



Morfologia i właściwości adsorpcyjne mezoporowatych węgli otrzymanych metodą miękkiego odwzorowania z użyciem azotanu cynku oraz nanocząstek cynku i tlenku cynku

JERZY CHOMA, KATARZYNA JEDYNAK¹,
MICHAŁ MARSZEWSKI², MIĘTEK JARONIEC²

Wojskowa Akademia Techniczna, Instytut Chemii,
00-908 Warszawa, ul. S. Kaliskiego 2, jchoma@wat.edu.pl

¹Uniwersytet Jana Kochanowskiego, Instytut Chemii,
25-406 Kielce, ul. Świętokrzyska 15G, kjedynak@ujk.edu.pl

²Kent State University, Department of Chemistry and Biochemistry,
Kent 44 242 Ohio, USA, jaroniec@kent.edu

Streszczenie. Zsyntezowano metodą miękkiego odwzorowania mezoporowate, uporządkowane węgle w obecności różnych prekursorów zawierających cynk. Węgłe te otrzymano wykorzystując rezorcynol i formaldehyd jako prekursory węglowe, oraz kopolimer trójblokowy Lutrol F127 EO₁₀₁PO₅₆EO₁₀₁ jako miękką matrycę. Nanocząstki cynku o wymiarach ok. 50 nm i tlenku cynku o wymiarach ok. 100 nm oraz roztwór azotanu(V) cynku użyto jako źródło cynku. Ostatecznie kompozytowe materiały węglowo-cynkowe charakteryzowały się dużą powierzchnią właściwą (od 470 do 670 m²/g) oraz dużą objętością porów (od 0,33 do 0,56 cm³/g), w której udział objętości mezoporów wynosił od ok. 40% do ok. 80%. Funkcje rozkładu objętości porów wykazały obecność mikroporów o wymiarach ok. 2 nm i mezoporów o wymiarach ok. 7-8 nm. Zdjęcia SEM wskazywały na bardzo dobrze uporządkowaną warstwową morfologię kompozytów węglowo-cynkowych. Zdjęcia te także potwierdziły występowanie uporządkowanych, jednorodnych mezoporów, szczególnie w materiałach z tlenkiem cynku karbonizowanych w różnych temperaturach.

Dobrze rozwinięta struktura porowata uporządkowanych kompozytów węglowych z nanocząstkami cynku lub tlenku cynku, w ilości 1-2% wag., a w przypadku metody impregnacji ok. 11% wag. ZnO, stwarza realną możliwość ich wykorzystania w procesach katalitycznych i adsorpcyjnych.

Słowa kluczowe: mezoporowate węgle z nanocząstkami cynku i tlenku cynku, struktura porowata, adsorpcja azotu, zdjęcia SEM

1. Wstęp

Mezoporowate węgle zawierające nanocząstki metali i tlenków metali mogą być wykorzystywane w adsorpcji, katalizie, separacji oraz do produkcji elektrod do baterii. Nieorganiczne nanocząstki mogą być wprowadzone do mezoporowatych węgla w trakcie ich syntezy lub po syntezie w procesie impregnacji [1-3]. Ten ostatni sposób otrzymywania mezoporowatych kompozytów węglowych z nanocząstkami metali i ich związków, chociaż jest często stosowany, ma szereg wad sprowadzających się do ograniczonej ilości wprowadzanych nanocząstek, trudności wynikających z możliwego blokowania porów, a co za tym idzie także problemów z otrzymaniem określonego wymiaru porów i funkcji rozkładu ich objętości. Dlatego też, jak się wydaje, ciekawsze perspektywy rysują się przed mezoporowatymi węglami zawierającymi nanocząstki metali, które otrzymywane są w jednoetapowym procesie, gdy nanocząstki dodawane są w trakcie syntezy tego węgla. Jednoetapowy proces otrzymywania mezoporowatych węgla w obecności nanocząstek metali, tlenków metali i soli może być realizowany z wykorzystaniem twardej [1] lub miękkiej matrycy [4, 5]. Ciekawsze perspektywy rysują się przed metodą miękkiego odwzorowania. Strategia tej metody oparta jest na odwzorowaniu matrycy utworzonej z cząsteczek kopolimeru trójblokowego przez cząsteczki polimeryzujących związków organicznych, które pełnią funkcję prekursorów węglowych [4, 5]. W ten sposób na pewnym etapie syntezy otrzymuje się kompozyt organiczno-organiczny. Dalsza obróbka tego kompozytu w temp. 400°C prowadzi do usieciowania prekursorów oraz usunięcia cząsteczek kopolimeru trójblokowego z wnętrza struktury kompozytu. Wzrost temperatury do ok. 800-900°C w atmosferze obojętnej, np. przepływającego azotu, powoduje karbonizację prekursora węglowego i w efekcie otrzymuje się mezoporowaty, uporządkowany węgiel. Jeśli w początkowym etapie procesu otrzymywania tego węgla dodane zostaną nanocząstki metalu lub jego tlenku, lub roztwór soli, to końcowy materiał będzie zawierał te nanocząstki (lub produkty przemiany).

Najważniejsze z punktu widzenia tematyki prezentowanej pracy były wcześniejsze badania dotyczące otrzymywania i charakterystyki właściwości mezoporowatych węgla zawierających cynk i jego związki. Wprowadzenie nanocząstek cynku i jego związków do matrycy węglowej cieszy się pewnym zainteresowaniem badaczy, podobnie jak wprowadzanie innych nanocząstek metali (srebra, złota, niklu, tytanu, platyny, żelaza itp.).

Huwe i Fröba [6] otrzymali mezoporowaty węgiel CMK-3, w porach którego w wyniku procesu impregnacji azotanem cynku i dalszego wygrzewania w temp. 300°C w strumieniu powietrza osadzono nanocząstki tlenku cynku. Występowanie nanocząstek tlenku cynku potwierdzono, wykonując badania rozpraszania promieniowania rentgenowskiego i transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM). Mezoporowaty węgiel CMK-3, który wykorzystano do impregnacji, otrzymano

— stosując uporządkowaną mezoporowatą krzemionkę SBA-15 jako twardą matrycę i roztwór sacharozy — jako prekursor węglowy. Węgiel CMK-3 charakteryzował się dużą powierzchnią właściwą ($1154 \text{ m}^2/\text{g}$), dużą całkowitą objętością porów ($0,87 \text{ cm}^3/\text{g}$), a także dużą objętością mezoporów ($0,76 \text{ cm}^3/\text{g}$). Wprowadzenie nanocząstek tlenku cynku do wnętrza mezoporów spowodowało istotne zmniejszenie dostępnej powierzchni i objętości porów. I tak całkowita powierzchnia właściwa zmniejszyła się do $135 \text{ m}^2/\text{g}$, całkowita objętość porów zmniejszyła się do $0,17 \text{ cm}^3/\text{g}$, a objętość mezoporów do $0,16 \text{ cm}^3/\text{g}$. Nanocząstki tlenku cynku były wprowadzane także do wielościennych nanorurek węglowych w celu zwiększenia aktywności fotokatalitycznej tego materiału [7]. Przykładem wykorzystania takich fotokatalitycznych właściwości tlenku cynku może być rozkład błękitu metylenowego za pomocą tego tlenku osadzonego na nanocząstkach krzemionki [8].

Wprowadzenie tlenku cynku na powierzchnię porowatych adsorbentów może sprzyjać także znacznemu zwiększeniu właściwości chemisorpcyjnych takiego adsorbentu względem siarkowodoru. Pokazano to na przykładzie glinowo-krzemionkowego mezoporowatego materiału SBA-15, na który nanoszono nanocząstki tlenku cynku [9]. Ten adsorbent zawierający nanocząstki ZnO okazał się skuteczny do usuwania siarkowodoru ze strumienia przepływającego gazu. Warto podkreślić, że stężenie siarkowodoru w gazie było małe. Najlepsze właściwości chemisorpcyjne miał materiał zawierający 2,1% wag. tlenku cynku [9]. Być może tego typu właściwości wykazywałyby także mezoporowate materiały węglowe z naniesionym tlenkiem cynku.

W niniejszej pracy otrzymano metodą miękkiego odwzorowania serię mezoporowatych węgli. W trakcie syntezy tych węgli dodawano nanocząstki cynku, tlenku cynku lub prowadzono tę syntezę w obecności soli — azotanu(V) cynku. Otrzymano także mezoporowate węgle, które po syntezie metodą miękkiego odwzorowania impregnowano roztworem azotanu(V) cynku. Ponadto otrzymano także serię mezoporowatych węgli z nanocząstkami tlenku cynku karbonizowanych w różnych temperaturach od 400 do 850°C . Serię kompozytowych materiałów węglowo-cynkowych poddano badaniu ich właściwości fizykochemicznych, tj. właściwości adsorpcyjnych i strukturalnych. Badania adsorpcyjne pozwoliły na wyznaczenie całkowitej powierzchni właściwej, całkowitej objętości porów, objętości mikro- i mezoporów, a także na podstawie funkcji rozkładu objętości porów (wyznaczonych metodą Kruka-Jarońca-Sayari KJS) — średniego wymiaru porów. Badania szerokokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (XRD) pozwoliły na określenie rodzaju związków występujących w postaci nanocząstek w strukturze materiału węglowego. Pomiar termogravimetryczny dał odpowiedź na pytanie o termiczną trwałość mezoporowatych kompozytów węglowo-cynkowych oraz o zawartość nanocząstek cynku i tlenku cynku w matrycy węglowej. Natomiast zdjęcia SEM pozwoliły przede wszystkim na określenie morfologii kompozytów węglowo-cynkowych.

2. Część doświadczalna

Do otrzymywania mezoporowatych materiałów węglowych z nanocząstkami metalicznego cynku i tlenku cynku wykorzystano jednoetapową metodę miękkiego odwzorowania w środowisku kwasowym. Do mieszaniny reakcyjnej na pewnym etapie syntezy dodawano nanocząstki cynku, tlenku cynku lub roztwór azotanu(V) cynku. Otrzymano także mezoporowate kompozyty węglowo-cynkowe w wyniku impregnacji mezoporowatych węgla (po procesie ich otrzymywania) roztworem azotanu(V) cynku, a następnie je wygrzewano. W syntezie mezoporowatych węgla użyto rezorcynol (1,3-dihydroksybenzen $C_6H_4(OH)_2$) (Sigma-Aldrich, Niemcy) i formaldehyd (HCHO) (Chempur, Polska) w charakterze prekursorów węglowych, kopolimer trójblokowy Lutrol F127 ($EO_{101}PO_{56}EO_{101}$) (BASF, Niemcy) w charakterze miękkiej matrycy, nanocząstki Zn o wymiarach mniejszych od 50 nm (Sigma-Aldrich, Niemcy), nanocząstki ZnO o wymiarach mniejszych od 100 nm (Sigma-Aldrich, Niemcy), sześciowodny azotan(V) cynku $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (POCh, Polska) jako źródła nanocząstek Zn i ZnO, HCl (35-38%) (Chempur, Polska) jako katalizator kwasowej polimeryzacji prekursorów węglowych i czynnik umożliwiający tworzenie uporządkowanej miękkiej matrycy oraz etanol (96%) (Chempur, Polska) i wodę zdejonizowaną jako rozpuszczalnik.

Zaproponowany w niniejszej pracy sposób syntezy mezoporowatych kompozytów węglowo-cynkowych był podobny do przepisu opisanego w pracach [5, 10]. Przebieg typowej syntezy był następujący: 2,5 g kopolimeru trójblokowego Lutrol F127 i 2,5 g rezorcynolu rozpuszczono w $11,9 \text{ cm}^3$ alkoholu etylowego i $6,6 \text{ cm}^3$ wody zdejonizowanej. Po całkowitym rozpuszczeniu dodawano 0,1 g nanocząstek Zn lub ZnO lub 0,45 g $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, co w przybliżeniu stanowiło ok. 10% wag. (w przeliczeniu na Zn) masy ostatecznego kompozytu, i intensywnie mieszano przez 30 min. Następnie wkroplono pipetą $2,2 \text{ cm}^3$ stęż. kwasu solnego i mieszano przez kolejne 30 min. Dalej wkroplono $2,5 \text{ cm}^3$ formaldehydu i mieszano do momentu, aż mieszanina przybrała mleczne zabarwienie. Dalej kontynuowano mieszanie przez 30 min, po czym wyjęto mieszadło magnetyczne i pozostawiono mieszaninę do rozdzielenia na 3,5-4 godz. Warstwę organiczno-polimerową wylano na płytkę Petriego, a warstwę wodno-alkoholową usunięto. Płytkę z polimerem umieszczono pod dygestorium i przechowywano do momentu powstania jednorodnego filmu. Następnie film na płytce przeniesiono do suszarki laboratoryjnej i ogrzewano w temp. 100°C w ciągu 24 godz. Proces dalszego ogrzewania prowadzono w piecu rurowym w atmosferze przepływającego azotu ($20 \text{ dm}^3/\text{godz.}$) z szybkością ogrzewania $2^\circ\text{C}/\text{min}$ od temperatury pokojowej do temp. 180°C i w tej temperaturze wygrzewano próbkę przez 5 godz., a następnie z szybkością $2^\circ\text{C}/\text{min}$ od temp. 180°C do temp. 400°C i $5^\circ\text{C}/\text{min}$ od 400°C do temp. 850°C . W temp. 850°C próbka była wygrzewana jeszcze przez 2 godz. Węgiel, do którego w czasie syntezy dodawano nanocząstki Zn w ilości 10% wag., oznaczono symbolem ST-A-Zn. Węgiel, w czasie syntezy którego

dodawano nanocząstki ZnO w ilości ok. 10% wag. oznaczono symbolem ST-A-ZnO. Natomiast węgiel, który syntezowano w obecności $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (w ilości ok. 10% wag. w przeliczeniu na cynk), oznaczono symbolem ST-A-Zn(NO_3)₂.

Otrzymywano również mezoporowaty węgiel impregnowany roztworem soli $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Sposób postępowania był następujący: najpierw otrzymano mezoporowaty węgiel metodą miękkiego odwzorowania w środowisku kwasowym według przepisu przedstawionego powyżej, z tym że w trakcie syntezy nie dodawano ani Zn, ani ZnO, ani $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. W ten sposób otrzymany węgiel oznaczono symbolem ST-A. Węgiel taki zanurzano w roztworze, w którym na 1 g wody przypadało 0,343 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Zaimpregnowany węgiel odsączono na sączku Büchnera i wygrzewano w piecu elektrycznym w atmosferze przepływającego azotu (20 dm³/godz.) z szybkością ogrzewania 2°C/min od temperatury pokojowej do temp. 180°C i w tej temperaturze wygrzewano próbkę przez 5 godz., a następnie z szybkością 2°C/min od temp. 180°C do temp. 400°C. Ostatecznie otrzymany węgiel oznaczono symbolem ST-A-Zn(NO_3)₂-imp.

Ponadto otrzymano serię mezoporowatych materiałów węglowych, w czasie syntezy których dodawano nanocząstki ZnO w ilości ok. 10% wag. ostatecznej masy kompozytu. Sposób syntezy był analogiczny jak ten przedstawiony powyżej tylko ostateczne kompozyty węglowo-cynkowe otrzymywano, ogrzewając je w różnych temperaturach. Finalną obróbkę termiczną i dalej karbonizację polimeru z nanocząstkami tlenku cynku prowadzono w rurze kwarcowej pieca elektrycznego z automatycznym regulatorem temperatury w atmosferze przepływającego azotu. Ogrzewano materiał od temperatury pokojowej do temperatury 400°C z szybkością ogrzewania 1°C/min, następnie tę szybkość zwiększono do 5°C/min i ogrzewano do temperatury 500, 600, 700 lub 850°C, by ostatecznie karbonizować żywicę fenolową z nanocząstkami tlenku cynku w ciągu 0,5 godz. w tej temperaturze. W każdej z syntez otrzymywano ok. 1 g węgla oznaczonego odpowiednio do temperatury ogrzewania symbolem: ST-A-ZnO-400, ST-A-ZnO-500, ST-A-ZnO-600, ST-A-ZnO-700 lub ST-A-ZnO-850.

2.1. Pomiary

Izotermy adsorpcji azotu wyznaczono w temp. -196°C za pomocą objętościowego analizatora adsorpcyjnego ASAP 2020 (Micromeritics Inc., Norcross, GA, USA). Przed pomiarami adsorpcyjnymi wszystkie próbki odgazowano w temp. 200°C w ciągu 2 godz.

Zdjęcia badanych materiałów wykonano za pomocą skaningowego elektronowego mikroskopu (SEM) LEO1530 firmy Zeiss (Germany), wykorzystując napięcie 20 kV.

Pomiary szerokokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego wykonano aparatem PAN-alytical X'Pert PRO MPD X-ray diffraction firmy

PANalytical Inc. (Westborough, MA, USA) z wykorzystaniem promieniowania Cu K α (40 kV, 40 mA). Wszystkie pomiary prowadzono, stosując krok 0,02° i 4 s na każdy stopień w przedziale $10^\circ < 2\Theta < 80^\circ$.

Badania termogravimetryczne wykonano za pomocą aparatu TA Instruments Hi-Res TGA 2950 (TA Instruments, New Castle, DE, USA) w przedziale temperatur od 20 do 800°C w atmosferze przepływającego powietrza z szybkością ogrzewania 5°C/min.

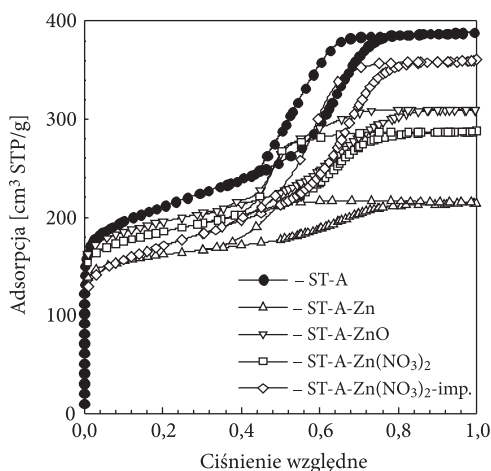
2.2. Obliczenia

Na podstawie doświadczalnych niskotemperaturowych (-196°C) izoterm adsorpcji azotu na mezoporowatych kompozytach węglowych z nanocząstkami cynku lub tlenku cynku wyznaczono podstawowe parametry charakteryzujące mezostrukturę tych węgli. Powierzchnię właściwą BET (S_{BET}) [11] obliczono na podstawie izoterm adsorpcji azotu w przedziale ciśnień względnych 0,05-0,2. Całkowitą objętość porów (V_t) [12] wyznaczono z jednego punktu izoterm adsorpcji odpowiadającego ciśnieniu względnemu $p/p_0 = 0,99$. Funkcje rozkładu objętości porów obliczono na podstawie gałęzi adsorpcyjnej izoterm adsorpcji-desorpcji azotu za pomocą ulepszonej metody Kruka-Jarońca-Sayari (KJS) [13], wywodzącej się z metody Barretta-Joynera-Halendy (BJH) [14]. W metodzie KJS wykorzystano zmodyfikowane równanie Kelvina. Ponadto wykorzystano statystyczną grubość filmu adsorpcyjnego obliczoną na podstawie doświadczalnej izoterm adsorpcji azotu w temp. -196°C na nieporowatej sadzy Cabot BP280 [15], otrzymaną przez dopasowanie tej izoterm w przedziale wielowarstwy do statystycznej grubości filmu adsorpcyjnego uzyskanej na podstawie danych adsorpcyjnych azotu na mezoporowatej uporządkowanej krzemionce MCM-41 [16]. Maksima funkcji rozkładu objętości porów wyznaczonych metodą KJS posłużyły do określenia wymiaru mikroporów (w_{mi}) i mezoporów (w_{me}). Objętości mikroporów (V_{mi}) badanych kompozytów węglowo-cynkowych wyznaczono metodą α_s [12] w przedziale α_s od 0,8 do 1,2. Odejmując od całkowitej objętości porów (V_t) wyznaczonej na podstawie pojedynczego punktu izoterm adsorpcji objętość mikroporów (V_{mi}) wyznaczoną na podstawie metody α_s , otrzymano objętość mezoporów (V_{me}). Na podstawie stosunku objętości mezoporów (V_{me}) do całkowitej objętości porów (V_t) obliczono tzw. mezoporowatość, którą wyrażono w procentach.

3. Analiza wyników

Mezoporowate kompozyty węglowo-cynkowe otrzymywano w środowisku kwasowym z wykorzystaniem prekursorów węglowych — rezorcynolu i formaldehydu, miękkiej matrycy — kopolimeru trójblokowego Lutrol F127 oraz cynku

i związków cynku, tj. tlenku cynku oraz azotanu(V) cynku. Doświadczalne izotermy adsorpcji azotu wyznaczone w temp. -196°C dla materiałów węglowych otrzymanych w obecności nanocząstek cynku i tlenku cynku oraz roztworu azotanu(V) cynku są przedstawione na rysunku 1. Zgodnie z klasyfikacją IUPAC [17] wszystkie izotermy są IV typu, z pewnym udziałem mikroporowatości oraz ze znacznie większym udziałem mezoporowatości, z wyraźnie zaznaczonym skokiem kondensacji kapilarnej, szczególnie dobrze widocznym dla próbki ST-A-Zn(NO₃)₂-imp. Skok ten jest związany z obecnością jednorodnych mezoporów. Typowe pętle histerezy H1 [17] potwierdziły także występowanie jednorodnych mezoporów w badanych kompozytach węglowych. Oczywiście, czego się należało spodziewać, dodatek nanocząstek cynku, tlenku cynku lub azotanu(V) cynku w czasie syntezy w pewien sposób pogarsza właściwości adsorpcyjne tych materiałów w stosunku do czystego węgla ST-A otrzymanego bez dodatku tych związków. Parametry struktury porowatej badanych materiałów obliczone na podstawie izoterm adsorpcji azotu za pomocą metod opisanych powyżej są przedstawione w tabeli 1.



Rys. 1. Niskotemperaturowe izotermy adsorpcji azotu dla mezoporowatych węgli otrzymywanych: bez nanocząstek (ST-A), z nanocząstkami cynku (ST-A-Zn), tlenku cynku (ST-A-ZnO), z roztworem azotanu cynku (ST-A-Zn(NO₃)₂) oraz w wyniku impregnacji roztworem azotanu cynku (ST-A-Zn(NO₃)₂-imp.)

TABELA 1

Parametry struktury porowatej kompozytowych materiałów węglowo-cynkowych wyznaczone na podstawie niskotemperaturowych izoterm adsorpcji azotu i badań termogravimetrycznych

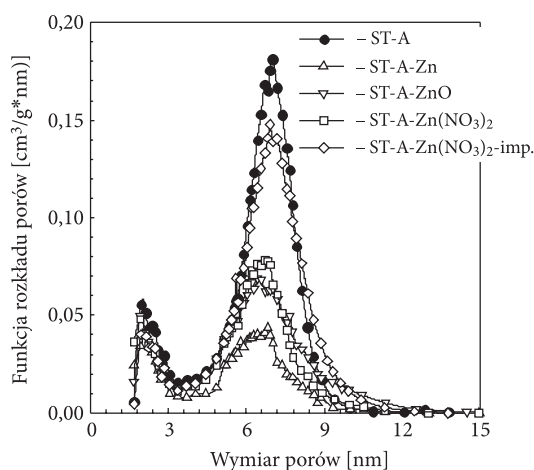
Materiał węglowy	S_{BET} m ² /g	V_t cm ³ /g	V_{mi} cm ³ /g	V_{me} cm ³ /g	w_{mi} nm	w_{me} nm	Udział mezoporowatości %	Pozostałość po utlenieniu %
ST-A	746	0,63	0,17	0,46	1,93	7,02	73	0
ST-A-Zn	548	0,33	0,19	0,14	2,12	6,84	42	1,9
ST-A-ZnO	665	0,48	0,18	0,30	1,91	6,83	63	0,9
ST-A-Zn(NO ₃) ₂	632	0,44	0,18	0,26	1,92	6,73	59	0,6
ST-A-Zn(NO ₃) ₂ -imp.	589	0,56	0,11	0,45	1,92	6,92	80	11,4
ST-A-ZnO-400	492	0,46	0,10	0,36	1,92	7,92	78	1,2
ST-A-ZnO-500	472	0,38	0,12	0,26	2,10	7,66	68	1,7
ST-A-ZnO-600	632	0,43	0,19	0,24	1,92	6,91	56	1,3
ST-A-ZnO-700	658	0,46	0,18	0,28	1,93	6,83	61	1,4
ST-A-ZnO-850	665	0,48	0,18	0,30	1,91	6,83	63	0,9

S_{BET} — powierzchnia właściwa materiału wyznaczona metodą BET, V_t — całkowita objętość porów materiału dla $p/p_0 = 0,99$, V_{mi} — objętość mikroporów materiału wyznaczona metodą α_s , V_{me} — objętość mezoporów materiału wyznaczona z różnicy całkowitej objętości porów V_t i objętości mikroporów V_{mi} , w_{mi} — wymiar mikroporów dla maksimum funkcji rozkładu (w przedziale mikroporów) wyznaczonej metodą KJS, w_{me} — wymiar mezoporów dla maksimum funkcji rozkładu (w przedziale mezoporów) wyznaczonej metodą KJS. Udział mezoporowatości — udział procentowy objętości mezoporów V_{me} w całkowitej objętości porów V_t . Pozostałość po utlenieniu (w % wag.) kompozytu węglowo-cynkowego wyznaczona za pomocą metody termogravimetrycznej.

Badane mezoporowate kompozyty węglowe z cynkiem i jego związkami, o znacznym udziale mezoporowatości, charakteryzowały się dużą powierzchnią właściwą (S_{BET}) zawartą w przedziale od 548 m²/g dla materiału ST-A-Zn do 665 m²/g dla materiału ST-A-ZnO. Oczywiście największą wartość tej powierzchni miał węgiel ST-A bez dodatku nanocząstek i wynosiła ona 746 m²/g. Również całkowita objętość porów (V_t) tych materiałów osiągnęła duże wartości zawierające się w przedziale od 0,33 cm³/g (ST-A-Zn) do 0,56 cm³/g (ST-A-Zn(NO₃)₂-imp.). Węgiel ST-A charakteryzował się całkowitą objętością porów V_t równą 0,63 cm³/g. Analizując wykresy izoterm adsorpcji przedstawione na rysunku 1 i parametry struktury porowatej tych kompozytów zamieszczone w tabeli 1, należy stwierdzić, że: po pierwsze dodatek, podczas syntezy, cynku i jego związków spowodował zmniejszenie adsorpcji tych materiałów względem azotu na skutek zmiany warunków syntezy w stosunku do warunków syntezy węgla bez dodatku cynku i jego związków oraz po drugie obecności nieporowatych cząstek cynku lub tlenku cynku niebiorących udziału w procesie adsorpcji. Ten pierwszy czynnik wydaje się być istotniejszy z uwagi na małą zawartość cynku lub tlenku cynku w końcowych materiałach węglowych.

Obecność tych nieporowatych cząstek metalicznego cynku lub tlenku cynku o gęstości większej od gęstości porowatego węgla prowadziła do zmniejszenia ilości porowatego węgla na gram próbki. Izoterm adsorpcji dla mezoporowatych kompozytów węglowo-cynkowych w całym przedziale ciśnień względnych (od małych, poprzez średnie, do dużych) były położone wyraźnie niżej względem wyjściowego węgla ST-A bez związków cynku. Oczywiście takie położenie izoterm adsorpcji ma swoje odzwierciedlenie w wartościach parametrów struktury porowatej, tj. S_{BET} i V_t porównywanych materiałów, o czym wspomniano wcześniej. Warto podkreślić, że dodatek cynku lub jego związków w trakcie syntezy nie powodował w zasadzie większych zmian, jeśli chodzi o objętość mikroporów (V_{mi}). Jedynie zmniejszenie tej objętości jest widoczne dla węgla ST-A-Zn(NO_3)₂-imp. Natomiast dodawanie nanocząstek cynku i tlenku cynku lub dodawanie roztworu azotanu(V) cynku miało wpływ na objętość mezoporów (V_{me}). Najbardziej zmniejszyła się objętość mezoporów dla węgla ST-A-Zn i wynosiła tylko 0,14 cm³/g.

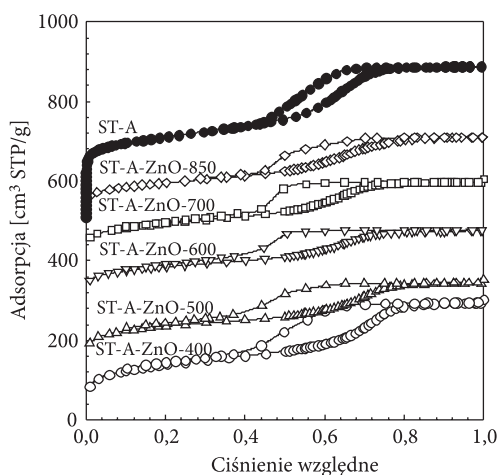
Na rysunku 2 pokazano funkcje rozkładu objętości porów badanego węgla ST-A oraz węglowych kompozytów z cząstkami związków cynku. Funkcje te zostały obliczone na podstawie gałęzi adsorpcyjnych izoterm adsorpcyjno-desorpcyjnych azotu za pomocą metody Kruka-Jarońca-Sayari (KJS) [13]. Funkcje rozkładu składają się z dwóch pików — pierwszy to rozkład objętości mikroporów i drugi — mezoporów. Piki odpowiadające mikroporom miały mniejszą dyspersję i mniejszą wysokość w porównaniu z pikami odpowiadającymi mezoporom. Maksima pików odpowiadających mikroporom były położone w okolicach 1,9 nm. Jedynie pik dla węgla ST-A-Zn miał to maksimum położone dla wartości 2,12 nm. Natomiast maksima pików odpowiadających mezoporom położone były w przedziale od 6,73 nm



Rys. 2. Funkcje rozkładu objętości porów mezoporowatych węgla otrzymywanych: bez nanocząstek (ST-A), z nanocząstkami cynku (ST-A-Zn), tlenku cynku (ST-A-ZnO), z roztworem azotanu cynku (ST-A-Zn(NO_3)₂) oraz w wyniku impregnacji roztworem azotanu cynku (ST-A-Zn(NO_3)₂-imp.)

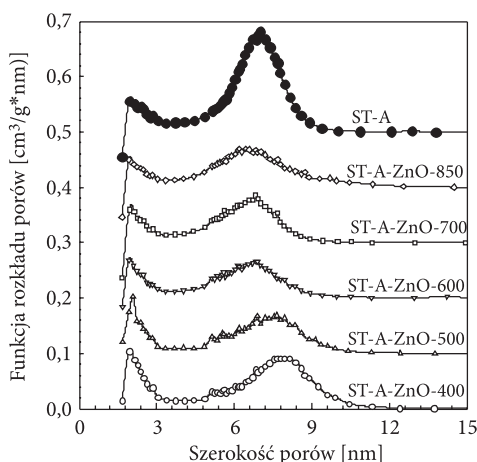
dla węgla ST-A-Zn(NO₃)₂ do 6,92 nm dla węgla ST-A-Zn(NO₃)₂-imp. Maksimum piku mezoporów dla węgla ST-A było położone dla wartości 7,02 nm. Wyraźnie też zmniejsza się wysokość pików. Największa była dla węgla ST-A, a najmniejsza dla ST-A-Zn. Dokładne wartości położenia maksimów pików odpowiadające mikroporom (w_{mi}) i mezoporom (w_{me}) przedstawione są w tabeli 1. W przedostatniej kolumnie zamieszczono też procentowy udział mezoporowatości w całkowitej porowatości materiałów węglowych. Węgle te mają przeważający udział mezoporów. Jedynie dla węgla ST-A-Zn udział mezoporowatości wynosi tylko 42%, a więc przeważa mikroporowatość.

Dla serii pięciu mezoporowatych kompozytów węglowych otrzymywanych z wykorzystaniem nanocząstek tlenku cynku monitorowano zmiany właściwości strukturalnych wynikające z porowatości tych węgla zmieniającej się w funkcji temperatury karbonizacji. Doświadczalne izotermy adsorpcji-desorpcji dla badanych mezoporowatych kompozytów otrzymywanych w różnych warunkach karbonizacji (400, 500, 600, 700 i 850°C) są przedstawione na rysunku 3. W celu lepszej ilustracji przebiegu izoterm każdą z nich przesunięto w kierunku dużych wartości adsorpcji o 100 cm³ STP/g względem izotermi poprzedniej. Najistotniejsze jest, że ze wzrostem temperatury karbonizacji skok na izotermie adsorpcji zmniejsza się nieco i przesuwa się w kierunku niższych ciśnień względnych, czyli mniejszych wymiarów mezoporów. Na podstawie doświadczalnych izoterm adsorpcji wyznaczono podstawowe parametry struktury porowatej badanych mezoporowatych węgla z nanocząstkami ZnO. Parametry te są przedstawione w tabeli 1. Najważniejsze wnioski wypływające z analizy tych danych są następujące. Otóż wraz ze wzrostem temperatury karbonizacji węgla ST-A-ZnO-temp. wzrasta ich powierzchnia właściwa



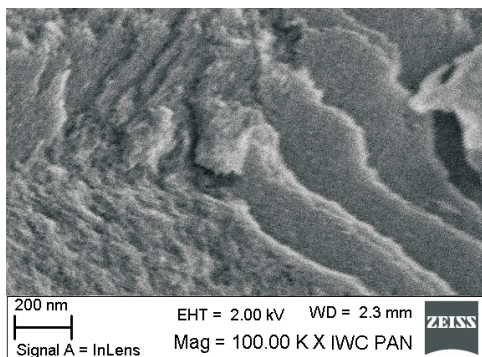
Rys. 3. Niskotemperaturowe izotermy adsorpcji azotu dla mezoporowatych węgla otrzymywanych bez nanocząstek tlenku cynku (ST-A) oraz z nanocząstkami tlenku cynku (ST-A-ZnO-X): gdzie X oznacza odpowiednio temperaturę 400°C, 500°C, 600°C, 700°C i 850°C

od wartości 472 m²/g (węgiel ST-A-ZnO-500), aż do wartości 665 m²/g (węgiel ST-A-ZnO-850). Natomiast całkowita objętość porów V_t zmienia się tylko trochę, z wyjątkiem węgla ST-A-500, dla którego zmiana ta jest większa. Natomiast istotnie zmienia się objętość mezoporów V_{me} ze wzrostem temperatury karbonizacji — od wartości 0,36 cm³/g dla temp. 400°C do 0,24 cm³/g dla temp. 600°C. Warto również podkreślić, że udział mezoporowatości w całkowitej porowatości także się zmienia — od wartości 56% dla węgla ST-A-600 do 78% dla węgla ST-A-400. Na rysunku 4 przedstawiono funkcje rozkładu objętości porów badanych węgli wyznaczone za pomocą metody KJS. W celu lepszej prezentacji każdą z nich przesunięto ku górze o stałą wartość 0,1 cm³/(g*nm) w stosunku do krzywej poprzedniej. Najistotniejsze jest to, że ze wzrostem temperatury karbonizacji zmniejsza się wysokość pików odpowiadających mezoporom, a jego maksimum przesuwa się ku mniejszym wartościom wymiaru porów. Dokładne dane są przedstawione w tabeli 1.

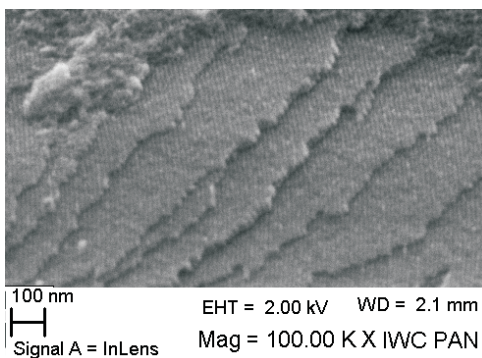


Rys. 4. Funkcje rozkładu objętości porów mezoporowatych węgla otrzymanych bez nanocząstek tlenku cynku (ST-A) oraz z nanocząstkami tlenku cynku (ST-A-ZnO-X): gdzie X oznacza odpowiednio temperaturę 400°C, 500°C, 600°C, 700°C i 850°C

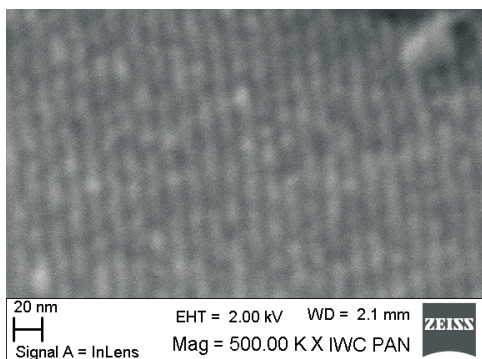
Bardzo istotna z punktu widzenia realizacji celów pracy była również analiza morfologii kompozytów węglowo-cynkowych. Na rysunkach 5-8 przedstawiono zdjęcia SEM powierzchni mezoporowatych węgli otrzymanych z zastosowaniem nanocząstek tlenku cynku w różnych temperaturach procesu karbonizacji. Zdjęcia te po pierwsze wskazują na tworzenie się struktury warstwowej kompozytów. Na rysunkach 5 i 6 dla próbek ST-A-ZnO-500 i ST-A-ZnO-600 wyraźnie widać warstwy złożone z szerokich tarasów, które przechodzą jeden w drugi w wyniku dobrze ukształtowanych uskoków. Na rysunku 7 dla próbki ST-A-ZnO-600 wyraźnie widać uporządkowaną strukturę tego materiału. Równoległe linie o szerokości ok. 10 nm to uporządkowane mezopory przedzielone ściankami węglowymi. Podobne wnioski



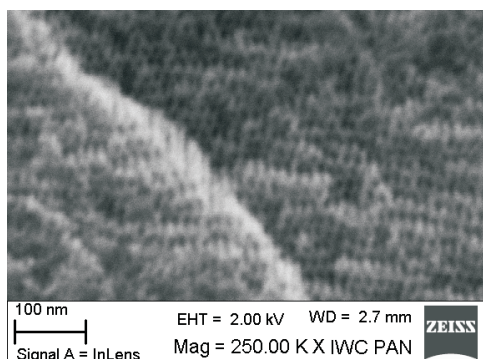
Rys. 5. Zdjęcie ze skaningowego elektronowego mikroskopu (SEM) powierzchni mezoporowatego węgla otrzymanego z wykorzystaniem nanocząstek tlenku cynku w temperaturze 500°C (ST-A-ZnO-500)



Rys. 6. Zdjęcie ze skaningowego elektronowego mikroskopu (SEM) powierzchni mezoporowatego węgla otrzymanego z wykorzystaniem nanocząstek tlenku cynku w temperaturze 600°C (ST-A-ZnO-600)



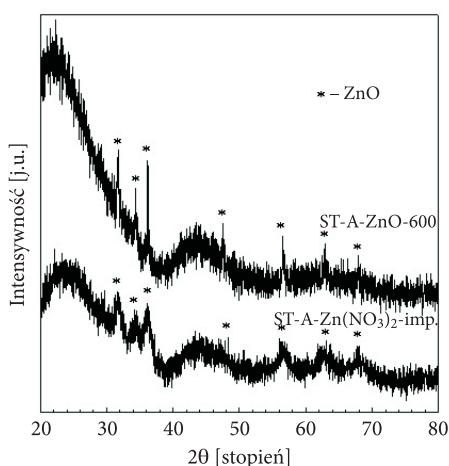
Rys. 7. Zdjęcie ze skaningowego elektronowego mikroskopu (SEM) powierzchni mezoporowatego węgla otrzymanego z wykorzystaniem nanocząstek tlenku cynku w temperaturze 600°C (ST-A-ZnO-600)



Rys. 8. Zdjęcie ze skaningowego elektronowego mikroskopu (SEM) powierzchni mezoporowatego węgla otrzymanego z wykorzystaniem nanocząstek tlenku cynku w temperaturze 700°C (ST-A-ZnO-700)

wyciągnąć można, oglądając zdjęcie SEM dla próbki ST-A-ZnO-700 przedstawione na rysunku 8. Tu także widać jednorodne mezopory (czarne kropki) tworzące uporządkowaną strukturę. Można więc zaryzykować stwierdzenie, że nanocząstki tlenku cynku nie tylko nie zaburzają uporządkowanej struktury węgla otrzymanego metodą miękkiego odwzorowania w środowisku kwasowym, lecz wręcz przeciwnie — pozytywnie wpływają na tworzenie się tej struktury.

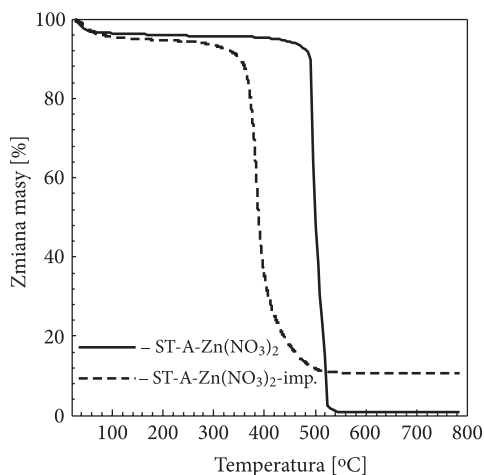
Przeprowadzono też badania rentgenostrukturalne XRD z wykorzystaniem wysokokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego. Przykładowe widma dla próbek ST-A-ZnO-600 i ST-A-Zn(NO₃)₂-imp. przedstawiono na rysunku 9. Analiza widma dla ST-A-ZnO-600 wskazuje na obecność ZnO w węglu otrzymanym w temp.



Rys. 9. Widma szerokokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego XRD mezoporowatych węgli otrzymanych z wykorzystaniem nanocząstek tlenku cynku w temperaturze 600°C (ST-A-ZnO-600) oraz impregnowanych roztworem azotanu cynku (ST-A-Zn(NO₃)₂-imp.)

600°C w obecności nanocząstek ZnO. Także w przypadku próbki ST-A-Zn(NO₃)₂-imp. widmo wskazuje na obecność ZnO, czego należało się spodziewać z uwagi na niską temperaturę (400°C) wygrzewania węgla ST-A po impregnacji solą cynku.

Na rysunku 10 przedstawiono przykładowe krzywe termograwimetryczne zmiany masy próbek ST-A-Zn(NO₃)₂ i ST-A-Zn(NO₃)₂-imp. w trakcie ich wygrzewania w przedziale temperatur od 20°C do 800°C w atmosferze przepływającego powietrza. Natomiast w ostatniej kolumnie tabeli 1 przedstawiono procentową zawartość pozostałości po utlenieniu węgla wyznaczonej na zakończenie pomiarów termograwimetrycznych. Wyniki badań termograwimetrycznych wskazują, że mimo planowanego wprowadzenia ok. 10% wag. nanocząstek cynku, tlenku cynku lub azotanu(V) cynku (w przeliczeniu na cynk) nie udało się wprowadzić takiej ilości związków cynku do kompozytu węglowo-cynkowego. Jedynie metodą impregnacji dla próbki ST-A-Zn(NO₃)₂-imp. wprowadzono większe ilości azotanu cynku, które po rozkładzie dały ponad 11% wag. tlenku cynku. W pozostałych przypadkach ilości tlenku cynku w kompozycie węglowo-cynkowym były na poziomie 1-2% wag. Pomimo tak stosunkowo małej względem planowanej ilości tlenku cynku udział tego związku w powstawaniu uporządkowanego mezoporowatego kompozytu węglowo-cynkowego, zwłaszcza z punktu widzenia morfologii, jest bardzo znaczący, czego dowodem są izotermi adsorpcji azotu dla tych próbek oraz ich zdjęcia SEM.



Rys. 10. Krzywe termograwimetrycznego utleniania mezoporowatych węgli otrzymanych przy użyciu roztworu azotanu cynku (Zn(NO₃)₂) oraz impregnowanych roztworem azotanu cynku (ST-A-Zn(NO₃)₂-imp.)

4. Podsumowanie

Zsyntezowano metodą miękkiego odwzorowania mezoporowate uporządkowane węgle z nanocząstkami cynku lub tlenku cynku w jednoetapowym procesie,

wykorzystując rezorcynol i formaldehyd jako prekursory węglowe, trójblokowy kopolimer Lutrol F127 jako miękką matrycę oraz azotan(V) cynku jako źródło nanocząstek tlenku cynku. Otrzymane mezoporowate kompozyty węglowo-cynkowe z cząstkami cynku lub tlenku cynku stanowiącymi ok. 1-2% wag. kompozytu, a w przypadku węgla ST-A-Zn(NO₃)₂-imp. ponad 11% wag. tlenku cynku miały duże powierzchnie właściwe od ok. 470 do ok. 660 m²/g i duże objętości mezoporów od ok. 0,33 do ok. 0,56 cm³/g ze znaczącym udziałem mezoporów w całkowitej porowatości zmieniającym się w przedziale od 42 do 80%. Wymiar tych mezoporów wynosił ok. 7-8 nm. Badania XRD wskazują na obecność cząstek metalicznego cynku lub tlenku cynku w mezostrukturze kompozytów węglowo-cynkowych. Zdjęcia ze skaningowej elektronowej mikroskopii (SEM) wskazują na znaczny wpływ nanocząstek cynku i tlenku cynku na morfologię uporządkowanego mezoporowatego kompozytu. Zaobserwowano dla próbek z ZnO warstwową budowę kompozytu oraz uporządkowaną strukturę z jednorodnymi mezoporami. W związku z tym, że otrzymane kompozytowe mezoporowate węgle mają dobrze rozwiniętą strukturę porowatą, choć stosunkowo niedużą (na poziomie 1-2% wag.) zawartość cynku lub tlenku cynku, mogą być z powodzeniem wykorzystywane w odpowiednich procesach adsorpcyjnych i katalitycznych.

Praca częściowo finansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego ze środków na naukę jako grant NN 204154836 i grant BS 038/2012.

KJ jest stypendystką projektu „Stypendia naukowe dla kierunków istotnych dla rozwoju regionu” w ramach Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki w latach 2009-2012 jako projekt badawczy nr NN 204154836.

Artykuł wpłynął do redakcji 24.01.2012 r. Zweryfikowaną wersję po recenzji otrzymano w lutym 2012 r.

LITERATURA

- [1] 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.
- [2] A. STEIN, Z. WANG, M.A. FIERKE, *Functionalization of porous carbon materials with designed pore structure*, Adv. Mater., 20, 2008, 1-29.
- [3] J. CHOMA, K. JEDYNAK, J. GÓRKA, M. JARONIEC, *Właściwości adsorpcyjne mezoporowatych węgli z nanocząstkami TiO₂ otrzymanych w obecności blokowych kopolimerów*, Ochr. Środowiska, 32 (nr 4), 2010, 3-9.
- [4] Y. MENG, D. GU, F. ZHANG, Y. SHI, L. CHENG, D. FENG, Z. WU, Z. CHEN, Y. WAN, A. STEIN, D. ZHAO, *A family of highly ordered mesoporous polymer resin and carbon structures from organic-organic self-assembly*, Chem. Mater., 18, 2006, 4447-4464.
- [5] C. LIANG, S. DAI, *Synthesis of mesoporous carbon materials via enhanced hydrogen-bonding interaction*, J. Am. Chem. Soc., 128, 2006, 5316-5317.
- [6] H. Huwe, M. FRÖBA, *Synthesis and characterization metal and metal oxide nanoparticles inside mesoporous carbon CMK-3*, Carbon, 45, 2007, 304-314.

- [7] L. JIANG, L. GAO, *Fabrication and characterization of ZnO-coated multi-walled carbon nanotubes with enhanced photocatalytic activity*, Mater. Chem and Phys., 91, 2005, 313-316.
- [8] W. SHEN, Z. LI, H. WANG, Y. LIU, Q. GUO, Y. ZHANG, *Photocatalytic degradation for methylene blue using zinc oxide prepared by code position and sole-gel methods*, J. Hazardous Mater., 152, 2008, 172-175.
- [9] X. WANG, J. JIA, L. ZHAO, T. SUN, *Chemisorption of hydrogen sulphide on zinc oxide modified aluminum — substituted SBA-15*, Appl. Surface Sci., 254, 2008, 5445-5451.
- [10] J. CHOMA, K. JEDYNAK, J. GÓRKA, M. JARONIEC, *Morfologia i właściwości adsorpcyjne mezoporowatych węgla z nanocząstkami srebra*, Ochr. Środowiska, 33 (nr 1), 2011, 3-8.
- [11] S. BRUNAUER, P.H. EMMETT, E. TELLER, *Adsorption of gases in multimolecular layers*, J. Am. Chem. Soc., 60, 1938, 309-319.
- [12] S.J. GREGG, K.S.W. SING, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd ed., Academic Press, New York, 1982.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] M. KRUK, M. JARONIEC, K.P. GADKAREE, *Nitrogen adsorption studies of novel synthetic active carbons*, J. Colloid Interface Sci., 192, 1997, 250-256.
- [16] J. CHOMA, M. JARONIEC, M. KLOSKE, *Improved pore size analysis of carbonaceous adsorbents*, Adsorption Sci. & Technolog., 20, 2002, 307-315.
- [17] 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 spacia reference to the determination of surface area and porosity*, Pure Appl. Chem., 57, 1985, 603-619.

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

**Morphology and adsorption properties of mesoporous carbons
obtained by soft-templating in the presence of zinc nitrate
and nanoparticles of zinc and zinc oxide**

Abstract. Ordered mesoporous carbons were prepared by soft-templating in the presence of different precursors containing zinc. These carbons were obtained using resorcinol and formaldehyde as carbon precursors and triblock co-polymer Lutrol F127 EO₁₀₁PO₅₆EO₁₀₁ as a soft template. Zinc nanoparticles with dimensions smaller than 50 nm, zinc oxide nanoparticles with dimensions smaller than 100 nm, and zinc nitrite solution were used as Zn precursors. The resulting carbon-zinc composite materials exhibited high specific surface areas (in the range of 470 to 670 m²/g) as well as large total pore volumes (in the range of 0.33 to 0.56 cm³/g), with the latter having the mesoporosity fraction between 40-80%. Based on the pore size distribution functions, the micropore width was estimated to be ca. 2 nm and the mesopore width was in the range of 7-8 nm. SEM images showed a layered structure of the obtained composites as well as proved a well-ordered structure of mesopores, which is particularly noticeable for the samples with zinc oxide nanoparticles carbonized at different temperatures.

The well-developed structure of the ordered mesopores present in the synthesized composites loaded with nanoparticles of zinc or zinc oxide at 1-2 wt%, and in the case of the impregnated carbons at ca. 11 wt%, renders the obtained samples as feasible materials for catalytic and adsorption applications.

Keywords: mesoporous carbons with zinc nanoparticles and zinc oxide nanoparticles, porous structure, nitrogen adsorption, SEM imaging