



Termodynamiczna charakterystyka właściwości adsorpcyjnych nanoporowatych węgla otrzymanych przy użyciu twardych i miękkich matryc

JERZY CHOMA, MIETEK JARONIEC¹, JOANNA GÓRKA¹,
KATARZYNA JEDYNAK²

Wojskowa Akademia Techniczna, Instytut Chemii, 00-908 Warszawa, ul. S. Kaliskiego 2

¹Department of Chemistry Kent State University, Kent 44 242 Ohio, USA

²Uniwersytet Humanistyczno-Przyrodniczy Jana Kochanowskiego, Instytut Chemii,
25-406 Kielce, ul. Świętokrzyska 15G

Streszczenie. Izotermy adsorpcji azotu wykorzystano do badania struktury porowatej węgla otrzymanych metodą twardego i miękkiego odwzorowania. Parametry strukturalne obliczono na podstawie izoterm adsorpcji azotu wyznaczając powierzchnię właściwą BET, całkowitą objętość porów, objętość mikroporów i mezoporów jak również funkcję rozkładu objętości porów uzupełnione analizą funkcji rozkładu potencjału adsorpcyjnego zapewniającą lepszą charakterystykę nanoporowatych węgla. Pokazano, że dla węgla o dużych powierzchniach właściwych funkcja rozkładu potencjału adsorpcyjnego (APD) daje znacznie lepsze wartości pola powierzchni niż metoda BET dlatego, że APD jest funkcją termodynamiczną niezależną od modelu adsorpcji. Metoda BET przeszacowuje powierzchnię właściwą dla wysoce mikroporowatych węgla, natomiast w innych przypadkach obie metody dają podobne wyniki.

Słowa kluczowe: nanoporowate węgle, twarde i miękkie odwzorowanie, funkcja rozkładu potencjału adsorpcyjnego, całkowita powierzchnia właściwa

Symbol UKD: 546.26

1. Wstęp

Nanoporowate węgle otrzymane przy użyciu twardych i miękkich matryc cieszą się bardzo dużym zainteresowaniem, z uwagi na ich potencjalne zastosowania w adsorpcji, katalizie i ochronie środowiska [1, 2]. Badania tego typu materiałów

węglowych zostały zapoczątkowane w 1999 r. przez Ryoo i wsp. [3], którzy opisali syntezę uporządkowanego mezoporowatego węgla (*ordered mesoporous carbon* — OMC) z wykorzystaniem uporządkowanej krzemionki (*ordered mesoporous silica* — OMS) MCM-48 o symetrii $Ia3d$ jako twardej matrycy. Podczas tej syntezy uporządkowaną krzemionkę MCM-48 impregnowano wodnym roztworem sacharozy w obecności kwasu siarkowego jako katalizatora procesu karbonizacji, który prowadzono w temperaturach 800-1100°C. Matrycę krzemionkową usunięto z kompozytu krzemionkowo-węglowego za pomocą roztworu NaOH. Otrzymany uporządkowany mezoporowaty węgiel oznaczony symbolem CMK-1 zawierał pory o średnicach ok. 3 nm. Tą syntezą zainicjowano bardzo intensywne badania otrzymywania uporządkowanych nanoporowatych węgla na drodze odwzorowania najróżniejszych porowatych i nieporowatych materiałów nazywanych twardymi matrycami w tym: uporządkowanych mezoporowatych krzemionek, mikroporowatych zeolitów, koloidalnych nanocząstek krzemionkowych, koloidalnych kryształów krzemionkowych itp. [4-8].

Ciekawą metodę otrzymywania nanoporowatych węgla w postaci monolitów, z wykorzystaniem monolitów złożonych z kulistych nanocząstek krzemionkowych jako twardych matryc, zaproponowali Jaroniec i wsp. [9]. Najpierw przygotowano monolit krzemionkowy w kształcie walca, prasując pod ciśnieniem 3 MPa nanocząstki krzemionki o wymiarach ok. 24 nm uzyskane w wyniku odparowania koloidalnego roztworu. Następnie monolit zaimpregnowano roztworem kwasu szczawiowego jako katalizatora polimeryzacji, wysuszono i poddano impregnacji mieszaniną rezorcynolu i aldehydu krotonowego, jako prekursorów węglowych. W odpowiednio dobranych warunkach temperaturowych przeprowadzono proces polimeryzacji i karbonizacji, by ostatecznie rozpuścić matrycę krzemionkową. Otrzymany monolit mezoporowatego węgla miał jednorodne, sferyczne pory o średnicy bliskiej wymiarowi koloidalnej krzemionki, powierzchnię właściwą BET (Brunauer, Emmett i Teller) równą ok. 1300 m²/g i całkowitą objętość porów równą 4,3 cm³/g. W celu rozwinięcia mikroporowatości w tym monolicie przeprowadzono jego chemiczną aktywację za pomocą KOH w temperaturze 700°C. Otrzymano mikro-mezoporowaty węgiel o powierzchni właściwej BET ponad 2300 m²/g i objętości mikroporów 0,8 cm³/g.

W pracy [10] zaproponowano prostą strategię syntezy mikro-mezoporowatego węgla z wykorzystaniem koloidalnej krzemionki i kopolimeru poli(chlorku winylidenu i chlorku winylu) (saranu) jako prekursora węglowego. Dla porównania otrzymano węgiel z samego kopolimeru, bez dodatku koloidalnej krzemionki, który był całkowicie mikroporowaty. Węgiel o mieszanej strukturze (mikro-mezoporowatej) charakteryzował się dużą powierzchnią właściwą ok. 850 m²/g, natomiast węgiel mikroporowaty miał jeszcze większą powierzchnię właściwą, tj. ok. 1000 m²/g. Metoda ta jest bardzo podobna do metody koloidalnego odwzorowania zaproponowanej przez Li i Jarońca [11].

W przeciwieństwie do strategii syntezy nanoporowatych węgli, w której wykorzystuje się twarde matryce, Tanaka i wsp. [12], Yang i Zhao [13] oraz Liang i Dai [7] zaproponowali sposób syntezy, który nie wymaga stosowania twardych matryc. W związku z tym zredukowano liczbę etapów procesu, a więc uproszczono go na tyle, że synteza węgla może być prowadzona na większą skalę. Ta nowa strategia, znana jako miękkie odwzorowanie, sprowadza się do zastosowania termicznie nie-trwałego kopolimeru blokowego jako miękkiej matrycy, oraz termoutwardzalnego polimeru, np. żywicy fenolowej stosowanej jako prekursor węglowy. Produktem pośrednim jest kompozyt polimerowo-polimerowy, który poddany obróbce cieplnej traci miękka matrycę na skutek jej rozkładu. Po dalszym zwiększeniu temperatury, np. do 700-900°C w atmosferze obojętnej, żywica fenolowa ulega karbonizacji, przekształcając się w mezoporowaty uporządkowany węgiel [7, 12-14]. Termoutwardzalne polimery (prekursory węglowe) można otrzymywać w reakcji polikondensacji fenolu, rezorcynolu lub floroglucyny z formaldehydem, paraformaldehydem, aldehydem krotonowym lub furfurałem w obecności kopolimeru trójblokowego: politlenku etylenu-politlenku propylenu-politlenku etylenu w charakterze miękkiej matrycy [7, 12-14]. W ten sposób otrzymane mezoporowate węgle charakteryzują się bardzo małą mikroporowatością. W celu rozwinięcia dodatkowej mikroporowatości, zaproponowano proces aktywacji tych materiałów za pomocą KOH [15]. Pokazano, że proces chemicznej aktywacji istotnie zwiększa udział mikroporów w całkowitej porowatości węgla, co także przyczynia się do wzrostu powierzchni właściwej BET i całkowitej objętości porów.

W niniejszej pracy serię nanoporowatych materiałów węglowych zsyntezowanych metodą twardego odwzorowania z wykorzystaniem koloidalnych nanocząstek krzemionkowych oraz metodą miękkiego odwzorowania z wykorzystaniem kopolimeru trójblokowego charakteryzowano za pomocą funkcji rozkładu potencjału adsorpcyjnego. Potencjał adsorpcyjny A jest zdefiniowany jako zmiana energii swobodnej Gibbsa (ΔG) ze znakiem minus [16]:

$$A = - \Delta G = RT \ln(p_o / p), \quad (1)$$

gdzie R jest uniwersalną stałą gazową, T — temperaturą bezwzględną, p_o — ciśnieniem pary nasyconej, natomiast p — ciśnieniem równowagowym pary lub gazu.

Zależność pomiędzy objętością adsorbentu zaadsorbowanego na danym adsorbencie a potencjałem adsorpcyjnym A jest nazywana krzywą charakterystyczną adsorpcji $V(A)$. Przykładowe krzywe charakterystyczne adsorpcji dla węgli aktywnych zostały pokazane np. w pracy [17]. Pierwsza pochodna charakterystycznej krzywej adsorpcji względem potencjału adsorpcyjnego A ze znakiem minus jest nazywana funkcją rozkładu tego potencjału $X(A)$:

$$X(A) = - \frac{dV}{dA}. \quad (2)$$

Zgodnie z metodą przybliżenia kondensacyjnego [18] rozkład potencjału adsorpcyjnego (*adsorption potential distribution* — APD) $X(A)$ dostarcza podobnych informacji co funkcja rozkładu energii adsorpcji, ponieważ potencjał adsorpcyjny A jest równy różnicy energii adsorpcji ε oraz energii adsorpcji ε_0 , charakterystycznej dla danego materiału [17]:

$$A = \varepsilon - \varepsilon_0. \quad (3)$$

Dotychczas funkcję rozkładu potencjału adsorpcyjnego wykorzystywano najczęściej do charakterystyki struktury porowatej węgla aktywnych [19-21], modyfikowanych węgla aktywnych [22], mikroporowatych zeolitów [23] oraz mezo-porowatych węgla poddanych procesowi grafityzacji [24] oraz do charakterystyki chemii powierzchni sadz [25] i grafitu (z wykorzystaniem danych inwersyjnej chromatografii gazowej) [26]. Funkcja rozkładu potencjału adsorpcyjnego odgrywa także ważną rolę w teoretycznych rozważaniach, dotyczących niejednorodności powierzchniowej najróżniejszych adsorbentów, przedstawionych w pracach Terzyka i wsp. [27, 28].

2. Część doświadczalna

Nanoporowate materiały węglowe. Do termodynamicznej charakterystyki właściwości adsorpcyjnych nanoporowatych węgla wykorzystano próbki zestawione w tabeli 1 wraz z odnośnikami literaturowymi i krótką informacją na temat ich otrzymywania. Próbki tych węgla zostały otrzymane dwiema różnymi metodami: przy użyciu twardej matrycy krzemionkowej — nanocząstek koloidalnej krzemionki oraz przy użyciu miękkiej matrycy polimerowej — trójblokowego kopolimeru Pluronic F127. Właściwości adsorpcyjne tych materiałów charakteryzowano na podstawie niskotemperaturowych izoterm adsorpcji azotu.

TABELA 1

Charakterystyka badanych węgla

| Symbol węgla | Krótką charakterystyka węgla | Literatura |
|--------------|--|------------|
| MC-RC | Mezoporowaty materiał węglowy z porami o wymiarach ok. 28 nm otrzymany przy użyciu monolitu sprasowanego z nanocząstek koloidalnej krzemionki (jako twardej matrycy) oraz rezorcynolu i aldehydu krotonowego (jako prekursorów węglowych). | [29] |

cd. tabeli 1

| | | |
|-----------|--|------|
| MC-RC-KOH | Mikro-mezoporowaty materiał węglowy otrzymany w wyniku chemicznej aktywacji węgla MC-RC za pomocą KOH w temperaturze 700°C. | [29] |
| MC-PP | Mezoporowaty materiał węglowy z porami o wymiarach ok. 31 nm otrzymany przy użyciu monolitu sprasowanego z nanocząstek koloidalnej krzemionki (jako twardej matrycy) oraz fenolu i paraformaldehydu (jako prekursorów węglowych). | [29] |
| MC-PP-KOH | Mikro-mezoporowaty materiał węglowy otrzymany w wyniku chemicznej aktywacji węgla MC-PP za pomocą KOH w temperaturze 700°C. | [29] |
| MC-RF | Mezoporowaty materiał węglowy z porami o wymiarach ok. 31 nm otrzymany przy użyciu monolitu sprasowanego z nanocząstek koloidalnej krzemionki (jako twardej matrycy) oraz rezorcynolu i furfuralu (jako prekursorów węglowych). | [29] |
| MC-RF-KOH | Mikro-mezoporowaty materiał węglowy otrzymany w wyniku chemicznej aktywacji węgla MC-RF za pomocą KOH w temperaturze 700°C. | [29] |
| CIC-Saran | Mikro-mezoporowaty węgiel otrzymany metodą koloidalnego odwzorowania nanocząstek krzemionki w wymiarach ok. 24 nm w makrocząstkach kopolimeru chlorku winylidenu i chlorku winylu (saranu) w temperaturze 850°C w atmosferze azotu. | [10] |
| Saran | Mikroporowaty materiał węglowy o wymiarach porów ok. 1 nm otrzymany w wyniku karbonizacji kopolimeru chlorku winylidenu i chlorku winylu (saranu) w temperaturze 850°C w atmosferze azotu. | [10] |
| C2 | Mezoporowaty materiał węglowy z porami o wymiarach ok. 10 nm otrzymany przy użyciu kopolimeru trójblokowego Pluronic F127 (jako miękkiej matrycy) oraz floroglucyny i formaldehydu (jako prekursorów węglowych) w obecności 37% kwasu solnego jako katalizatora reakcji polimeryzacji. | [10] |
| C2-700 | Mikro-mezoporowaty materiał węglowy otrzymany w wyniku posyntezy aktywacji chemicznej węgla C2 za pomocą KOH w temperaturze 700°C. | [10] |

Pomiary. Izotermy adsorpcji azotu wyznaczono w temperaturze -196°C za pomocą objętościowego analizatora adsorpcyjnego ASAP 2010 firmy Micromeritics (Norcross, GA, USA). Przed pomiarami adsorpcyjnymi próbki materiałów węglowych odgazowywano w temp 200°C w ciągu 2 godzin.

Obliczenia. Funkcję rozkładu potencjału adsorpcyjnego $X(A)$ wyznaczano, różniczkując numerycznie krzywe charakterystyczne $V(A)$ względem A . Jak wynika z wcześniejszych naszych rozważań [30] funkcje rozkładu potencjału adsorpcyjnego

dla większości węgla aktywnych wykazują dwa charakterystyczne minima. Pierwsze minimum na krzywej rozkładu potencjału adsorpcyjnego (patrząc od poziomu dużych wartości potencjału adsorpcyjnego, czyli od małych wartości ciśnień względnych) położone za pikiem odzwierciedlającym tworzenie monowarstwy azotu na powierzchni węglowej odpowiada pojemności monowarstwy, czyli pozwala wyznaczyć powierzchnię właściwą materiału węglowego. Drugie minimum wynika z zapełnienia mikroporów i utworzenia monowarstwy na powierzchni mezoporów [30]. Wartość ciśnienia względnego $p/p_{o,X(A)}$, odpowiadająca pierwszemu minimum na krzywej rozkładu potencjału adsorpcyjnego, jest określona następującą zależnością:

$$p / p_{o,X(A)} = \exp \left[- A_{X(A)} / (RT) \right], \quad (4)$$

gdzie $A_{X(A)}$ jest wartością potencjału, dla którego występuje pierwsze minimum na krzywej rozkładu $X(A)$.

Wartość ciśnienia względnego $p/p_{o,X(A)}$ pozwala określić pojemność monowarstwy $a_{m,X(A)}$ na podstawie doświadczalnej izotermy adsorpcji i następnie obliczyć całkowitą powierzchnię właściwą węgla przy użyciu zależności:

$$S_A = a_{m,X(A)} \omega N_A, \quad (5)$$

gdzie ω jest powierzchnią zajmowaną przez pojedynczą cząsteczkę azotu w monowarstwie równą $0,162 \text{ nm}^2$ i N_A jest liczbą Avogadra.

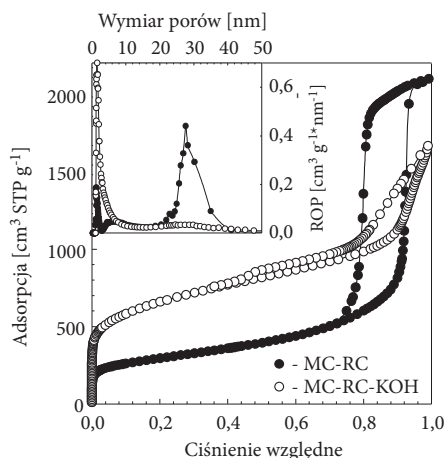
Ponadto wyznaczono standardowe parametry charakteryzujące nanoporowate węgle, korzystając z doświadczalnych izoterm adsorpcji azotu. Powierzchnię właściwą BET (Brunauer, Emmett i Teller), S_{BET} , obliczono w przedziale ciśnień względnych od 0,05 do 0,2 [31]. Całkowitą objętość porów, V_p , wyznaczono na podstawie pojedynczego punktu izotermy adsorpcji dla ciśnienia względnego p/p_o równego 0,99 [31].

Funkcje rozkładu objętości porów (*pore size distribution PSD*) wyznaczono na podstawie krzywej adsorpcyjnej izoterm adsorpcyjno-desorpcyjnych, wykorzystując metodę KJS (Kruka-Jarońca-Sayari) [32] opartą na metodzie BJH (Barrett-Joyner-Halendy) [33] dla cylindrycznych porów. W odróżnieniu od oryginalnej pracy [33] w prezentowanych badaniach zastosowano statystyczną grubość filmu adsorpcyjnego wyznaczoną na podstawie izotermy adsorpcji azotu na sadzy Cabot BP280 [34]. Statystyczną grubość filmu adsorpcyjnego azotu otrzymano przez porównanie izotermy adsorpcji azotu na sadzy Cabot BP280 w przedziale wielowarstwy, ze statystyczną grubością filmu adsorpcyjnego azotu na uporządkowanej mezoporowatej krzemionce MCM-41 [35]. Ponadto wykorzystano poprawioną relację Kelvina [32]. Całkując funkcję rozkładu objętości porów w przedziałach odpowiadających wymiarom mikroporów oraz mezoporów, otrzymano odpowiednio objętość mikroporów i mezoporów badanych węgla.

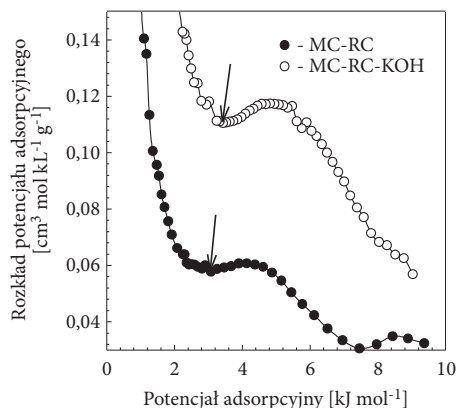
3. Analiza wyników

Termodynamiczną charakterystykę właściwości adsorpcyjnych nanoporowatych materiałów węglowych otrzymanych przy użyciu twardych i miękkich matryc przeprowadzono z wykorzystaniem niskotemperaturowych izoterm adsorpcji azotu. Izotermy te przedstawiono na rysunkach 1a-5a dla serii badanych węgli połączonych odpowiednio w pary: MC-RC i MC-RC-KOH; MC-PP i MC-PP-KOH; MC-RF i MC-RF-KOH; CIC-Saran i Saran oraz C2 i C2-700. Na każdym rysunku mamy więc izotermę adsorpcji azotu dla węgla mezoporowatego i mikro-mezoporowatego. Ponadto w lewym górnym rogu każdego rysunku (1a-5a) pokazano odpowiednie funkcje rozkładu objętości porów.

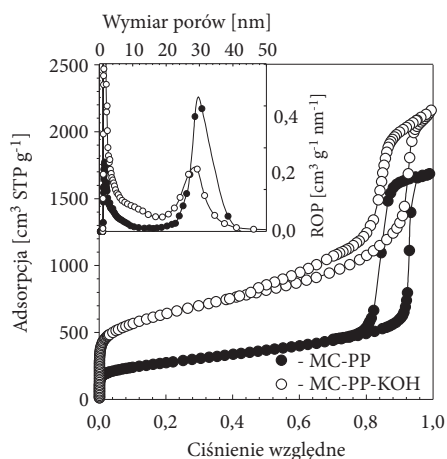
Na podstawie doświadczalnych izoterm adsorpcji azotu wyznaczono standardowe parametry struktury porowatej tych materiałów: powierzchnię właściwą S_{BET} , całkowitą objętość porów V_p dla ciśnienia względnego $p/p_0 = 0,99$ oraz objętość mikroporów V_{mi} i mezoporów V_{me} na podstawie funkcji rozkładu objętości porów KJS. Wartości parametrów przedstawiono w tabeli 2. Na podstawie tych parametrów można stwierdzić, że analizowane materiały bardzo różnią się strukturą porowatą. Powierzchnia właściwa S_{BET} zmienia się w przedziale od $497 \text{ m}^2/\text{g}$ dla węgla C2 do $2899 \text{ m}^2/\text{g}$ dla węgla MC-RF-KOH. Całkowita objętość porów V_t zmienia się w przedziale od $0,44 \text{ cm}^3/\text{g}$ dla węgla Saran do $3,65 \text{ cm}^3/\text{g}$ dla węgla MC-RF.



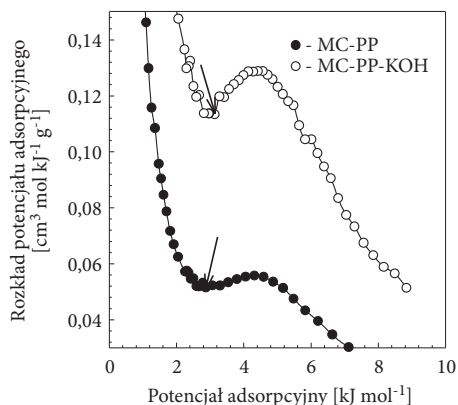
Rys. 1a. Niskotemperaturowe izotermy adsorpcji azotu i funkcje rozkładu objętości porów dla mezoporowatego węgla MC-RC i mikro-mezoporowatego węgla MC-RC-KOH po procesie aktywacji za pomocą KOH



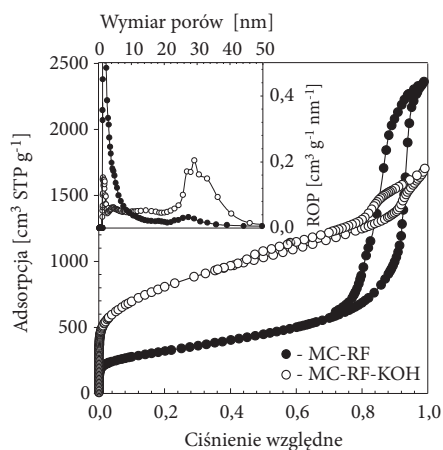
Rys. 1b. Funkcje rozkładu potencjału adsorpcyjnego wyznaczone na podstawie niskotemperaturowych izoterm adsorpcji azotu dla mezoporowatego węgla MC-RC i mikro-mezoporowatego węgla MC-RC-KOH po procesie aktywacji za pomocą KOH



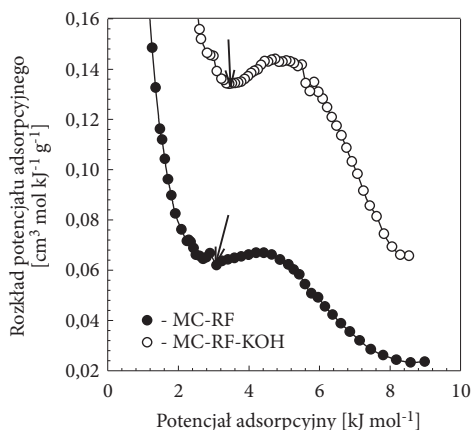
Rys. 2a. Niskotemperaturowe izotermy adsorpcji azotu i funkcje rozkładu objętości porów dla mezoporowatego węgla MC-PP i mikro-mezoporowatego węgla MC-PP-KOH po procesie aktywacji za pomocą KOH



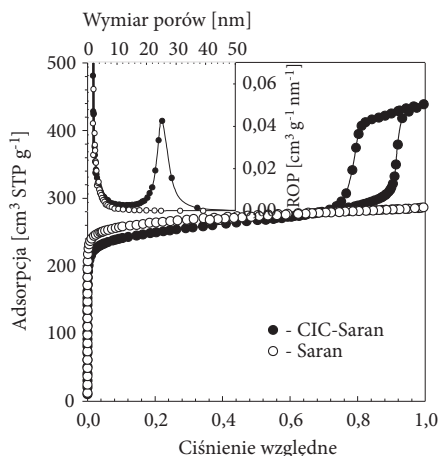
Rys. 2b. Funkcje rozkładu potencjału adsorpcyjnego wyznaczone na podstawie niskotemperaturowych izoterm adsorpcji azotu dla mezoporowatego węgla MC-PP i mikro-mezoporowatego węgla MC-PP-KOH po procesie aktywacji za pomocą KOH



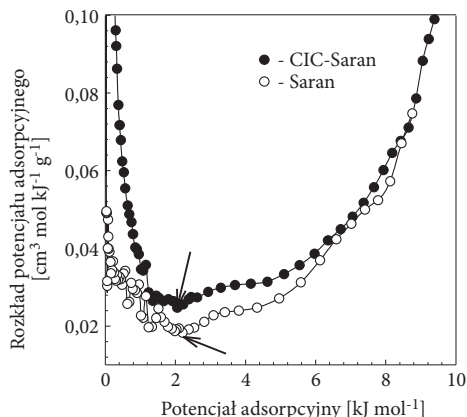
Rys. 3a. Niskotemperaturowe izotermy adsorpcji azotu i funkcje rozkładu objętości porów dla mezoporowatego węgla MC-RF i mikro-mezoporowatego węgla MC-RF-KOH po procesie aktywacji za pomocą KOH



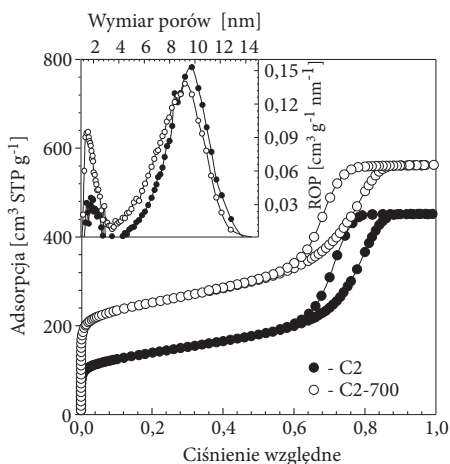
Rys. 3b. Funkcje rozkładu potencjału adsorpcyjnego wyznaczone na podstawie niskotemperaturowych izoterm adsorpcji azotu dla mezoporowatego węgla MC-RF i mikro-mezoporowatego węgla MC-RF-KOH po procesie aktywacji za pomocą KOH



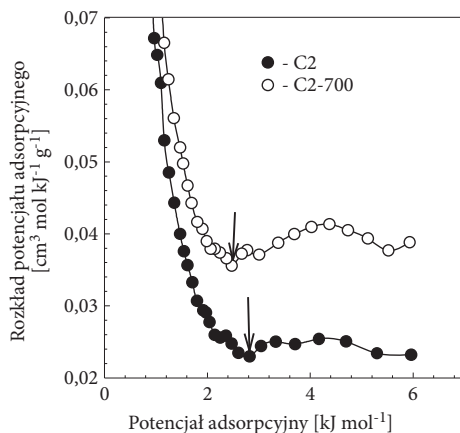
Rys. 4a. Niskotemperaturowe izotermy adsorpcji azotu i funkcje rozkładu objętości porów dla mikroporowatego węgla Saran i mikro-mezoporowatego węgla CIC-Saran



Rys. 4b. Funkcje rozkładu potencjału adsorpcyjnego wyznaczone na podstawie niskotemperaturowych izoterm adsorpcji azotu dla mikroporowatego węgla Saran i mikro-mezoporowatego węgla CIC-Saran



Rys. 5a. Niskotemperaturowe izotermy adsorpcji azotu i funkcje rozkładu objętości porów dla mezoporowatego węgla C2 i mikro-mezoporowatego węgla C2-700 po procesie aktywacji za pomocą KOH



Rys. 5b. Funkcje rozkładu potencjału adsorpcyjnego wyznaczone na podstawie niskotemperaturowych izoterm adsorpcji azotu dla mezoporowatego węgla C2 i mikro-mezoporowatego węgla C2-700 po procesie aktywacji za pomocą KOH

Najbardziej rozwiniętą mikroporowatością charakteryzował się węgiel MC-RF-KOH. Objętość mikroporów dla tego materiału V_{mi} równa się $1,19 \text{ cm}^3/\text{g}$. Najbardziej rozwiniętą mezoporowatością charakteryzował się natomiast węgiel MC-RF. Objętość mezoporów V_{me} dla tego węgla jest równa $3,40 \text{ cm}^3/\text{g}$. Warto podkreślić, że niektóre z tych parametrów są imponujące. Metody wykorzystane w niniejszej pracy do wyznaczania parametrów struktury porowatej materiałów nanoporowatych są znane, natomiast oryginalnym elementem tej pracy było wyznaczenie funkcji rozkładu potencjału adsorpcyjnego dla mezoporowatych węgli otrzymanych przy użyciu miękkich i twardych matryc krzemionkowych oraz wykorzystanie tych funkcji do charakterystyki wyżej wspomnianych materiałów węglowych.

Do wyznaczania funkcji rozkładu potencjału adsorpcyjnego wykorzystano doświadczalne izotermy adsorpcji azotu na badanych węglach. W pierwszym etapie przekształcono izotermę adsorpcji w zależność objętości adsorbentu, wypełniającego pory adsorbentu, od potencjału adsorpcyjnego A ; czyli otrzymano zależność $V(A)$, zwaną krzywą charakterystyczną. W drugim etapie krzywe charakterystyczne $V(A)$ różniczkowano numerycznie względem A i uzyskano funkcje rozkładu potencjału adsorpcyjnego $X(A)$ zgodnie z zależnością (2). Funkcje rozkładu potencjału adsorpcyjnego dla badanych nanoporowatych węgli są przedstawione na rysunkach 1b-5b i różnią się od tych, które uzyskuje się dla konwencjonalnych węgli aktywnych [25], gdyż mają tylko jeden dobrze wykształcony pik, a za nim ostry wzrost krzywej potencjału adsorpcyjnego dla małych wartości potencjału. Pik na krzywej rozkładu potencjału adsorpcyjnego odpowiada tworzeniu monowarstwy na powierzchni badanych nanoporowatych węgli. Ostry wzrost krzywej rozkładu jest natomiast związany z zapełnianiem mikro- i mezoporów o dużej objętości. W przypadku mikroporowatego węgla Saran i mikro-mezoporowatego węgla CIC-Saran nawet pik obrazujący tworzenie monowarstwy jest słabo wykształcony, a to za sprawą objętościowego zapełniania drobnych mikroporów, które decydują o charakterze porowatości tych materiałów. Minima za pikami tworzenia monowarstwy położone w przedziale $2,0 \div 3,5 \text{ kJ/mol}$ zostały wykorzystane do obliczenia, na podstawie zależności (5), całkowitej powierzchni właściwej badanych materiałów węglowych. Zostały one zaznaczone na rysunkach 1b-5b strzałkami. W tabeli 2 przedstawiono wartości potencjału adsorpcyjnego A_{min} , odpowiadające minimum ciśnienia względnego $p/p_{0,X(A)}$ (równanie 4), wartości adsorpcji monomolekularnej a_{min} wyznaczone z izotermy adsorpcji dla powyższego ciśnienia względnego oraz wartości całkowitej powierzchni właściwej badanych węgli S_A . Wartości tej powierzchni zmieniają się w przedziale od $497 \text{ m}^2/\text{g}$ dla węgla C2 do $1985 \text{ m}^2/\text{g}$ dla węgla MC-RF-KOH. Zgodność wartości całkowitej powierzchni właściwej S_A , wyznaczonej na podstawie analizy funkcji rozkładu potencjału adsorpcyjnego, z powierzchnią właściwą S_{BET} wyznaczoną metodą BET jest różna. W niektórych przypadkach, np. dla węgla Saran, ta zgodność jest bardzo dobra, a w innych np. węgla MC-RF-KOH powierzchnie te są bardzo różne. Jest to spowodowane charakterem struktury poro-

watej, szczególnie mikroporowatej. Powszechnie wiadomo, że metoda BET zawodzi w przypadku materiałów o budowie mikroporowatej, kiedy wymiar mikroporów pozwala na utworzenie kilku warstw adsorbentu. Kiedy w mikroporach tworzy się około dwóch warstw, wartość S_{BET} jest bliska wartości S_A . Na podkreślenie zasługuje to, że metoda wyznaczania powierzchni całkowitej materiału porowatego z minimum na krzywej rozkładu potencjału adsorpcyjnego jest metodą pozwalającą na dość dokładne wyznaczenie tej powierzchni, niezależnie od typu adsorbentu. Już wcześniej [30] udowodniono, że wartości S_A są bliższe wartościom rzeczywistym powierzchni porowatych węgla niż wartości S_{BET} . Analiza węgla o dobrze zdefiniowanej strukturze mezoporowatej jest dodatkowym potwierdzeniem użyteczności metody rozkładu potencjału adsorpcyjnego do oceny właściwości powierzchniowych materiałów węglowych.

TABELA 2

Parametry struktury porowatej badanych węgla wyznaczone na podstawie niskotemperaturowych izoterm adsorpcji azotu

| Symbol węgla | S_{BET}^* m ² /g | V_t^* cm ³ /g | V_{mi}^* cm ³ /g | V_{me}^* cm ³ /g | A_{min} kJ/mol | $p/p_{o,X(A)} \times 10^{-3}$ | a_{min} cm ³ STP/g | S_A m ² /g |
|--------------|---|-------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------|-------------------------------|---|----------------------------|
| MC-RC | 1040 | 3,25 | 0,14 | 3,17 | 3,08 | 8,20 | 191 | 832 |
| MC-RC-KOH | 2340 | 2,58 | 0,77 | 1,77 | 3,43 | 4,73 | 399 | 1740 |
| MC-PP | 975 | 2,61 | 0,20 | 2,40 | 2,87 | 11,30 | 182 | 791 |
| MC-PP-KOH | 2265 | 3,31 | 0,75 | 2,53 | 3,14 | 7,46 | 412 | 1795 |
| MC-RF | 1142 | 3,65 | 0,17 | 3,40 | 3,08 | 8,16 | 196 | 852 |
| MC-RF-KOH | 2899 | 2,63 | 1,19 | 1,44 | 3,44 | 4,65 | 456 | 1985 |
| CIC-Saran | 848 | 0,67 | 0,32 | 0,32 | 2,05 | 40,80 | 231 | 1006 |
| Saran | 1007 | 0,44 | 0,43 | 0 | 2,20 | 32,00 | 248 | 1080 |
| C2 | 497 | 0,70 | 0,04 | 0,66 | 2,82 | 12,20 | 100 | 497 |
| C2-700 | 901 | 0,87 | 0,22 | 0,64 | 2,47 | 21,00 | 208 | 901 |

S_{BET} — powierzchnia właściwa węgla wyznaczona metodą BET, V_t — całkowita objętość porów węgla dla $p/p_o = 0,99$, V_{mi} — objętość mikroporów węgla wyznaczona z rozkładu objętości porów, V_{me} — objętość mezoporów węgla wyznaczona z rozkładu objętości porów, A_{min} — wartość potencjału adsorpcyjnego odpowiadająca minimum na krzywej rozkładu potencjału adsorpcyjnego, $p/p_{o,X(A)}$ — ciśnienie względne odpowiadające wartości A_{min} , a_{min} — pojemność monowarstwy wyznaczona dla minimum na krzywej rozkładu potencjału adsorpcyjnego, S_A — powierzchnia całkowita węgla wyznaczona na podstawie funkcji rozkładu potencjału adsorpcyjnego.

Uwaga — parametry oznaczone * zostały wcześniej przedstawione w pracach [10], [15] i [29].

Podsumowując uzyskane wyniki można stwierdzić, że analiza funkcji rozkładu potencjału adsorpcyjnego może być z powodzeniem wykorzystywana do wyznaczania całkowitej powierzchni właściwej nanoporowatych węgli. Otrzymana-

ne rezultaty pozwalają na głębsze zrozumienie mechanizmu adsorpcji azotu na nanoporowatych węglach. Najpierw na powierzchni węglowej, dla niskich ciśnień względnych, tworzy się monowarstwa cząsteczek azotu, następnie dla nieco większych ciśnień (większych od 10^{-2}) zapełniają się najpierw mikropory, a następnie mezopory. Metodę analizy funkcji rozkładu potencjału adsorpcyjnego nazywa się termodynamiczną, dlatego że uzyskana całkowita powierzchnia właściwa nie jest obciążona założeniami modelowymi, co stanowi istotną zaletę tej metody.

KJ — Część wykonano w ramach pracy naukowej finansowanej ze środków na naukę w latach 2009-2012 jako projekt badawczy nr NN 204154836.

Artykuł wpłynął do redakcji 24.07.2009 r. Zweryfikowaną wersję po recenzji otrzymano we wrześniu 2009 r.

LITERATURA

- [1] J. CHOMA, M. JARONIEC, A. ZAWIŚLAK, *Mezoporowate węgle: synteza i właściwości*, Wiadomości Chem., 61, 5-6, 2008, 373-402.
- [2] J. CHOMA, M. JARONIEC, M. KLOSKE, A. ZAWIŚLAK, *Mezoporowate materiały węglowe: Synteza z wykorzystaniem matryc krzemionkowych i charakterystyka właściwości adsorpcyjnych*, Ochrona Środ., 30, 2, 2008, 3-15.
- [3] R. RYOO, S. H. JOO, S. JUN, *Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation*, J. Phys. Chem. B, 103, 1999, 7743-7747.
- [4] 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 nanostructure*, J. Am. Chem. Soc., 122, 2000, 10712-10713.
- [5] R. RYOO, S. H. JOO, M. KRUK, M. JARONIEC, *Ordered mesoporous carbons*, Adv. Mater., 13, 2001, 677-681.
- [6] A. H. LU, F. SCHÜTH, *Nanocasting: A versatile strategy for creating nanostructured porous materials*, Adv. Mater., 18, 2006, 1793-1805.
- [7] C. LIANG, S. DAI, *Synthesis of mesoporous carbon materials via enhanced hydrogen-bonding interaction*, J. Am. Chem. Soc., 128, 2006, 5316-5317.
- [8] C. LIANG, Z. LI, S. DAI, *Mesoporous carbon materials: synthesis and modification*, Angew. Chem. Int. Ed., 47, 2008, 3696-3717.
- [9] M. JARONIEC, J. CHOMA, J. GÓRKA, A. ZAWIŚLAK, *Colloidal silica templating synthesis of carbonaceous monoliths assuring formation of uniform spherical mesopores and incorporation of inorganic nanoparticles*, Chem. Mater., 20, 2008, 1069-1075.
- [10] J. CHOMA, M. JARONIEC, A. ZAWIŚLAK, J. GÓRKA, *Synteza i właściwości adsorpcyjne koloidalnie odwzorowanych nanoporowatych węgla otrzymanych z wykorzystaniem kopolimeru chlorku winylidenu i chlorku winylu*, Ochrona Środ., 31, 1, 2009, 3-7.
- [11] Z. LI, M. JARONIEC, *Colloidal imprinting: a novel approach to the synthesis of mesoporous carbons*, J. Am. Chem. Soc., 123, 2001, 9208-9209.
- [12] S. TANAKA, N. NISIYAMA, E. EGASHIRA, K. UEYAMA, *Synthesis of ordered mesoporous carbons with channel structure from an organic-organic nanocomposites*, Chem. Commun., 2005, 2125-2127.

- [13] H. F. YANG, D. Y. ZHAO, *Synthesis of replica mesostructures by the nanocasting strategy*, J. Mater. Chem., 15, 2005, 1217-1231.
- [14] 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., 112, 2008, 573-579.
- [15] J. GÓRKA, A. ZAWIŚLAK, J. CHOMA, M. JARONIEC, *KOH activation of mesoporous carbons obtained by soft-templating synthesis*, Carbon, 46, 2008, 1159-1161.
- [16] M. M. DUBININ, *Physical adsorption of gases and vapors in micropores*, Progress Surface Membrane Sci., 9, 1975, 1-70.
- [17] J. CHOMA, M. JARONIEC, *Characterization of nanoporous carbons by using gas adsorption isotherms, Activated carbon surfaces in environmental remediation*, T. J. BANDOSZ ed., Elsevier, Amsterdam, 2006, 107-158.
- [18] M. JARONIEC, R. MADEY, *Physical Adsorption on Heterogeneous Solid Surfaces*, Elsevier, Amsterdam, 1988.
- [19] M. JARONIEC, K. P. GADKAREE, J. CHOMA, *Relation between adsorption potential distribution and pore volume distribution for microporous carbons*, Colloids & Surfaces, 118, 1996, 203-210.
- [20] M. KRUK, M. JARONIEC, J. CHOMA, *Comparative analysis of simple and advanced sorption methods for assessment of microporosity in activated carbons*, Carbon, 36, 1998, 1447-1458.
- [21] V. M. GUN'KO, D. D. DO, *Characterization of pore structure of carbon adsorbents using regularization procedure*, Colloids & Surf., 193, 2001, 71-83.
- [22] J. CHOMA, M. JARONIEC, *A model-independent analysis of nitrogen adsorption isotherms on oxidized active carbons*, Colloids & Surf., 189, 2001, 103-111.
- [23] A. GIL, *Analysis of the micropore structure of various microporous materials from nitrogen adsorption at 77 K*, Adsorption, 4, 1998, 197-206.
- [24] H. DARMSTADT, C. ROY, S. KALIAGUINE, S. H. JOO, R. RYOO, *Pore structure and graphitic surface nature of ordered mesoporous carbons probed by low-pressure nitrogen adsorption*, Micropor. Mesopor. Mater., 60, 2003, 139-149.
- [25] M. KRUK, Z. LI, M. JARONIEC, W. R. BETZ, *Nitrogen adsorption study of surface properties of graphitized carbon blacks*, Langmuir, 15, 1999, 1435-1441.
- [26] F. THIELMANN, D. PEARSE, *Determination of surface heterogeneity profiles on graphite by finite concentration inverse gas chromatography*, J. Chromatogr. A, 969, 2002, 323-327.
- [27] G. RYCHLICKI, A. P. TERZYK, P. A. GAUDEN, *Some remarks on the link between the adsorption potential distribution and energetic heterogeneity of an adsorbent*, Colloids & Surfaces, 111, 1996, 147-149.
- [28] P. A. GAUDEN, A. P. TERZYK, S. FURMANIAK, P. KOWALCZYK, *Adsorption potential distributions for carbons having define pore structure — GCMC simulations of the effect of heterogeneity*, Adsorption, 15, 2009, 99-113.
- [29] J. CHOMA, J. GÓRKA, M. JARONIEC, A. ZAWIŚLAK, *Development of microporosity in mesoporous carbons*, Topics in Catalysis, in press.
- [30] J. CHOMA, M. JARONIEC, *Termodynamiczna analiza porowatości węgla aktywnych*, Karbo, 9, 2001, 308-313.
- [31] S. J. GREGG, K. S. W. SING, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd Ed., Academic Press, New York, 1982.
- [32] M. KRUK, M. JARONIEC, A. SAYARI, *Application of large pore MCM-41 molecular sieves to improve pore size analysis using nitrogen adsorption measurements*, Langmuir, 13, 1997, 6267-6273.

- [33] 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., 73, 1951, 373-380.
- [34] M. KRUK, M. JARONIEC, K. P. GADKAREE, *Nitrogen adsorption studies of novel synthetic active carbons*, J. Colloid Interface Sci., 192, 1997, 250-256.
- [35] J. CHOMA, M. JARONIEC, M. KLOSKE, *Improved pore size analysis of carbonaceous adsorbents*, Adsorption Sci. & Technol., 20, 2002, 307-315.

J. CHOMA, M. JARONIEC, J. GÓRKA, K. JEDYNAK

Thermodynamic characterization of adsorption properties of nanoporous carbons obtained by hard- and soft-templating

Abstract. Nitrogen adsorption isotherms have been used to study the porous structure of carbons obtained by hard- and soft-templating method. The structural parameters calculated from nitrogen adsorption isotherms, such as the BET surface area, total pore volume, volumes of micropores and mesopores as well as pore size distribution supplemented by analysis of adsorption potential distribution provide better characteristics of nanoporous carbons. It is shown that for high surface area carbons, the adsorption potential distribution (APD) method gives much better result than the BET method because APD is a model-independent thermodynamic function. The BET method overestimates the surface area for highly microporous carbons, however, for the remaining cases both methods give similar results.

Keywords: nanoporous carbons, hard- and soft-templating, adsorption potential distribution, total surface area

Universal Decimal Classification: 546.26