają ciągłą strukturę kowalencyjnie związanych cząstek. Trójwymiarowa struktura zapewnia zachowanie porów występujących pomiędzy sferycznymi cząstkami węglowymi aerożelu a jej ciągłość skutkuje niską opornością elektryczną [20]. Aerożele charakteryzuje di- lub trimodalna struktura porowata, szczeliny pomiędzy mikroporowatymi cząstkami żelu stanowią mezo- i makropory [21]. Schemat takiej struktury przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Schemat struktury aerożelu węglowego

Specyfika tych materiałów otwiera przed nimi szerokie pole potencjalnych zastosowań m.in. jako adsorbenty, nośniki katalizatorów do ogniw paliwowych, izolatory termiczne, a zwłaszcza jako materiał do budowy elektrod do superkondensatorów i baterii [20-28].

Aerożele węglowe otrzymuje się najczęściej z organicznych aerożeli rezorcynowo-formaldehydowych (RF) [1-4]. Ponieważ polimer rezorcynowo-formaldehydowy to tworzywo usieciowane i termoutwardzalne, możliwa jest jego karbonizacja prowadząca do uzyskania litego materiału węglowego. W obecności jonów hydroksylowych zachodzi addycja formaldehydu do rezorcyny z utworzeniem 2,4-dimetoksy-1,3-dihydroksybenzen, powstałe cząsteczki ulegają katalizowanej kwasowo polikondensacji prowadzącej do utworzenia oligomerów rezorcynowo-formaldehydowych. W wyniku kondensacji i wzrostu oligomerów powstaje żol. Kiedy stężenie cząstek żolu jest odpowiednio duże, łączą się one ze sobą i powstaje trójwymiarowa sieć polimerowa. Układ ze stanu ciekłego (żolu) przechodzi w stały

(żel — dwufazowy układ ciecz–ciało stałe). Struktura żelu zmienia się wyraźnie wraz ze zmianą warunków prowadzenia kondensacji i zależy szczególnie od pH roztworu i stężenia początkowego reagentów [3, 4]. W celu zachowania struktury porowatej, żele organiczne suszy się poprzez nadkrytyczną ekstrakcję rozpuszczalnika, najczęściej stosując CO_2 ($T_K = 31,3^\circ\text{C}$, $p_K = 72,9$ atm). Jest to jednak proces długotrwały i skomplikowany, który koniecznie powinien zostać wyeliminowany, by można było produkować aerożele na szerszą skalę [29]. W ostatnich latach pojawiło się wiele prac poświęconych syntezie aerożeli węglowych, w których stosowano klasyczne (tradycyjne) metody suszenia żeli [30–37]. Dresselhaus i współpracownicy [36, 37], stosując jako katalizator heksametylenotetraminę $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ albo bromek trimetylocetyloamoniowy $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, otrzymywali aerożele węglowe poprzez klasyczne suszenie żeli rezorcynowo-formaldehydowych i rezorcynowo-furfuralowych. Zwiększając stężenie katalizatora, zmieniano strukturę w kierunku większego udziału mezo- i makroporów, dzięki czemu klasyczne suszenie nie powodowało znacznego skurczu żeli. Należy tutaj zaznaczyć, że materiały otrzymywane poprzez tradycyjne suszenie żeli organicznych nazywane są zwykle kserożelami. Termin aerożel dotyczy natomiast materiałów otrzymanych poprzez ekstrakcję nadkrytyczną. Niemniej jednak często materiały te, ze względu na małą gęstość i specyficzną strukturę, nazywa się aerożelami bez względu na sposób ich suszenia [36, 37]. Również w niniejszej pracy materiały otrzymywane poprzez tradycyjne suszenie żeli nazywane będą aerożelami.

Poza dogodną techniką suszenia, również impregnacja aerożeli węglowych (w celu polepszenia ich właściwości i poszerzenia pola ewentualnych aplikacji) jest przedmiotem wielu publikacji, m.in. szeroko przebadano polimeryzację zol–żel rezorcyny z formaldehydem w roztworach soli metali przejściowych (np. azotanu Ce, Zr, Cu, octanu Fe, Ni, Co, Cu, Mn, chlorku Pd) czy octanu magnezu [8–10, 15, 26, 38, 39]. Poza rozpuszczeniem soli odpowiedniego metalu w wyjściowym roztworze, aerożele organiczne mogą być impregnowane przez nasączenie aerożelu organicznego lub węglowego roztworem odpowiedniej soli [16], wymianę jonową [19, 40, 41] oraz współżelowanie kompleksu odpowiedniego jonu metalu [42].

Sól metalu dodana do wyjściowej mieszaniny reagentów może katalizować proces polimeryzacji i/lub żelowania, a więc wpływa na strukturę otrzymanego aerożelu. W niektórych pracach zaznaczono, że struktura impregnowanego (przez współrozpuszczanie soli) aerożelu zależy od obecności odpowiedniego kationu metalu przejściowego. Yoshizawa i współpracownicy zaobserwowali, że zwiększanie stężenia azotanu miedzi w wodnym roztworze rezorcyny i formaldehydu prowadzi do uzyskania żelu o dużych cząstkach. Autorzy zasugerowali szczególną rolę jonu Cu^{2+} w procesie żelowania [9]. Podobne wnioski, wskazując dodatkowo znaczącą rolę pH roztworu, zaprezentowano w pracach [10, 38, 39] i [26], gdzie dyskutowano wpływ obecności jonu Mg^{2+} na końcową strukturę aerożelu. W niektórych pracach

wnioskowano, że nawet jony metali alkalicznych (Na^+ , K^+) mogą odgrywać pewną rolę w formowaniu struktury żelu, a więc i aerożelu węglowego [43].

W poniższym artykule opisano właściwości aerożeli organicznych i węglowych otrzymywanych poprzez polikondensację rezorcyny i furfuralu prowadzoną w wodno-metanolowym roztworze soli nieorganicznych, klasyczne suszenie otrzymanych żeli i pirolizę uzyskanych aerożeli organicznych. Badano wpływ zawartości soli (NaCl lub NH_4ClO_4) i metanolu w wyjściowej mieszaninie substratów na końcową strukturę aerożeli. W przeciwieństwie do wcześniej przytaczanych prac, nie zaobserwowano tu szczególnego wpływu konkretnego kationu na końcową strukturę żelu. Zauważono, że każdy mocny elektrolit obecny w wyjściowej mieszaninie może wpływać zasadniczo na proces żelowania i strukturę powstającego żelu, co sugerowano także w pracy [39].

Jeżeli sól z żelu nie została usunięta, otrzymywano jednorodny materiał kompozytowy polimer organiczny/sól nieorganiczna, którego strukturę można kontrolować poprzez skład mieszaniny wyjściowej. Zaproponowano więc jednocześnie metodę impregnacji aerożeli organicznych znaczną ilością soli nieorganicznych.

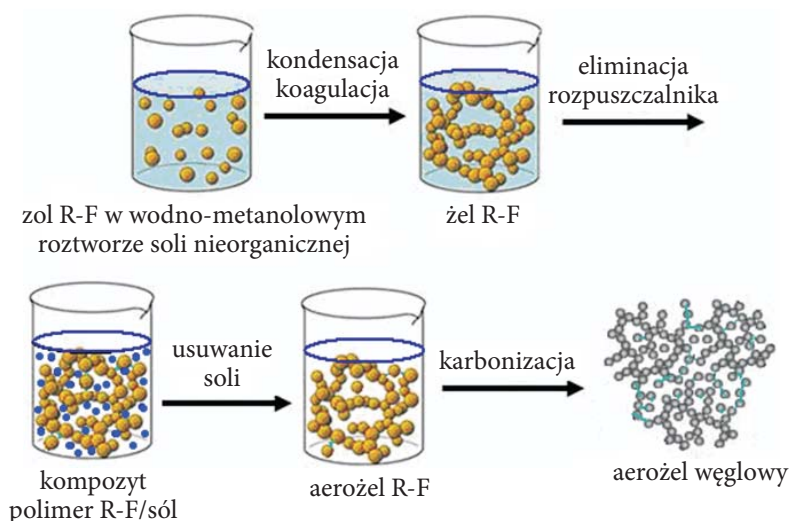
Zasadniczym celem niniejszych badań było zastosowanie klasycznych warunków suszenia w celu otrzymania aerożeli węglowych o małej gęstości, dużej powierzchni właściwej i możliwości kontrolowania ich struktury porowatej. Otrzymane materiały poddano analizie elementarnej, termogravimetrycznej, rentgenograficznej, badano je również za pomocą niskotemperaturowej adsorpcji azotu i skaningowej mikroskopii elektronowej.

2. Część doświadczalna

2.1. Otrzymywanie aerożeli organicznych i węglowych

Aerozele rezorcynowo-furfuralowe otrzymano poprzez kondensację 1,3-dihydroksybenzenu (rezorcyny) z furfurałem w wodno-metanolowym roztworze odpowiedniej soli nieorganicznej. Do mieszaniny wody i metanolu dodawano rezorcynę i furfural, a następnie NaCl lub NH_4ClO_4 . Proporcje reagentów i składy mieszanin, z których otrzymano wszystkie analizowane materiały, zebrano i przedstawiono w tabeli 1. Stosunek molowy furfuralu do rezorcyny nie ulegał zmianie, w każdej syntezie wynosił 2,3. Zawartość rezorcyny i furfuralu w wyjściowej mieszaninie zmieniano w zakresie od 9,5% do 22,0%, natomiast zawartość soli w zakresie od 0,0% do 14,5%. Stosunek masowy woda/metanol ($\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$) mieścił się w przedziale 1,45-3,80. Woda pełni rolę rozpuszczalnika soli nieorganicznych, natomiast metanol zwiększa rozpuszczalność furfuralu w wodzie. Po otrzymaniu klarownego roztworu do mieszaniny dodawano stężonego kwasu solnego (0,8% masy roztworu wyjściowego) (37% HCl), który pełni rolę katalizatora kondensacji rezorcyny z fur-

furalu [44]. Jako punkt odniesienia, wykonano również syntezy bez dodatku HCl lub bez dodatku soli do mieszaniny wyjściowej. Wszystkie syntezy prowadzono w otwartym naczyniu w temperaturze pokojowej. Po zakwaszeniu roztworu zlewkę z jej zawartością szczelnie zamykano i wstawiano do pieca zaprogramowanego na 60°C. Po kilku minutach roztwór zmieniał barwę na ciemnozieloną, a po około 20 min przechodził w czarny, sztywny żel. Żel sieciowano poprzez trzydniowe wygrzewanie w temperaturze 60°C, następnie wmywano z jego struktury sól poprzez trzykrotne gotowanie w dużej ilości wody destylowanej. Czyszczone żele suszono przez 3 dni w suszarce w temperaturze 50°C i jeden dzień w temperaturze 100°C. W trakcie suszenia materiał stopniowo zmniejszał swoją objętość, zachowując kształt naczynia reakcyjnego. Otrzymane w ten sposób aerożele organiczne karbonizowano w temperaturze 900°C (szybkość ogrzewania 3°C/min) lub 1000°C (szybkość ogrzewania 10°C/min) w atmosferze azotu. W wyniku karbonizacji aerożele znacznie się kurczyły, ale zachowywały pierwotny kształt. Otrzymane aerożele węglowe miały postać czarnych monolitów. Uproszczony schemat procesu otrzymywania aerożeli organicznych, a z nich węglowych, przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Schemat procesu otrzymywania aerożelu węglowego

Analizowane aerożele organiczne i odpowiadające im aerożele węglowe oznaczono symbolami OA-X i CA-X, gdzie X oznacza numer próbki. Gęstość pozorną aerożeli organicznych obliczono z geometrycznych wymiarów próbek i ich masy. Skurcz objętościowy (%) wynikający z procesu suszenia żeli obliczono z zależności $1 - (V_{OA}/V_G) \cdot 100$, gdzie V_{OA} oznacza objętość aerożelu R-F po wypłukaniu soli

i wysuszeniu, V_G to objętość żelu tuż po zżelowaniu (żel nasycony rozpuszczalnikami i solą).

TABELA 1

Skład mieszanin wyjściowych i ich wpływ na skurcz oraz gęstość pozorną aerożeli rezorcynowo-furfuralowych

Symbol próbki	Skład wyjściowego roztworu R:F:M:W:S, ilości substratów [g] ^A	H ₂ O/MeOH m/m	Skurcz objętościowy (%) ± 5	Gęstość pozorną (g/cm ³) ± 0,05
OA-1	15:30:47.5:110:3-NaCl	2,32	44	0,36
OA-2	15:30:47.5:110:5-NaCl	2,32	26	0,29
OA-3	15:30:47.5:110:9-NaCl	2,32	31	0,32
OA-3	15:30:47.5:110:14-NaCl	2,32	29	0,31
OA-5	15:30:47.5:110:20-NaCl	2,32	28	0,28
OA-6	15:30:31.6:110:20-NaCl	3,48	–	bezpostaciowy osad ^B
OA-7	15:30:55.3:110:9-NaCl	1,99	43	0,36
OX-8	15:30:71.1:110 — bez dodatku soli	1,55	85	1,23, kserożel ^C
OA-9	15:30:71.1:110:14-NaCl	1,55	58	0,45 ^C
OA-10	15:30:71.1:110:20-NaCl	1,55	48	0,35
OA-11	15:30:71.1:110:22-NaCl	1,55	45	0,33
OA-12	15:30:71.1:110:24-NaCl	1,55	50	0,33
OA-13	15:30:71.1:110:24-NaCl — bez dodatku HCl	1,55	–	bezpostaciowy osad ^B
OA-14	15:30:71.1:110:26-NaCl	1,55	50	0,32
OA-15	15:30:71.1:110:30-NaCl	1,55	41	0,31
OA-16	15:30:55.3:130:26-NaCl	2,35	26	27
OA-17	15:30:47.5:140:26-NaCl	2,95	–	bezpostaciowy osad ^B
OA-18	15:30:55.3:130 — bez dodatku soli	2,35	47	0,33 ^C
OA-19	15:30:47.5:140 — bez dodatku soli	2,95	36	0,28

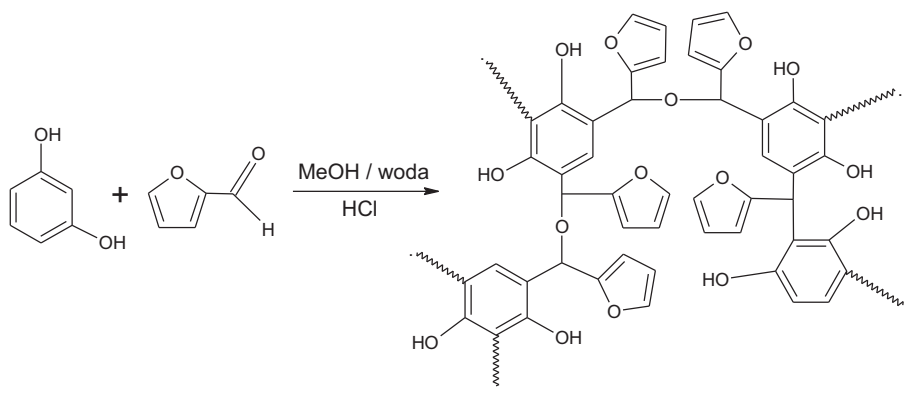
cd. tabeli 1

OA-20	15:30:39.5:150 — bez dodatku soli	3,80	–	bezpociowy osad ^B
O-IC-21NaCl ^D	7.5:15:55.3:80:18-NaCl	1,45	61	0,85 kompozyt R-F/NaCl ^C
OA-22	7.5-15-55.3:90:16-NaCl	1,63	52	0,27
OA-23	7.5-15-55.3:90:18-NaCl	1,63	54	0,28
OA-24	7.5:15:71.1:110:18-NaCl	1,55	75	0,44 ^C
OA-25	7.5:15:71.1:110:24-NaCl	1,55	65	0,33
OA-26	7.5:15:71.1:110:28-NaCl	1,55	62	0,26
OA-27	15:30-39.5:100:19-NH ₄ ClO ₄	2,53	23	0,29
OA-28	15:30-47.5:100:19-NH ₄ ClO ₄	2,11	26	0,30
OA-29	15:30:31.6:100:14-NH ₄ ClO ₄	3,16	24	0,31
OA-30	15:30:31.6:100:19-NH ₄ ClO ₄	3,16	17	0,27
OA-31	15:30:31.6:100:19-NH ₄ ClO ₄ — bez dodatku HCl	3,16	–	bezpociowy osad ^B
OA-32	15:30:31.6:100:24-NH ₄ ClO ₄	3,16	21	0,27
OA-33	15:30:31.6:100:30-NH ₄ ClO ₄	3,16	18	0,28

opis: ^AR — rezorcyna, F — furfural, M — metanol, W — woda, S — sól nieorganiczna; ^Bstrącił się osad — bezpostaciowa żywica, ^Cduża trwałość mechaniczna i metaliczny połysk, ^DO-IC = organiczno-nieorganiczny kompozyt (sól nie została wymyta z sieci żelu), OA = aerożel organiczny, OX = kserożel organiczny (twardy, nieporowaty materiał)

2.2. Analiza elementarna żeli rezorcynowo-furfuralowych

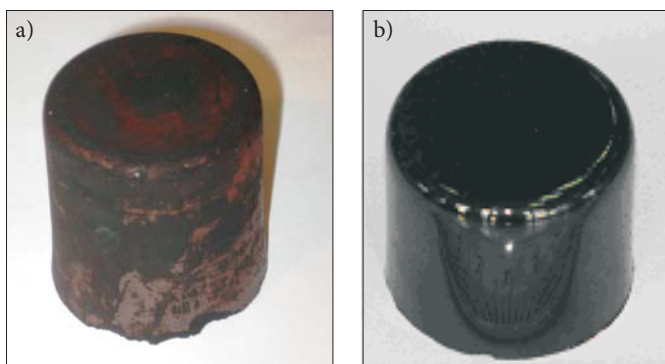
W wyniku kondensacji rezorcyny z furfurałem powstaje rozbudowana trójwymiarowa sieć polimerowa o skomplikowanej strukturze, niełatwo przewidzieć budowę chemiczną takiej makrocząstki. Schematycznie strukturę żelu R-F przedstawiono na rysunku 3. Analizę elementarną wykonano za pomocą analizatora CHNS model Vario EL III firmy Elementar Analysensysteme GmbH. Stwierdzono, że procentowa zawartość pierwiastków w polimerze rezorcynowo-furfuralowym R-F (analizie poddano materiał OX-8, tab. 1) wynosi: C — 66,52%, H — 4,23%, O — 29,25%. Badane żele organiczne R-F są więc materiałami bogatymi w węgiel o przybliżonym wzorze sumarycznym C₅₅H₄₂O₁₈.



Rys. 3. Schemat reakcji rezorcyny z furfurałem i powstającego w jej wyniku usieciowanego polimeru R-F [45]

2.3. Właściwości fizyczne i karbonizacja aerożeli R-F

W zależności od składu mieszaniny substratów (tab. 1, druga kolumna), otrzymywane akwa-alkożele (dodatkowo nasycone solą nieorganiczną) różnią się znacznie właściwościami fizycznymi. Wysokie stężenie soli i duża wartość stosunku $H_2O/MeOH$ prowadziła do powstania żeli o małej wytrzymałości mechanicznej, które kurczą się tylko nieznacznie podczas suszenia (np. OA-14, 30, -32, -33). W procesie suszenia powstawał lekki, porowaty, kruchy materiał o strukturze mikro-pianki i bardzo małej gęstości (rys. 4a). Przy bardzo dużych stężeniach soli (OA-6) jednolita bryła żelu w ogóle nie powstawała, polimer R-F wytrącał się z roztworu jako bezpostaciowy, gąbczasty osad. Ten sam efekt obserwowano, gdy polimeryzacja była prowadzona bez obecności HCl (OA-13, -31). Oznacza to, że kwas solny jest konieczny do otrzymania żelu w postaci jednolitej bryły zachowującej kształt zlewki.



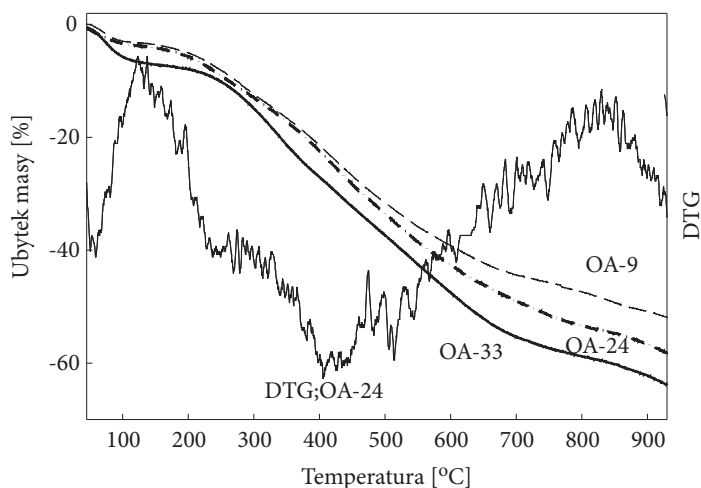
Rys. 4. Porowaty aerożel R-F OA-14 (a) i nieporowaty kserożel R-F OX-8 (b)

Zwiększając stosunek $H_2O/MeOH$ od wartości 2,35 do 2,95 (OA-18, -19), można otrzymać porowaty aerożel o małej gęstości bez konieczności dodawania soli nieorganicznej do mieszaniny wyjściowej. W tym przypadku ograniczona mieszalność furfuralu z wodą jest najważniejszym czynnikiem kształtującym strukturę żelu. Taka procedura może być dogodną metodą otrzymywania aerożeli R-F o dużej czystości. Przy stosunku $H_2O/MeOH$ równym 3,80 rozpuszczalność furfuralu w mieszaninie woda-metanol spada do tego stopnia, że polimer R-F wytrąca się z roztworu mimo braku obecności jonów soli (OA-20). Niemniej, niniejsze badania koncentrują się na analizie aerożeli otrzymywanych z mieszanin zawierających sole nieorganiczne ze względu na możliwość impregnacji aerożeli i jednoczesnej kontroli ich struktury. I jak stwierdzono, dla stosunku $H_2O/MeOH$ równego aż 3,16 można otrzymać jednorodny żel z dużą zawartością soli nieorganicznej (OA-32, -33).

Dla małych wartości stosunku $H_2O/MeOH$ (czyli dużej zawartości metanolu) otrzymywano bardzo jednolity i twardy żel. Takie materiały kurczą się znacznie w procesie suszenia (np. OA-9, -24). Duży skurcz żelu skutkuje dużą gęstością i mechaniczną wytrzymałością aerożelu organicznego. Jeżeli stosunek $H_2O/MeOH$ jest mały, a do mieszaniny substratów w ogólnie nie doda się soli nieorganicznej, powstaje jednorodny, sprężysty żel, który ulega bardzo dużemu skurczowi w czasie suszenia. W rezultacie powstaje bardzo twardy, nieporowaty, sztywny polimer o dużej gęstości ($1,23 \text{ g/cm}^3$), który dla odróżnienia od materiałów porowatych i o małej gęstości nazwano kserożelem organicznym (OX-8, rys. 4b). Dla ścisłości należy jednak zaznaczyć, że odpowiednio suszone kserożele węglowe, podobnie jak aerożele, mogą mieć powierzchnie właściwe rzędu $1000 \text{ m}^2/\text{g}$.

Porównując serię próbek, dla których zmieniano tylko stężenie soli w mieszaninie substratów (OX-8÷OA-15), zaobserwowano, że wraz ze wzrostem zawartości soli, gęstość i jednorodność aerożeli organicznych maleje (wzrasta porowatość). Wpływ zawartości soli na strukturę aerożelu organicznego jest tym większy, im większa jest wartość stosunku $H_2O/MeOH$. Dodatek zaledwie 3 g NaCl do mieszaniny z której otrzymano OA-1 ($H_2O/MeOH = 2,32$, tab. 1) prowadzi do powstania bardzo kruchej i lekkiej pianki, podczas gdy obecność 14 g NaCl w mieszaninie będącej prekursorem próbki OA-9 ($H_2O/MeOH = 1,55$) pozwala otrzymać twardy i sztywny materiał. Dla jeszcze niższej wartości stosunku $H_2O/MeOH = 1,45$ (próbka O-IC-21/NaCl) obecność nawet 18 g NaCl pozwala otrzymać jednolity kompozyt polimer R-F/sól nieorganiczna (R-F/NaCl) o dużej gęstości i jednorodności. Gęstość i skurcz aerożeli można więc kontrolować poprzez ilość dodawanej soli i wartość stosunku $H_2O/MeOH$. Zmniejszenie zawartości rezorcyny i furfuralu o połowę nie skutkuje zmniejszeniem gęstości aerożelu ze względu na wzrost skurczu (OA-22÷-26).

Dodatkowy skurcz występuje w czasie karbonizacji/pirolizy aerożeli organicznych, niemniej kształt jednolitej bryły zostaje zachowany. Karbonizacja aerożeli powoduje znaczny ubytek masy. Analizę termogravimetryczną pirolizy wybranych próbek aerożeli R-F przedstawiono na rysunku 5. Analizy TG wykonano za pomocą



Rys. 5. Krzywe TG i DTG pirolizy aerożeli organicznych OA-9, -24, -33

urządzenia Labsys TG firmy Setaram. We wszystkich przypadkach atmosferę pieca stanowił azot podawany z natężeniem przepływu $50 \text{ cm}^3/\text{min}$, próbki ogrzewano z szybkością $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Piroliza do 1000°C powoduje 55-60% ubytek masy. Kształt krzywych TG pozwala wyróżnić pewne etapy procesu karbonizacji. Pierwszy wyraźny ubytek masy występuje w przedziale temperatur $30\text{-}100^\circ\text{C}$ (3,5% dla próbki OA-9 i OA-24 oraz 6,5% dla próbki OA-33). Ubytek ten jest wynikiem desorpcji wody. Analizowane aerożele organiczne są termicznie stabilne w atmosferze N_2 do temperatury około 200°C . Drugi i największy ubytek masy (około 45%) wynikający z wydzielania dużej ilości produktów gazowych występuje w przedziale $200\text{-}750^\circ\text{C}$. Z krzywej DTG można wywnioskować, że masa karbonizowanych aerożeli zmniejsza się najszybciej w temperaturze 50°C i w przedziale temperatur $300\text{-}600^\circ\text{C}$. Ale nawet powyżej 900°C wciąż występuje pewien ubytek masy. Z powyższej analizy wynika, że zasadnicza zmiana struktury chemicznej aerożelu rezorcynowo-furfuralowego zachodzi w zakresie temperatur $200\text{-}750^\circ\text{C}$.

2.4. Właściwości adsorpcyjne i struktura porowata aerożeli węglowych

Właściwości adsorpcyjne (powierzchniowe i strukturalne) wybranych aerożeli węglowych określono na podstawie niskotemperaturowej adsorpcji azotu (-196°C). Izotermy adsorpcji azotu wyznaczono przy użyciu objętościowego analizatora adsorpcyjnego ASAP 2010 firmy Micrometrics. Przed pomiarami każdą próbkę aerożelu odgazowano pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 200°C w ciągu 2 godzin. Wartości całkowitej powierzchni właściwej obliczono za pomocą metody BET (Brunauera–Emetta–Teller) w przedziale ciśnień względnych 0,05-0,25. Całkowitą objętość porów (V_t) wyznaczono na podstawie izotermy adsorpcji azotu dla

ciśnienia względnego P/P_0 równego 0,99. Objętość mikroporów (V_{mic}) wyznaczono za pomocą metody α_S , stosując niegrafityzowaną sadzę Cabot BP jako materiał odniesienia. Objętość mezoporów (V_{mes}) obliczono jako różnicę wartości V_t i V_{mic} . Wartości obliczonych parametrów struktury porowatej przedstawiono w tabelach 2 i 3. S_{BET} próbek karbonizowanych w warunkach: 10°C/min., 2 h, 1000°C wyznaczono przy użyciu aparatu Gemini 2360 firmy Micrometrics.

Porowatość aerożeli organicznych wyznaczona z zależności $1 - (\rho_{OA}/\rho_{XG}) \cdot 100$ (gdzie ρ_{OA} oznacza gęstość odpowiedniego aerożelu organicznego R-F po wypłukaniu soli i wysuszeniu, ρ_{XG} oznacza gęstość kserożelu organicznego R-F (OX-8) po wysuszeniu) mieści się w przedziale 63-79%. Porowatość aerożeli jest efektem procesu zol-żel, kiedy cząstki zolu łączą się w rozbudowaną strukturę. Po odparowaniu rozpuszczalników pomiędzy cząstkami żelu pozostaje wolna przestrzeń wypełniona powietrzem. Jak wcześniej obserwowano, aerożele organiczne mają zazwyczaj mniejszą powierzchnię właściwą i słabiej rozwiniętą mikroporowatość w porównaniu do otrzymywanych z nich aerożeli węglowych [3, 37].

Z przedstawionych w tabeli 2 wartości powierzchni właściwych BET wynika, że wzrost temperatury i szybkości karbonizacji powoduje znaczące zmniejszenie wartości S_{BET} . Zmiana składu mieszaniny wyjściowej (stosunku $H_2O/MeOH$ i stężenia soli nieorganicznej) nie wpływa regularnie na wartość S_{BET} .

TABELA 2

Wpływ warunków karbonizacji na wartość powierzchni właściwej S_{BET}

Próbka	S_{BET} (m ² /g), karbonizacja: 10°C/min, 2 h 1000°C ^A	S_{BET} (m ² /g) karbonizacja: 3°C/min, 2 h 900°C ^B
CA-1	361	c
CA-2	383	520
CA-3	490	c
CA-7	256	c
CX-8	nieporowaty kserożel	–
CA-9	393	538
CA-10	374	c
CA-11	379	497
CA-12	382	c
CA-14	381	557
CA-23	391	c

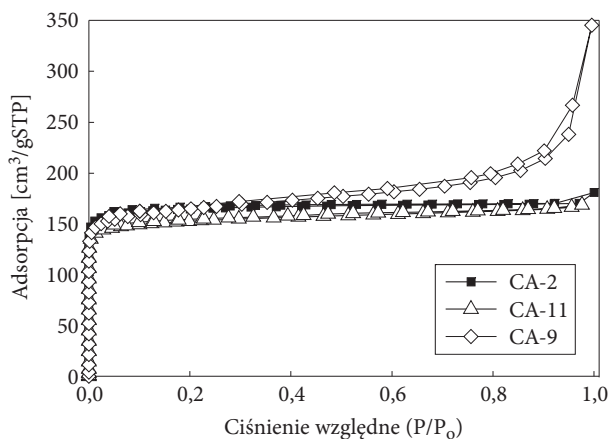
cd. tabeli 2

CA-24	–	581
CA-25	399	^C
CA-30	493	528
CA-33	477	555

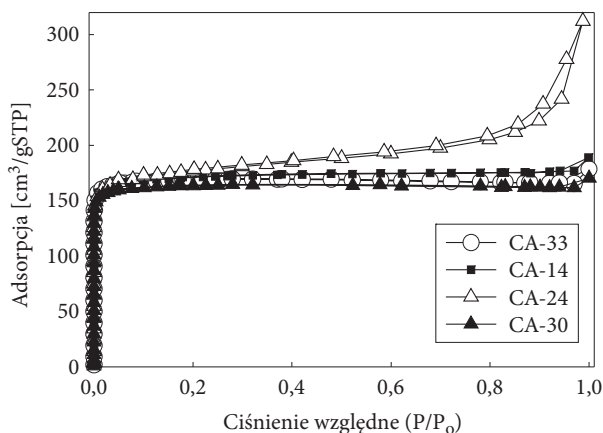
Opis: ^Awyznaczono przy użyciu aparatu Gemini 2360 (Micrometrics), ^Bwyznaczono przy użyciu aparatu ASAP 2010 (Micrometrics), ^Cnie wyznaczono, CA = aerożel węglowy, CX = kserożel węglowy

Na rysunkach 6 i 7 przedstawiono izotermę adsorpcji i desorpcji azotu. Znaczący wzrost adsorpcji w zakresie bardzo niskich ciśnień względnych wskazuje na dobrze rozwiniętą strukturę mikroporowatą badanych aerożeli węglowych. Zgodnie z klasyfikacją IUPAC materiały CA-2, -11, -14, -30, -33 posiadają izotermę I typu (duży wzrost adsorpcji w zakresie niskich ciśnień względnych i brak adsorpcji w zakresie wyższych ciśnień) czyli są materiałami mikroporowatymi pozbawionymi mezoporów. Natomiast aerożele CA-9 i -24 posiadają izotermę IV typu z wąską pętlą histerezy. Wzrost adsorpcji w zakresie wyższych ciśnień wskazuje na obecność mezoporów. Jednak brak wyraźnego skoku adsorpcji i adsorpcyjnego plateau w zakresie wysokich ciśnień względnych sugeruje, że mezopory są niejednorodne, mają duży rozrzut wielkości i stopniowo przechodzą w makropory [26]. Aerożele CA-9 i -24 charakteryzują się więc nieregularną, bimodalną strukturą porowatą (mikropory oraz mezo- i makropory).

Dla wybranych próbek aerożeli po karbonizacji w temperaturze 900°C, wyznaczono dodatkowe parametry struktury porowatej (tab. 3). Choć dla próbek



Rys. 6. Izotermę adsorpcji azotu aerożeli węglowych CA-2, -11, -9 karbonizowanych w temperaturze 900°C



Rys. 7. Izotermy adsorpcji azotu aerożeli węglowych CA-14, -24, -30, -33 karbonizowanych w temperaturze 900°C

CA-9 i -24 mezopory stanowią 50% całkowitej objętości porów (możliwej do wyznaczenia za pomocą niskotemperaturowej adsorpcji azotu, czyli z wyłączeniem makroporów), są one niejednorodne i ich wymiary leżą w bardzo szerokim zakresie od mikro- do makroporów.

TABELA 3

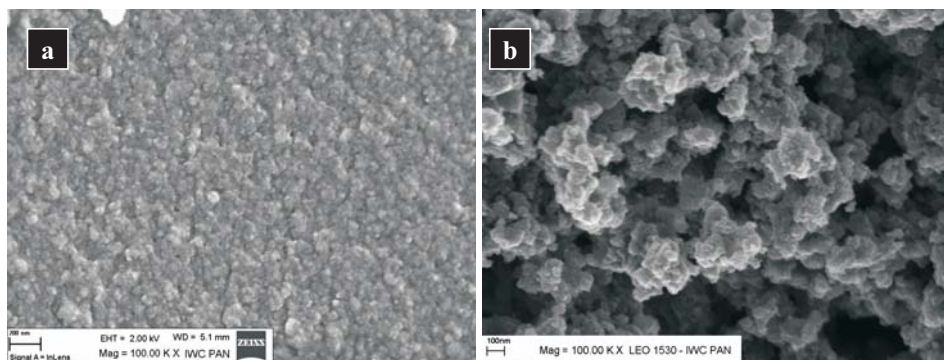
Parametry struktury porowatej wybranych aerożeli węglowych

Próbka	V_{mic} (cm ³ /g)	V_{mes} (cm ³ /g)	V_t (cm ³ /g)
CA-2	0,26	–	0,26
CA-9	0,22	0,31	0,53
CA-11	0,25	0,01	0,26
CA-14	0,28	0,01	0,29
CA-24	0,25	0,24	0,49
CA-30	0,25	–	0,25
CA-33	0,26	0,01	0,27

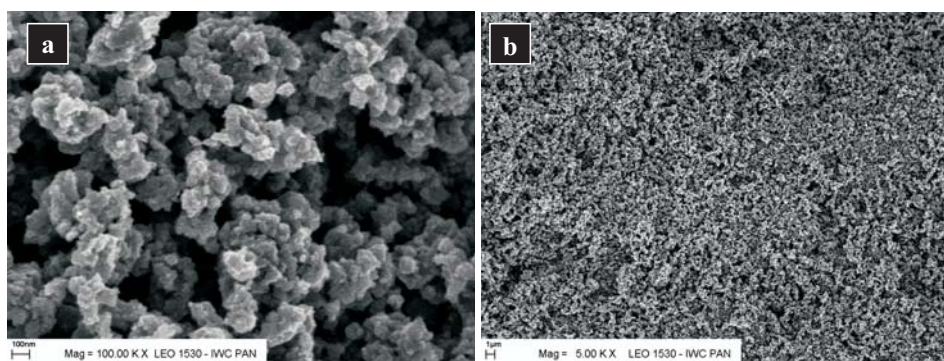
2.5. Morfologia aerożeli organicznych i węglowych

Badania morfologii otrzymanych aerożeli organicznych i węglowych prowadzono za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM, LEO 1530, napięcie przyspieszające 2 kV). Z analizy zdjęć SEM wynika, że aerożele węglowe różnią się kształtem i wymiarem cząstek w zależności od warunków kondensacji

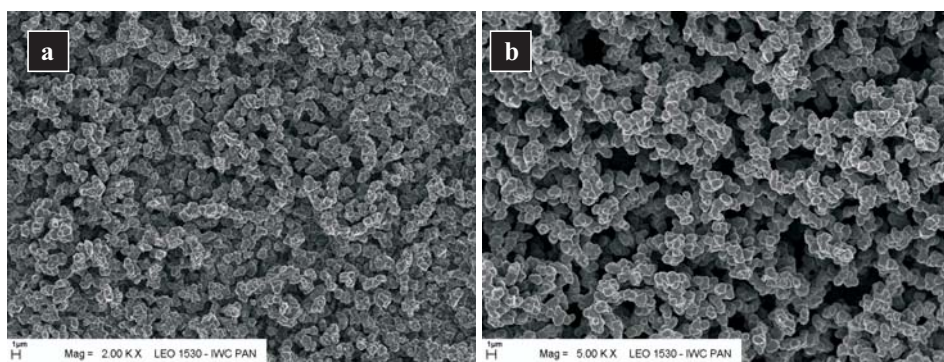
(rys. 8-14). Wymiar cząstek aerozeli oraz porów pomiędzy nimi zmienia się w szerokim przedziale od około 50 nm (rys. 8, 9) do około 5 μm (rys. 14).



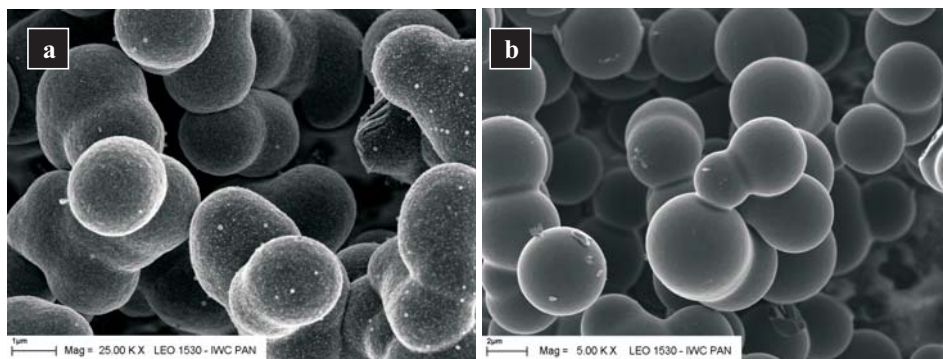
Rys. 8. Zdjęcia SEM kserożelu węglowego CX-8 (a) i aerozelu węglowego CA-24 (b)



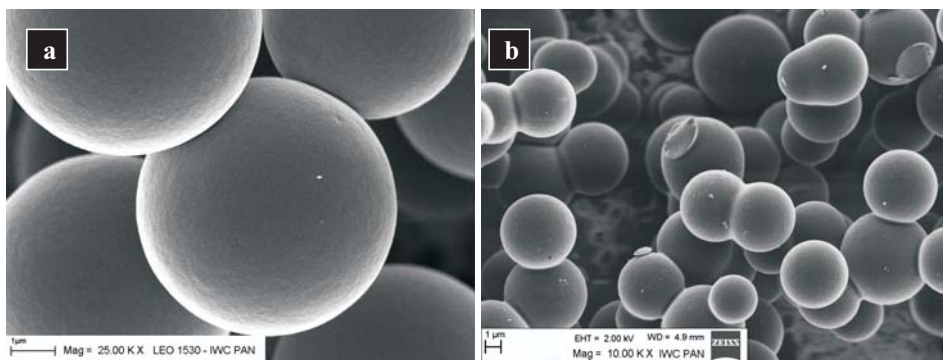
Rys. 9. Zdjęcia SEM aerozelu węglowego CA-9 o strukturze polimerycznej (przy różnych powiększeniach)



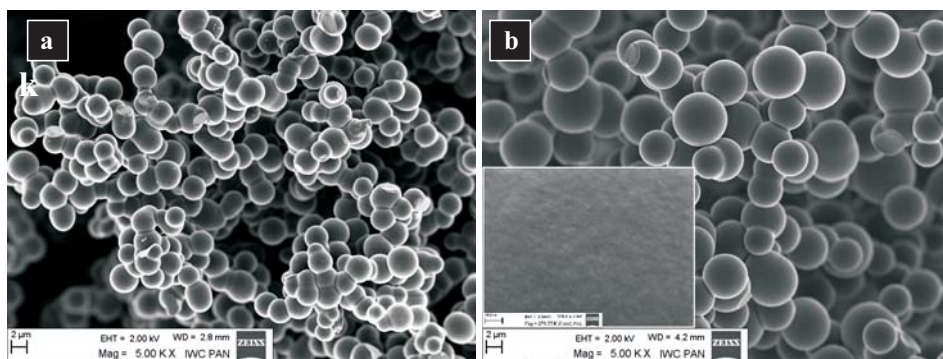
Rys. 10. Zdjęcia SEM aerozelu węglowego CA-10 (a) i CA-11 (b)



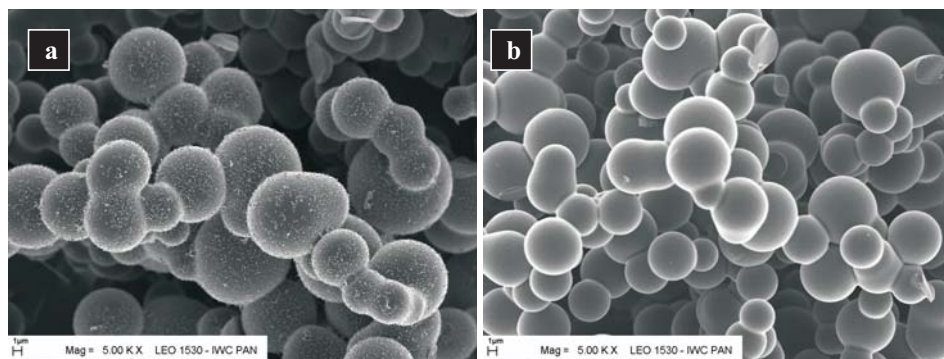
Rys. 11. Zdjęcia SEM aerożelu węglowego CA-14 (a) i CA-33 (b)



Rys. 12. Zdjęcia SEM aerożelu węglowego CA-30 (a) i aerożelu organicznego OA-30 (b) o typowej strukturze koloidalnej



Rys. 13. Zdjęcia SEM aerożelu węglowego CA-27 (a) i CA-32 (b) o typowej strukturze koloidalnej



Rys. 14. Zdjęcia SEM aerożelu węglowego CA-3 przed (a) i po (b) dokładnym wypłukaniu NaCl

Kserożel węglowy CX-8 otrzymany z mieszaniny o małej wartości stosunku $H_2O/MeOH$ bez dodatku soli, reprezentuje jednorodny, nieporowaty materiał zbudowany z cząstek o rozmiarach poniżej 100 nm (rys. 8a). Dodatek 14 g NaCl do mieszaniny substratów o tym samym składzie drastycznie zmienia morfologię materiału i prowadzi do powstania porowatego aerożelu (CA-9, rys. 9a i b). Dla mieszanin wyjściowych o małej wartości stosunku $H_2O/MeOH$ i niezbyt dużych stężeń soli otrzymano nanostrukturalne, mezoporowate materiały zbudowane z ziaren o nieregularnych kształtach (np. CA-9 i -24). Rysunki 8b i 9 przedstawiają chropowatą powierzchnię zbudowaną z nanometrycznych cząstek. Cząstki łączą się ze sobą i nie mają konkretnego kształtu i wymiaru. Materiały te cechują się nie tylko dużą jednorodnością, ale także dużym skurczem. Aerożele charakteryzujące się małym wymiarem cząstek o nieregularnym kształcie, dużym skurczem i trwałością mechaniczną nazywane są zazwyczaj aerożelami polimerycznymi [4].

Jeżeli stosunek $H_2O/MeOH$ nie zmienia się, wzrost zawartości soli w mieszaninie prekursorów powoduje wyraźne zwiększenie wymiarów cząstek aerożelu węglowego (CA-9, -10, -11, -14, rys. 9, 10 i 11a). Przy dużych stężeniach soli nieorganicznej i/lub dużych wartościach stosunku $H_2O/MeOH$ otrzymywano mikrostrukturalne aerożele węglowe o dużych sferycznych cząstkach, które przy wymiarach kilku μm przyjmowały kształt kul (np. CA-30, -32, -33, -3, rys. 12a, 13b, 11b, 14). Aerożele charakteryzujące się dużym wymiarem wyraźnie rozdzielonych cząstek o regularnych kształtach, małym skurczem i niezbyt dobrymi właściwościami mechanicznymi nazywane są aerożelami koloidalnymi. W takiej strukturze dominują mikropory (mikroporowatość sferycznych cząstek), ale jak wynika z obserwacji zdjęć SEM, największy wkład w całkowitą objętość porów wnoszą makropory. Dobierając odpowiednio ilość dodawanej soli, przy stałym stosunku $H_2O/MeOH$, można kontrolować wielkość mikrosfer budujących koloidalny aerożel (CA-27 i CA-30, rys. 13a i 12a). Zaobserwowano, że struktura i kształt cząstek aerożeli nie zmienia

się w wyniku karbonizacji, tak więc aerożel węglowy zachowuje strukturę aerożelu organicznego (OA-30 i CA-30, rys. 12b i 12a).

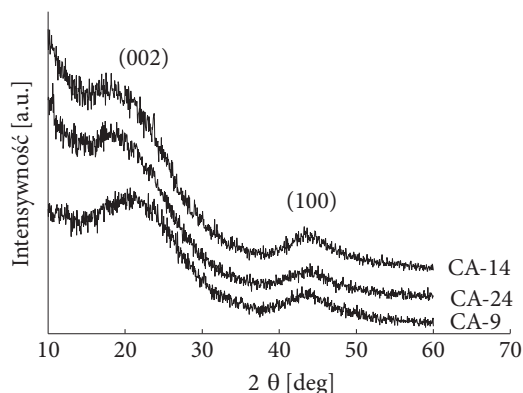
Przy znacznych powiększeniach można stwierdzić, że powierzchnia sferycznych cząstek aerożeli jest bardzo czysta i gładka, a struktura nie zawiera makro- i mezoporów (rys. 13b). Jednak jeśli sól nieorganiczna nie zostanie dokładnie usunięta w procesie oczyszczania, można ją obserwować w postaci małych kryształków przylegających do powierzchni cząstek aerożelu (rys. 14a). Mogą być one całkowicie usunięte poprzez dodatkowe oczyszczanie aerożelu w wodzie (CA-3, rys. 14b). Co ciekawe, nie zaobserwowano zależności między morfologią otrzymanych aerożeli a rodzajem dodawanej na etapie polimeryzacji soli nieorganicznej. Otrzymywane w obecności odpowiednio NaCl i NH_4ClO_4 aerożele CA-3 i CA-32 (rys. 13b i 14b) mają niemal identyczną morfologię.

Obserwacje zdjęć SEM dostarczają również cennych informacji na temat struktury porowatej aerożeli węglowych. Niskotemperaturowa adsorpcja N_2 jest użyteczna do analizy porów nie większych niż 50 nm, tak więc duże makropory występujące między mikrometrycznymi ziarnami aerożeli koloidalnych (porowatość międzyziarnowa) nie może być analizowana przy zastosowaniu tej techniki (bardziej przydatna byłaby porozymetria rtęciowa) [20]. Biorąc pod uwagę kształt izoterm adsorpcji i zdjęcia SEM można stwierdzić, że duża powierzchnia właściwa mikrostrukturalnych, koloidalnych aerożeli CA-33, -30, -3, -14 i -11 wynika z mikroporowatości cząstek aerożeli węglowych. Natomiast znaczną, ale nieregularną mezoporowatość aerożeli CA-9 i -24 tworzą szczeliny występujące między nanostrukturalnymi cząstkami tych materiałów.

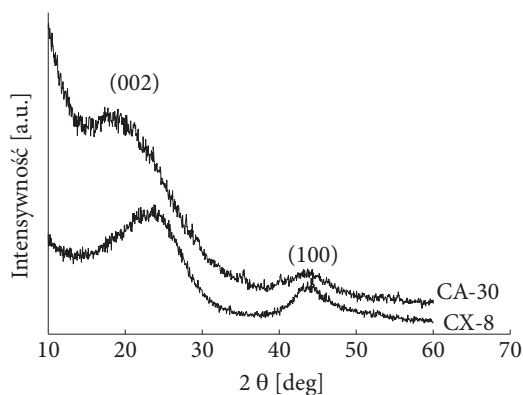
2.6. Analiza rentgenograficzna aerożeli węglowych

Wybrane próbki aerożeli węglowych (karbonizowanych w temperaturze 900°C) poddano badaniom dyfraktometrycznym w celu oceny stopnia ich krystalizacji. Do badań zastosowano dyfraktometr D500 firmy Siemens. Analizy wykonano przy użyciu linii $\text{CuK}\alpha$ promieniowania rentgenowskiego. Pomiarów widm wykonano w przedziale kątów 2θ od 20° do 60° z krokiem $0,02^\circ$. Wyniki pomiarów w postaci zbioru wartości 2θ oraz odpowiadających im całkowitych natężeń refleksów porównywano z bazą danych ICPSS za pomocą programu XRAYAN z pakietu standardowego oprogramowania dyfraktometru. Wyniki analiz przedstawiono na rysunkach 15 i 16. Szerokie refleksy w obszarze kątów 2θ około 20° i 43° odpowiadają uporządkowaniu warstw grafenowych w kierunku 002 i 100. Dla próbek CA-14, -24, -30 sygnał 002 jest wyraźnie przesunięty w stronę niższych kątów. Szerokość refleksów i ich przesunięcie w lewo wskazuje na bardzo niski stopień krystalizacji węgla w badanych materiałach. Kserożel węglowy CX-8 charakteryzuje się zdecydowanie wyższym stopniem grafityzacji (pik dyfrakcyjny 002 zdecydowanie bardziej intensywny i przesunięty w kierunku wyższych kątów). To wynik jego dużej

gęstości i braku porowatości. W tabeli 4 zestawiono parametry opisujące stopień grafityzacji badanych żeli węglowych. Wartości te obliczono metodą Scherrera z szerokości refleksu (002) w połowie jego wysokości.



Rys. 15. Dyfraktogramy aerożeli węglowych CA-9, -14, -24 otrzymanych w wyniku karbonizacji w temperaturze 900°C



Rys. 16. Dyfraktogramy aerożelu węglowego CA-30 i kserożelu węglowego CX-8 otrzymanych w wyniku karbonizacji w temperaturze 900°C

Kserożel węglowy CX-8 charakteryzujący się wartością odległości międzyplaszczynowej $d_{002} = 0,370$ nm (dla wysoko uporządkowanego grafitu pirolitycznego HOPG wartość ta wynosi 0,335 nm), średnią wysokością krystalitu $L_c = 1,1$ nm (ilość warstw grafenowych w jednym pakiecie) i średnicą krystalitu $L_a = 3,8$ nm (wymiar płaszczyzn warstw grafenowych), zawiera nanokrystality grafitu o wysokości odpowiadającej około trzem warstwom grafenowym. Jest to najlepiej zgrafityzowany materiał ze wszystkich poddanych analizie próbek, jednak wciąż pozostaje w dużym stopniu amorficzny. CA-9 z wartościami $d_{002} = 0,393$ nm,

$L_c = 0,9$ nm i $L_a = 1,4$ nm, zawiera nanokrystality o wysokości odpowiadającej około dwóm warstwom grafenowym. Dla materiałów CA-24, -14 i -30, wartość d_{002} jest jeszcze wyższa, a L_c i L_a , czyli prostopadły i równoległy wymiar kryształu w stosunku do płaszczyzny, jeszcze niższe, co wskazuje na bardzo nieuporządkowaną strukturę krystaliczną.

Mikrostrukturę aerożeli węglowych tworzą pakiety usieciowanych warstw grafenowych (grafitopodobne mikrokrystality) zorganizowane w rozbudowaną trójwymiarową sieć. Trwałość struktury zapewnia występowanie kowalencyjnych wiązań poprzecznych i mostków węglowych łączących poszczególne warstwy grafenowe.

TABELA 4

Wartości parametrów struktury krystalograficznej węgla badanych próbek aerożeli wyznaczone metodą rentgenograficzną

Próbka	L_c [nm]	L_a [nm]	d_{002} [nm]	L_c/d_{002}
CX-8	1,1	3,8	0,370	~3
CA-9	0,9	1,4	0,393	~2
CA-14, -24, -30	< 0,9	< 1,4	> 0,400	< 2

3. Dyskusja wyników

Rezorcyna reaguje z furfurałem w reakcji addycji w pozycji 2-, 4-, i 6- pierścienia aromatycznego, tworząc rezorcynowo-furfuralowe pochodne, które reagują dalej w katalizowanej kwasem reakcji kondensacji. W wyniku kondensacji między pierścieniami benzenowymi powstają mostki eterowe i tworzą się usieciowane klastry polimerowe. Przedstawiona na rysunku 3 struktura produktu kondensacji rezorcyny i furfuralu została zaczerpnięta z pracy [45]. Warto dodać, że furfural jest podatny na autokondensację w środowisku kwaśnym (jako katalizatora używano HCl). Również zasadowe katalizatory są proponowane jako bardziej wydajne środki sieciujące [45, 46]. Furfural może też reagować z metanolem (stosowanym jako środowisko reakcji) [47].

Jak zaobserwowano, struktura aerożeli może być łatwo kontrolowana przez wartość stosunku woda/metanol w mieszaninie wyjściowej. Metanol zwiększa rozpuszczalność furfuralu, a przede wszystkim hydrofobowych produktów polikondensacji, zwiększając dyspersję zolu (polimeru) w roztworze. Separacja faz zostaje opóźniona, co pozwala uzyskać wysoki stopień usieciowania żelu [2]. W konsekwencji powstają żele o mniejszych cząstkach, pozbawione makroporów (żele polimeryczne). W przypadku małej zawartości metanolu (dużej wartości stosunku $H_2O/MeOH$) i obecności soli nieorganicznej, polimer szybciej wytrąca się

z roztworu (separacja faz zachodzi przy znacznie mniejszym stopniu usieciowania). Jony soli mogą stabilizować cząstki zolu, powodując ich wzajemne elektrostatyczne odpychanie, przez co przyspieszają separację fazy polimerowej. Jeżeli separacja faz zachodzi przy niskim stopniu usieciowania polimeru, powstaje mikrometryczna struktura koloidalna (mikroporowate żele koloidalne). Jeśli cząstki zolu są zbyt duże (słabo usieciowany polimer), wytrącają się z roztworu jako bezpostaciowy osad — separacja faz zachodzi na poziomie mikrometrycznym [39].

Sferyczne, mikroporowate cząstki aerożeli węglowych łączą się wzajemnie, tworząc rozbudowaną trójwymiarową strukturę (sieć 3D), natomiast znaczna przestrzeń między mikrocząstkami stanowi makropory o wymiarach kilku mikrometrów. Dzięki takiej mikro-makroporowatej strukturze aerozele nie kurczą się znacznie (zachowują strukturę porowatą) w trakcie tradycyjnego suszenia (od około 20% do 60%). Obecność makroporów umożliwia znaczne zmniejszenie ciśnienia kapilarnego w porach suszonego żelu, które odpowiada za niszczenie struktury porowatej materiału [48]. Konsekwencją obniżenia ciśnienia kapilarnego jest mały skurcz w procesie tradycyjnego suszenia, a co za tym idzie, mała gęstość aerożelu [36]. Natomiast aerozele CA-9 i -24 zbudowane z ciasno upakowanych nanometrycznych cząstek kurczą się znacznie w wyniku suszenia (do 75%), ich struktura porowata zapada się pod wpływem dużych ciśnień kapilarnych, które nie występują w przypadku dużych makroporów. W rezultacie materiały te mają dużą gęstość. Nanostrukturalny kserożel CX-8 kurczący się aż o 85% i jest już zupełnie nieporowaty, pierwotna struktura porowata tego akwa-alkożelu zostaje całkowicie zniszczona w procesie suszenia.

Piroliza aerożeli R-F prowadzi do 50-60% ubytku masy. Szczegółowa analiza TG/DSC i IR [49] pozwoliła wyróżnić poszczególne etapy karbonizacji aerożeli węglowych. Początkowo następuje wydzielenie resztek rozpuszczalników i nieprzereagowanych substratów. Piroliza powyżej 200°C prowadzi do rozzerwania mniej trwałych wiązań w sieci polimerycznej (grup -OH) i tworzenie wolnych cząstek. Towarzyszy temu emisja części lotnych w postaci H₂O, CO₂, CO i CH₄ oraz przegrupowanie atomów węgla w bardziej stabilną formę aromatyczną [11, 38, 45, 50]. Między aromatycznymi makromolekułami węglowymi powstają także wiązania poprzeczne i dzięki tworzącej się sztywnej, usieciowanej strukturze węglowej możliwe jest powstanie mikroporowatości materiału. Według Lin [54], przemiany te prowadzą do rozrywania wiązań C-O w niskich i C-H w wysokich temperaturach. W miarę wzrostu temperatury pirolizy zwiększa się stopień uwęglenia i aromatyzacji struktury, na skutek eliminacji atomów wodoru i tlenu. Wydzielające się produkty gazowe karbonizacji dodatkowo rozwijają mikroporowatość aerożeli. Zasadnicza przemiana struktury chemicznej i fizycznej, czyli transformacja aerożelu organicznego w węglowy zachodzi w przedziale temperatur 200-750°C. Powyżej 750°C można już stwierdzić występowanie małych pakietów warstw poliskondensowanych sześciocłonowych pierścieni węglowych. Jednak istniejące pomiędzy

nimi silne wiązania poprzeczne uniemożliwiają ich wzajemne uporządkowanie i przebieg procesu pełnej grafityzacji [45, 49, 50-53].

Aerożele węglowe otrzymane z aerożeli rezorcynowo-furfuralowych należą do materiałów węglowych niegrafityzujących, zwanych także węglami „twardymi”. Materiały takie charakteryzują się dużą zawartością węgla nieuporządkowanego i usieciowaniem warstw grafenowych. Towarzyszy temu brak wzajemnej orientacji pakietów warstw i często silnie rozwinięta mikroporowość. Aerożele węglowe są więc amorficznymi materiałami zawierającymi nanodomeny grafitowe usieciowane wiązaniami C-C o hybrydyzacji sp^3 . Temperatura grafityzacji przekracza zwykle 2000°C [54], tak więc niegrafityzujące aerożele R-F pozostają niemal zupełnie amorficzne po dwugodzinnej karbonizacji w temperaturze 900°C .

Zwiększanie szybkości i temperatury karbonizacji aerożeli R-F prowadzi do zmniejszenia wartości S_{BET} . Piroliza powyżej 700°C powoduje stopniową degradację systemu mikroporów i mikroporowość zanika stopniowo wraz ze wzrostem temperatury karbonizacji [54, 55]. Zmiana składu mieszaniny wyjściowej reagentów (stosunku $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$, stężenia soli) pozwala kontrolować strukturę porowatą aerożeli w zakresie makroporów (do pewnego stopnia także mezoporów), natomiast struktura mikroporowata pozostaje niemal identyczna dla wszystkich próbek. Można więc wywnioskować, że duże pory powstają w procesie żelowania, a ich wielkość zależy od wielkości cząstek powstającego zolu, natomiast mikroporowość powstaje w procesie karbonizacji.

Aerożele R-F otrzymane z mieszanin o dużej wartości stosunku $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ i/lub dużym stężeniu soli mają charakterystyczną strukturę koloidalną. Materiały o podobnej mikrostrukturze i analogicznym systemie porów (materiał mikro-makroporowaty) otrzymano poprzez katalizowaną $\text{Mg}(\text{OH})_2$ kondensację rezorcyny z formaldehydem [26]. Stosując duże rozcieńczenia rezorcyny i formaldehydu i minimalne ilości katalizatora, Saliger i współpracownicy [48] otrzymali aerożele zbudowane ze sferycznych cząstek wielkości ok. $2\ \mu\text{m}$, między którymi występowały pory dochodzące do $7\ \mu\text{m}$. Koloidalne aerożele otrzymano również poprzez kondensację rezorcyny z formaldehydem katalizowaną $68\% \text{HNO}_3$ [56]. Aerożel węglowy zbudowany był z luźno upakowanych cząstek wielkości $3\ \mu\text{m}$, między którymi występowały pory $5\text{-}10\ \mu\text{m}$ (analogicznie do CA- 3 -32, -33, 30). Brandt i współpracownicy otrzymywali aerożele o morfologii zbliżonej do próbek CA-24, -32, w wyniku kondensacji rezorcyny i formaldehydu katalizowanej kwasem octowym [32]. Zmieniając stężenie kwasu, autorzy mogli kontrolować strukturę aerożelu w zakresie mikro- i nanostrukturalnym. Yosizawa i wsp. [9] zaobserwowali, że jeżeli kondensacja rezorcyny i formaldehydu przebiega w roztworze jonów Cu^{2+} , wielkość cząstek żelu zależy od stężenia soli Cu^{2+} . Przy stężeniu jonów Cu^{2+} równym $0,2\%$, otrzymali koloidalne aerożele zbudowane ze sferycznych cząstek wielkości $3\text{-}5\ \mu\text{m}$. Jeżeli stężenie soli miedzi przekraczało $0,2\%$, zol wytrącał się z roztworu i żelowanie nie zachodziło. Prawdopodobnie obecność odpowiedniej ilości metanolu pozwoliłaby wprowadzić

znaczłą ilość soli miedzi do roztworu i otrzymanie żelu. Tworzenie mikronowych cząstek aerożelu rezorcynowo-formaldehidowego zaobserwowali Bekyarova i wsp. dla kondensacji prowadzonej przy stosunkowo dużym stężeniu jonów Ce, Zr [10]. Autorzy tej pracy stwierdzili, że struktura powstającego żelu zależy od pH roztworu i natury chemicznej kationu metalu, podczas gdy Yosizawa sugerował kluczową rolę jonu Cu^{2+} w kształtowaniu morfologii powstającego żelu.

4. Podsumowanie

Kondensacja rezorcyny z furfurałem prowadzona w wodno-metanolowym roztworze NaCl lub NH_4ClO_4 pozwala otrzymywać żele organiczne, których struktura zależy od stosunku wody do metanolu i stężenia soli w wyjściowej mieszaninie substratów i nie zależy od rodzaju soli nieorganicznej. Zastosowane sole nie są solami metali przejściowych lub w ogóle nie zawierają jonu metalu, nie są też katalizatorami kondensacji rezorcyny i furfuralu (jako katalizator zastosowano stężony HCl) i wmywano je z sieci żelu przed procesem karbonizacji. Tradycyjne suszenie takich żeli i karbonizacja otrzymanych aerożeli organicznych jest dogodną metodą otrzymywania aerożeli węglowych o dobrze rozwiniętej powierzchni właściwej (250-580 m^2/g). Dobierając odpowiednio stosunek $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ i stężenie NaCl lub NH_4ClO_4 , otrzymuje się nanostrukturalne, bimodalne (mikro- i mezo-makroporowate), sztywne i twarde aerożele polimeryczne o dużej gęstości lub bimodalne (mikro-makroporowate) mikrostrukturalne pianki węglowe o małej trwałości mechanicznej i małej gęstości (aerożele koloidalne). Jeżeli stosunek $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ jest zbyt mały lub zbyt duży, to bez względu na ilość dodanej soli powstają albo jednorodne, nieporowate kompozyty polimer organiczny/sól nieorganiczna (materiały tego typu i ich zastosowania zaprezentowano m.in. w pracy [57]), albo żel nie powstaje w ogóle, a polimer wytrąca się z roztworu w postaci bezpostaciowego osadu. Co prawda, nie zauważono korelacji między składem mieszaniny wyjściowej a wartością S_{BET} , niemniej, wielkość powierzchni właściwej można kontrolować na etapie karbonizacji poprzez dobór temperatury i szybkości tego procesu.

Zaprezentowana powyżej metoda pozwala impregnować żele organiczne znaczną ilością soli nieorganicznych i jednocześnie kontrolować ich strukturę, może więc być dogodną metodą na wprowadzenie np. znacznych ilości metali przejściowych w sieć żeli węglowych. Dodatkowo otrzymywane żele mogą być suszone tradycyjnymi metodami, ponieważ dzięki licznym makroporom nie kurczą się znacznie w czasie suszenia i ich wyjątkowa struktura zostaje zachowana. Zwykle to pH roztworu oraz rodzaj i stężenie katalizatora, a także obecność danego kationu metalu przejściowego określają wielkość i morfologię cząstek aerożeli [35]. W procedurze zaproponowanej powyżej przypuszczalnie to nie pH roztworu ani

konkretny jon soli nieorganicznej determinują strukturę otrzymywanych aerożeli. Kluczowe znaczenie ma tu metanol zwiększający rozpuszczalność powstającego polimeru R-F w mieszaninie rozpuszczalników, a także stężenie dodawanego elektrolitu. Duże stężenie soli powoduje przyspieszenie separacji fazy R-F z roztworu, natomiast obecność metanolu opóźnia to zjawisko, dzięki czemu można uzyskać bardziej jednorodny (bardziej usieciowany) aerożel. Wyniki zaprezentowane w artykule [57] dowodzą, że obok rezorcynowo-furfuralowych, również inne aerożele organiczne (np. rezorcynowo-formaldehydowe) mogą być otrzymywane na drodze proponowanej powyżej syntezy.

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2006-2009 jako projekt badawczy nr 0 T00C 010 30.

Artykuł wpłynął do redakcji 29.05.2009 r. Zweryfikowaną wersję po recenzji otrzymano w sierpniu 2009 r.

LITERATURA

- [1] R. W. PEKALA, F. M. KONG, *Polym. Prep.*, 30, 1, 1989, 221.
- [2] R. W. PEKALA, D. W. SCHAEFER, *Macromolecules*, 26, 1993, 5487.
- [3] S. A. AL-MUHTASEB, J. A. RITTER, *Adv. Mater.*, 15, 2, 2003, 101.
- [4] K. BRODZIK, M. STOLARSKI, J. WALENDZIEWSKI, *Wiadomości Chemiczne*, 7-8, 2004, 58.
- [5] J. LU, X. WANG, Y. WANG, Q. HUANG, C. DAI, S. GAMBOA, P. J. SEBASTIAN, *J. Non-Cryst. Solids*, 354, 2008, 19.
- [6] A. W. P. FUNG, G. A. M. REYNOLDS, Z. H. WANG, M. S. DRESSELHAUS, G. DRESSELHAUS, R. W. PEKALA, *J. Non-Cryst. Solids*, 186, 1995, 200.
- [7] G. BIESMANS, D. RANDALL, E. FRANCAIS, M. PERRUT, *J. Non-Cryst. Solids*, 225, 1998, 36.
- [8] C. MORENO-CASTILLA, F. J. MALDONADO-HÓDAR, A. F. PÉREZ-CADENAS, *Langmuir*, 19, 2003, 5650.
- [9] N. YOSHIZAWA, H. HATORI, Y. SONEDA, Y. HANZAWA, K. KANEKO, M. S. DRESSELHAUS, *J. Non-Cryst. Solids*, 330, 2003, 99.
- [10] E. BEKYAROVA, K. KANEKO, *Adv. Mater.*, 12, 21, 2000, 1625.
- [11] H. WANG, Y. SHU, A. WANG, J. WANG, M. ZHENG, X. WANG, T. ZHANG, *Carbon*, 46, 2008, 2076.
- [12] F. J. MALDONADO-HÓDAR, C. MORENO-CASTILLA, J. RIVERA-UTRILLA, Y. HANZAWA, Y. YAMADA, *Langmuir*, 16, 9, 2000, 4367.
- [13] M. B. BRYNING, D. E. MILKIE, M. F. ISLAM, L. A. HOUGH, J. M. KIKKAWA, A. G. YODH, *Adv. Mater.*, 19, 2007, 661.
- [14] T. BORDJIBA, M. MOHAMED, L. H. DAO, *Adv. Mater.*, 20, 2008, 815.
- [15] F. J. MALDONADO-HÓDAR, A. F. PÉREZ-CADENAS, C. MORENO-CASTILLA, *Carbon*, 41, 2003, 1291.
- [16] R. FU, M. S. DRESSELHAUS, G. DRESSELHAUS, B. ZHENG, J. LIU, J. SATCHER JR., T. F. BAUMANN, *J. Non-Cryst. Solids*, 318, 2003, 223.
- [17] G. LV, D. WU, R. FU, Z. ZHANG, Z. SU, *J. Non-Cryst. Solids*, 354, 2008, 4567.

- [18] S. A. STEINER, T. F. BAUMANN, J. KONG, J. H. SATCHER, JR., M. S. DRESSELHAUS, *Langmuir*, 23, 2007, 5161.
- [19] A. H. LU, W. C. LI, E. L. SALABAS, B. SPLIETHOFF, F. SCHÜTH, *Chem. Mater.*, 18, 2006, 2086.
- [20] N. JOB, J. MARIE, S. LAMBERT, S. BERTHON-FABRY, P. ACHARD, *Energy Conversion and Management*, 49, 2008, 2461.
- [21] K. KADIRVELU, J. GOEL, C. RAJAGOPAL, *J. Hazard. Mater.*, 153, 2008, 502.
- [22] J. LI, X. WANG, Q. HUANG, S. GAMBOA, P. J. SEBASTIAN, *J. Power Sources*, 158, 2006, 784.
- [23] J. WANG, X. YANG, D. WU, R. FU, M. S. DRESSELHAUS, G. DRESSELHAUS, *J. Power Sources*, 185, 2008, 589.
- [24] A. FEAVER, G. CAO, *Carbon*, 44, 2006, 587.
- [25] C. MORENO-CASTILLA, F. J. MALDONADO-HÓDAR, J. RIVERA-ÚTRILLA, E. RODRIGUEZ-CASTELLON, *Appl. Catal., A*, 183, 1999, 345.
- [26] W.-C. LI, A.-H. LU, F. SCHÜTH, *Chem. Mater.*, 17, 2005, 3620.
- [27] T. HYEON, S. HAN, Y.-E. SUNG, K.-W. PARK, Y.-W. KIM, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42, 2003, 4352.
- [28] C. MORENO-CASTILLA, F. J. MALDONADO-HÓDAR, *Carbon*, 43, 2005, 455.
- [29] N. JOB, F. PANARIELLO, J. MARIEN, M. CRINE, J. P. PIRARD, A. LEONARD, *J. Non-Cryst. Solids*, 352, 2006, 24.
- [30] D. WU, R. FU, *J. Porous Mater.*, 15, 2008, 29.
- [31] J. ZHOU, Y. JI, J. HE, C. ZHANG, G. ZHAO, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 114, 2008, 424.
- [32] R. BRANDT, R. PETRIČEVIĆ, H. PRÖBSTLE, J. FRICKE, *J. Porous Mater.*, 10, 2003, 171.
- [33] Y. ZHU, H. HU, W. LI, H. ZHAO, *J. Non-Cryst. Solids*, 352, 2006, 3358.
- [34] Y. ZHU, H. HU, W. C. LI, X. ZHANG, *J. Power Sources*, 162, 2006, 738.
- [35] N. JOB, R. PIRARD, J. MARIEN, J.-P. PIRARD, *Carbon*, 42, 2004, 619.
- [36] D. WU, R. FU, M. S. DRESSELHAUS, G. DRESSELHAUS, *Carbon*, 44, 2006, 675.
- [37] D. WU, R. FU, S. ZHANG, M. S. DRESSELHAUS, G. DRESSELHAUS, *Carbon*, 42, 2004, 2033.
- [38] F. J. MALDONADO-HÓDAR, C. MORENO-CASTILLA, A. F. PÉREZ-CADENAS, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 69, 2004, 119.
- [39] N. JOB, R. PIRARD, J. MARIEN, J.-P. PIRARD, *Carbon*, 42, 2004, 3217.
- [40] T. F. BAUMANN, G. A. FOX, J. H. SATCHER, N. YOSHIZAWA, R. FU, M. S. DRESSELHAUS, *Langmuir*, 18, 2002, 7073.
- [41] R. FU, T. F. BAUMANN, S. CRONIN, G. DRESSELHAUS, M. S. DRESSELHAUS, J. H. SATCHER JR., *Langmuir*, 21, 2005, 2647.
- [42] N. JOB, R. PIRARD, B. VERTRUYEN, J.-F. COLOMER, J. MARIEN, J.-P. PIRARD, *J. Non-Cryst. Solids*, 353, 2007, 2333.
- [43] D. FAIRÉN-JIMÉNEZ, F. CARRASCO-MARÍN, C. MORENO-CASTILLA, *Carbon*, 44, 2006, 2301.
- [44] R. FU, B. ZHENG, J. LIU, M. S. DRESSELHAUS, G. DRESSELHAUS, J. H. SATCHER JR., T. F. BAUMANN, *Adv. Funct. Mater.*, 13, 7, 2003, 558.
- [45] D. WU, R. FU, Z. YU, *J. Appl. Polym. Sci.*, 96, 2005, 1429.
- [46] D. WU, R. FU, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 96, 2006, 115.
- [47] D. F. ALBERT, G. R. ANDREWS, R. S. MENDENHALL, J. W. BRUNO, *J. Non-Cryst. Solids*, 296, 2001, 1.
- [48] R. SALIGER, V. BOCK, R. PETRIČEVIĆ, T. TILLOTSON, S. GEIS, J. FRICKE, *J. Non-Cryst. Solids*, 221, 1997, 144.
- [49] J. KUHN, R. BRANDT, H. MEHLING, R. PETRIČEVIĆ, J. FRICKE, *J. Non-Cryst. Solids*, 225, 1998, 58.

- [50] W. C. LI, C. H. LU, S. C. GUO, *Carbon*, 39, 2001, 1989.
- [51] T. GUO, J. ZHU, X. CHEN, M. SONG, B. ZHANG, *J. Non-Cryst. Solids*, 353, 2007, 2893.
- [52] Y. HANZAWA, H. HATORI, N. YOSHIZAWA, Y. YAMADA, *Carbon*, 40, 2002, 575.
- [53] J. KUHN, R. BRANDT, H. MEHLING, R. PETRIČEVIĆ, J. FRICKE, *J. Non-Cryst. Solids*, 225, 1998, 58.
- [54] A. OYA, H. MARSH, *J. Mater. Sci.*, 17, 1982, 309.
- [55] F. PÉREZ-CABALLERO, A-L. PEIKOLAINEN, M. UIBU, R. KUUSIK, O. VOLOBUJEVA, M. KOEL, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 108, 2008, 230.
- [56] C. I. MERZBACHER, S. R. MEIER, J. R. PIERCE, M. L. KORWIN, *J. Non-Cryst. Solids*, 285, 2001, 210.
- [57] S. CUDZIŁO, W. KICIŃSKI, *Propellants, Explos. Pyrotech.*, 34, 2009, 155.

W. KICIŃSKI

Carbon aerogels obtained from resorcinol-furfural precursors

Abstract. Acidic condensation of resorcinol with furfural carried out in water-methanol solution of inorganic salts (NaCl or NH_4ClO_4) leads to organic R-F gel. After removing the salt from the gel network, the purified gel can be dried under ambient conditions without significant shrinkage, so the supercritical drying can be avoided, and an organic aerogel can be obtained through a simpler procedure. By changing the $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ ratio and/or the inorganic salt amount, the structure of the created gel can be controlled in the nano- and micron-level and as a result polymeric (nano-sized) or colloidal (micron-sized) aerogels can be produced. Carbonization of the colloidal aerogels yields bimodal micro-macroporous carbonaceous materials with the structure of microfoam and low density, while carbonization of the polymeric ones yields bimodal, micro- and meso-macroporous carbonaceous materials with high density and mechanical strength. Specific surface area of the carbon aerogels ranged from 250 to 580 m^2/g . The obtained organic and carbon aerogels were investigated by the means of SEM, XRD, elemental analysis, N_2 adsorption, and TG.

Keywords: sol-gel synthesis, carbon aerogel, colloidal structure, polycondensation

Universal Decimal Classification: 541.182:546.26

