



## Otrzymywanie i właściwości adsorpcyjne mezoporowatych węgla z nanocząstkami ditlenku tytanu

JERZY CHOMA, MIETEK JARONIEC<sup>1</sup>, JOANNA GÓRKA<sup>1</sup>,  
KATARZYNA JEDYNAK<sup>2</sup>

Wojskowa Akademia Techniczna, Instytut Chemii,  
00-908 Warszawa, ul. S. Kaliskiego 2  
<sup>1</sup>Kent State University, Department of Chemistry,  
Kent 44 242 Ohio, USA

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

**Streszczenie.** Opisano sposób otrzymywania mezoporowatych węgla i kompozytów węglowych z nanocząstkami ditlenku tytanu. Wykorzystano metodę twardego odwzorowania, w której stałą matrycą były nanocząstki koloidalnej krzemionki o wymiarach ok. 24 nm oraz metodę miękkiego odwzorowania, w której matrycą były cząsteczki kopolimeru trójblokowego politlenku etylenu — politlenku propylenu — politlenku etylenu EO<sub>101</sub>PO<sub>56</sub>EO<sub>101</sub> Lutrol F127. W metodzie twardego odwzorowania prekursorem węglowym była żywica fenolowo-paraformaldehydowa, natomiast w metodzie miękkiego odwzorowania żywica rezorcynowo-formaldehydowa. Kompozyty węglowe z ditlenkiem tytanu zawierały 10 i 20% wag. TiO<sub>2</sub>. Badano właściwości adsorpcyjne węgla i kompozytów węglowo-tytanowych za pomocą niskotemperaturowej adsorpcji azotu w celu wyznaczenia porowatości i pola powierzchni tych materiałów. Otrzymane mezoporowate węgle i kompozyty węglowo-tytanowe charakteryzowały się całkowitą powierzchnią właściwą zmieniającą się w przedziale od 1300 do 331 m<sup>2</sup>/g oraz całkowitą objętością porów, zmieniającą się w przedziale od 4,26 do 0,63 cm<sup>3</sup>/g. Stwierdzono, że 10 lub 20% wag. dodatek TiO<sub>2</sub> do mezoporowatych węgla powoduje zmniejszenie pola powierzchni właściwej oraz objętości porów w stosunku to analogicznych próbek nie posiadających nanocząstek ditlenku tytanu. Otrzymane materiały węglowe cechują się dużym udziałem mezoporowatości w całkowitej objętości porów zmieniającym się od 73 do 96%.

**Słowa kluczowe:** mezoporowate kompozyty węglowe z nanocząstkami ditlenku tytanu, metoda twardego i miękkiego odwzorowania, adsorpcja azotu, struktura porowata

## 1. Wstęp

Nanoporowate węgle są bardzo interesującymi materiałami z uwagi na ich rozwiniętą strukturę porowatą, bardzo dużą powierzchnię właściwą, przewodnictwo elektryczne, termiczną trwałość, bierność chemiczną, biokompatybilność oraz specyficzne właściwości powierzchniowe. Właściwości te powodują, że materiały te są wykorzystywane w najróżniejszych celach, w tym między innymi w adsorpcyjnym rozdzielaniu różnorodnych cząsteczek, jako nośniki katalizatorów, podczas magazynowania i przetwarzania energii oraz ostatnio w inżynierii biomedycznej [1-3]. W szczególności jest bardzo duże zainteresowanie uporządkowanymi mezoporowatymi węglami (OMCs — *ordered mesoporous carbons*), które otrzymano po raz pierwszy w 1999 r. [4], co otworzyło nowy rozdział w badaniach materiałów węglowych. Pierwsze uporządkowane mezoporowate węgle otrzymano, wypełniając pory uporządkowanej mezoporowatej krzemionki MCM-48 (użytej w charakterze twardej matrycy) sacharozą pełniącą funkcję prekursora węglowego, którą poddano karbonizacji. Następnie matrycę krzemionkową rozpuszczono i otrzymano uporządkowany, mezoporowaty węgiel. Synteza mezoporowatych węgla metodą twardego odwzorowania jest bardzo popularnym sposobem preparowania tych materiałów, chociaż strategia ta wymaga otrzymania uporządkowanej mezoporowatej krzemionki jako twardej matrycy, a następnie w końcowym etapie jej rozpuszczenia z zastosowaniem żrących roztworów kwasu fluorowodorowego lub wodorotlenku sodu. Biorąc pod uwagę złożoność procesu twardego odwzorowania, wydaje się, że otrzymywanie mezoporowatych węgla tą metodą na większą skalę może napotykać na pewne ograniczenia.

Dużo prostszą metodą otrzymywania mezoporowatych materiałów węglowych jest miękkie odwzorowanie. Dwie niezależne grupy badawcze [5, 6] zaproponowały wykorzystanie kopolimeru trójblokowego politlenku etylenu — politlenku propylenu — politlenku etylenu (PEO-PPO-PEO) w charakterze miękkiej matrycy do otrzymywania mezoporowatego węgla. Warto podkreślić, że w obu tych grupach zaproponowano alternatywne metody otrzymywania uporządkowanych węgla w postaci monolitów, włókien i cienkich filmów. Strategia grupy Zhao [5] oparta jest na prepolimeryzacji prekursora węglowego zwanego rezolem, który jest kopolimerem fenolowo-formaldehydowym o małej masie cząsteczkowej otrzymywanym w obecności wodorotlenku sodu jako katalizatora reakcji polimeryzacji. Następnie w ten sposób otrzymany rezol po zobojętnieniu dodano do kopolimeru trójblokowego w celu otrzymania uporządkowanej mezostruktury węglowej. W odróżnieniu od opisanej metody Dai i współpracownicy [6] zaproponowali procedurę polimeryzacji floroglucyny i formaldehydu jako prekursorów węglowych w obecności kopolimeru trójblokowego w środowisku kwaśnym. Istotną zaletą tego podejścia jest wyeliminowanie etapu prepolimeryzacji oraz konieczności dostosowania wartości pH, czego wymaga synteza w środowisku zasadowym. Nieco później zaproponowano

szereg modyfikacji obu metod, wykorzystując mieszaninę rezorcynolu i floroglucyny ze specjalnym dodatkiem 1,1,1-trietoksyetanu oraz różnorodnych kopolimerów PEO-PPO-PEO, np. Pluronic F108, P123 czy F127.

Z punktu widzenia wykorzystania uporządkowanych mezoporowatych węgla w procesach katalitycznych niezwykle interesujące są następujące ich właściwości: wymiar i objętość porów oraz całkowita powierzchnia właściwa, a także obecność heteroatomów i nanocząstek metali lub ich tlenków istotnie wpływających na funkcjonalność tych materiałów. Mezoporowate węgle z nanocząstkami metali, tlenków metali lub soli mogą być otrzymywane z wykorzystaniem metody twardego lub miękkiego odwzorowania (patrz schemat na rysunku 1). Dodawanie nanocząstek metali lub tlenków metali albo też soli może odbywać się na etapie syntezy materiału węglowego lub też w procesie obróbki posyntezowej.

Ciekawe wyniki dotyczące otrzymywania i charakterystyki mezoporowatego węgla CMK-3 z naniesionymi metalami przejściowymi i tlenkami tych metali przedstawili Huwe i Fröba [7]. Węgiel CMK-3 otrzymano metodą twardego odwzorowania uporządkowanej mezoporowatej krzemionki SBA-15. Dalej węgiel CMK-3 impregnowano roztworami azotanów metali przejściowych. W efekcie cieplnej obróbki w temperaturze 300°C w ciągu 4 godzin otrzymano szereg węgla z nanocząstkami:  $MnO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Co_3O_4$ ,  $NiO$ ,  $CuO$  i  $ZnO$ . W wyniku redukcji tlenków metali w tych materiałach za pomocą mieszaniny 4% obj. wodoru w azocie w temperaturze 827°C w ciągu 1 godziny otrzymano kolejny szereg kompozytów węglowych zawierających nanocząstki metali: Fe, Co, Ni i Cu.

Wikander i wsp. [8], wykorzystując metodę twardego odwzorowania (na uporządkowanej mezoporowatej krzemionce KIT-6), otrzymali mezoporowaty uporządkowany węgiel, na który nanosili nanocząstki platyny uzyskane w wyniku redukcji kwasu heksachloroplatinowego  $H_2PtCl_6$  za pomocą tetrahydroboranu sodu  $NaBH_4$ .

Kolejny przykład nanoszenia metalu, tym razem palladu, na powierzchnię uporządkowanego mezoporowatego kompozytu krzemionkowo-węglowego zaproponowali Wan i wsp. [9]. Impregnowali oni kompozyt 1,1% wag. roztworem  $PdCl_2$ , a następnie redukowali mieszaniną 10% obj. wodoru w azocie w temp. 200°C w ciągu 3 godzin. Kompozyt krzemionkowo-węglowy z palladem wykorzystano jako katalizator heterogeniczny (kontakt) w reakcji katalitycznej przemiany chlorobenzenu w roztworze wodnym.

Kolejnym przykładem wykorzystania twardego odwzorowania do otrzymywania mezoporowatych węgla zawierających nanocząstki metalu jest praca Lee i wsp. [10]. Mezoporowaty uporządkowany węgiel zawierający siarkę otrzymano z uporządkowanej krzemionki MSU-H i kwasu p-toluenosulfonowego. Taki mezoporowaty węgiel impregnowano kwasem heksachloroplatinowym, a następnie wygrzewano w temperaturze 200°C w ciągu 2 godzin w atmosferze przepływającego strumienia wodoru i azotu. Uzyskano nanocząstki platyny o wymiarach ok. 3 nm naniesione na powierzchnię materiału węglowego w ilości ok. 60% wag.

Mezoporowaty uporządkowany węgiel zawierający azot, otrzymany metodą twardego odwzorowania uporządkowanej krzemionki SBA-15 z wykorzystaniem aniliny jako prekursora węglowego, zawierający 20% wag. platyny w postaci nanocząstek, stosowano jako katalizator elektrochemicznego utleniania metanolu [11].

Z kolei inny mikro-mezoporowaty węgiel zawierający wysoce zdyspergowane nanocząstki platyny o wymiarach od 1 do 6 nm zaproponowano do magazynowania wodoru, np. w ogniwach paliwowych. Węgiel ten otrzymano metodą twardego odwzorowania zeolitu NaY, który zaimpregnowano azotanem tetraamminapatyny  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ , a następnie nasycano propylenem i w wyniku chemicznego rozkładu par otrzymano węgiel osadzony na zeolicie. W kolejnym etapie zeolit rozpuszczano za pomocą 40% kwasu fluorowodorowego w ciągu 3 godzin, otrzymując mikro-mezoporowaty węgiel zawierający od 1 do 40% wag. Pt.

Innym przykładem wykorzystania twardego odwzorowania do otrzymywania węgla zawierającego nanocząstki tlenku manganu(III)  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , jako materiału elektrodowego w superkondensatorach, są wyniki opisane w pracy Zhanga i wsp. [12]. Mezoporowaty węglowy kompozyt otrzymano w wyniku odwzorowania uporządkowanej krzemionki SBA-15, wykorzystując pary benzenu jako prekursor węglowy oraz roztwór manganianu(VII) potasu jako źródło tlenku manganu(III). Otrzymany materiał charakteryzował się dużą pojemnością właściwą ponad 600 F/g w ok. 800 cyklach ładowania i rozładowania.

Jak wspomniano wcześniej, możliwe jest też wykorzystanie strategii miękkiego odwzorowania do otrzymywania kompozytowych materiałów węglowych z nanocząstkami metali, tlenków metali lub soli. Nikiel (i jego sole) jest metalem dość często wykorzystywanym do otrzymywania kompozytowych materiałów węglowych. Na przykład w pracy Fulvio i wsp. [14] otrzymano materiał o bardzo cienkich ściankach z bardzo rozproszonymi nanocząstkami niklu. Prekursorem niklu były stężone roztwory sześciowodzianu azotanu(V) niklu(II)  $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}]$  w 2-propanolu. Na podstawie badań za pomocą skaningowej i transmisyjnej elektronowej mikroskopii wykazano, że nanocząstki niklu mają wymiary ok. 3 nm i są homogenicznie rozproszone w warstwowych ściankach węglowych.

Mezoporowaty materiał węglowy z nanocząstkami niklu o magnetycznych właściwościach otrzymali Wang i Dai [15]. Z kolei Lei i wsp. [16] zaproponowali metodę otrzymywania mezoporowatego grafityzowanego węgla zawierającego nikiel w wyniku pirolizy polistyrenu. Prekursorem niklu był sześciowodzian azotanu(V) niklu(II)  $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}]$ . Uporządkowany mezoporowaty węgiel zawierający nanocząstki niklu zsyntezowano z wykorzystaniem chlorku niklu  $\text{NiCl}_2$  w obecności kwasu solnego [17]. W pracy zaproponowano też nowy sposób otrzymywania binarnego katalizatora węglowego zawierającego nanocząstki niklu i platyny. Otrzymany kompozyt wykorzystano w procesie elektROUTLENIANIA metanolu. Także metodą miękkiego odwzorowania otrzymano węgiel z nanocząstkami

niku z wykorzystaniem kopolimeru F127 [18]. Węgiel ten odporny na działanie kwasów może być wykorzystany w celach magnetycznej separacji.

Mezoporowaty uporządkowany węgiel o magnetycznej strukturze zsyntezowano w jednoetapowym procesie, wykorzystując kopolimer trójblokowy F127  $\text{EO}_{106}\text{PO}_{70}\text{EO}_{106}$ , cytrynian żelaza  $\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7 \times 5\text{H}_2\text{O}$  oraz rezol [19]. Węgiel zawierał nanocząstki  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  i wykazywał silne właściwości hydrofilowe oraz magnetyczne. Węgiel ten wykorzystano do adsorpcji z roztworów wodnych cząsteczek zasadowej fuksyny — czerwonego barwnika organicznego z grupy barwników trifenyłometylowych.

Górka i Jaroniec [20] w monolity węglowe otrzymywane metodą miękkiego odwzorowania wbudowywali nanocząstki trójtlenku glinu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  w ilości 10 i 20% wag. oraz nanocząstki ditlenku krzemu  $\text{SiO}_2$  także w ilości 10 i 20% wag. Stwierdzono, że bez względu na rodzaj dodawanych nanocząstek w przypadku małej ich ilości nie pogarszają się właściwości adsorpcyjne kompozytu w stosunku do wyjściowego mezoporowatego węgla. W przypadku kompozytu węglowego z dużą ilością nanocząstek w materiale węglowym właściwości adsorpcyjne tego materiału zależą od chemii powierzchni i wymiaru nanocząstek.

Z punktu widzenia obecnej pracy istotne są doniesienia literaturowe na temat otrzymywania mezoporowatych kompozytów węglowych z wbudowanymi nanocząstkami ditlenku tytanu  $\text{TiO}_2$ . Liu i wsp. [21] zsyntezowali wysoce uporządkowany mezoporowaty węgiel zawierający nanocząstki  $\text{TiO}_2$  w szerokim przedziale od 20 do 80% wag. Materiał kompozytowy charakteryzował się uporządkowaną heksagonalną mezostrukturą 2D, wysoką stabilnością termiczną aż do temperatury  $700^\circ\text{C}$ , dużą powierzchnią właściwą ( $465 \text{ m}^2/\text{g}$ ) i średnim wymiarem mezoporów ok. 4,1 nm. Stwierdzono przydatność w ten sposób otrzymanych kompozytów węglowych z nanocząstkami  $\text{TiO}_2$  do fotokatalitycznego rozkładu Rodaminy B.

Metodą miękkiego odwzorowania, z wykorzystaniem kopolimeru trójblokowego Pluronic P123 ( $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ ), otrzymano uporządkowany mezoporowaty kompozyt C- $\text{TiO}_2$ , używając żywicy fenolowej jako prekursora węglowego oraz kwasowego tetrachloru tytanu  $\text{TiCl}_4$  i zasadowego tetrabutoksy tytanu  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_7)_4$  jako źródła  $\text{TiO}_2$ . Kompozyty węglowo-tytanowe o zawartości do 87% wag.  $\text{TiO}_2$  mogą być wykorzystywane do adsorpcji protein i do elektrokatalitycznej redukcji nadtlenu wodoru [22]. Także Das i wsp. [23] otrzymali kompozyt węglowo-tytanowy ( $\text{TiO}_2$ ), w którym źródłem tytanu był minerał ditlenku tytanu anataz. Kompozyt zsyntezowano w celu jego zastosowania w bateriach jonowo-litowych.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki otrzymywania mezoporowatych kompozytów węglowych zawierających nanocząstki  $\text{TiO}_2$  metodą twardego i miękkiego odwzorowania. Nanocząstki  $\text{TiO}_2$  zostały bezpośrednio wprowadzone do mezostruktury węgla. Zasadniczym celem pracy była adsorpcyjna, strukturalna i termogravimetryczna charakterystyka mezoporowatych kompozytów i odpowiedź

na pytanie: na ile nanocząstki  $\text{TiO}_2$  zmieniają parametry struktury mezoporowatej w porównaniu z czystym mezoporowatym węglem?

## 2. Część doświadczalna

**Mezoporowate materiały węglowe z nanocząstkami  $\text{TiO}_2$ .** Mezoporowate węgle z nanocząstkami  $\text{TiO}_2$  otrzymywano dwiema metodami. Pierwsza z nich to metoda twardego odwzorowania z wykorzystaniem nanocząstek koloidalnej krzemionki. Sposób otrzymywania mezoporowatych kompozytów węglowych z nanocząstkami  $\text{TiO}_2$  jest zbliżony do przepisu zaprezentowanego w naszej pracy [24]. Opis rodzaju materiału, stosunków molowych użytych składników, stosowanych odczynników oraz przebieg samej syntezy był następujący:

1) Rodzaj materiału — kompozytowy materiał węglowy z nanocząstkami  $\text{TiO}_2$  otrzymywany metodą twardego odwzorowania.

2) Składniki i stosunki molowe

$\text{SiO}_2$ :  $\text{TiO}_2$

1: 0,075 (10% w stosunku do masy węgla)

1: 0,15 (20% w stosunku do masy węgla)

fenol: paraformaldehyd:  $\text{H}_2\text{O}$ :  $\text{NaOH}$ :  $\text{NH}_3$

1: 2,2: 6,2: 0,35: 0,2.

3) Odczynniki

— Ludox AS-40 (Sigma-Aldrich, Niemcy),

— ditlenek tytanu, anataz, < 25 nm (Sigma-Aldrich, Niemcy),

— fenol cz.d.a. (POCh, Gliwice, Polska),

— paraformaldehyd cz. (POCh, Gliwice, Polska),

— wodorotlenek sodu cz.d.a. (POCh, Gliwice, Polska),

— 25% woda amoniakalna cz.d.a. (Chempur, Piekary Śląskie, Polska),

— kwas fluorowodorowy 40% cz. (Chempur, Piekary Śląskie, Polska),

— butanol cz.d.a. (Chempur, Piekary Śląskie, Polska),

— heksan cz. (Chempur, Piekary Śląskie, Polska).

4) Opis typowej syntezy

Do 5 g roztworu koloidalnej krzemionki Ludox AS-40 zawierającego 40% wag. krzemionki o wymiarach koloidalnych cząstek ok. 24 nm dodawano 0,5 g nanocząstek  $\text{TiO}_2$  (10% wag. w przeliczeniu na końcowy węgiel) lub 1 g  $\text{TiO}_2$  (20% wag.). Następnie mieszaninę starannie wymieszano (za pomocą mieszadła magnetycznego) i odparowano w suszarce laboratoryjnej w temp.  $90^\circ\text{C}$ . W ten sposób otrzymany proszek sprasowano w metalowej cylindrycznej matrycy o wymiarach: średnica = 1,3 cm, wysokość = 1,5 cm pod ciśnieniem 3 MPa. Otrzymane cylindryczne monolity krzemionki z  $\text{TiO}_2$  spiekano, ogrzewając do temperatury  $700^\circ\text{C}$  i jeszcze pozostawiono w tej temperaturze przez 0,5 godziny w atmosferze przepływającego azotu ( $20 \text{ dm}^3/\text{h}$ ). Dalej przygotowano roztwór



żywicy fenolowo-paraformaldehydowej w następujący sposób. Do kolby trój szyjnej o pojemności 250 cm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, mieszadło magnetyczne i wkraplacz wlało roztwór 27 g fenolu w 3 cm<sup>3</sup> wody i zawiesinę 19 g paraformaldehydu w 25 cm<sup>3</sup> wody. Po uruchomieniu mieszadła z wkraplacza wkraplano roztwór 2 g wodorotlenku sodu w 2 cm<sup>3</sup> wody w ciągu 4-5 min. Dalej prowadzono reakcję fenolu i paraformaldehydu, ogrzewając mieszaninę w temperaturze 65°C w ciągu godziny. Po zakończeniu ogrzewania mieszaninę ochłodzono do temp. 30-40°C i dodano roztwór 2 g wodorotlenku sodu w 2 cm<sup>3</sup> 25% wody amoniakalnej.

W tak otrzymanym roztworze polimeru zanurzono monolity krzemionki z TiO<sub>2</sub> i przetrzymywano przez 60 min, a następnie po wyjęciu ogrzewano w temp. 100°C w ciągu 1 godz. Kompozyt polimerowo-krzemionkowo-tytanowy karbonizowano w temperaturze 850°C w ciągu 2 godz. w atmosferze przepływającego azotu (20 dm<sup>3</sup>/godz.) z szybkością ogrzewania 2°C/min. W końcowym etapie syntezy wytrawiano krzemionkę w 15% roztworze kwasu fluorowodorowego w ciągu 2-3 dni. Następnie monolit kompozytu węglowo-tytanowego wielokrotnie przemywano butanolem i heksanem oraz suszono w suszarce laboratoryjnej w temp. 80°C w ciągu 12 godz.

Materiał węglowy zawierający 10% wag. TiO<sub>2</sub> oznaczono symbolem MC-HT-TiO<sub>2</sub>-10%, a 20% wag. TiO<sub>2</sub> oznaczono symbolem MC-HT-TiO<sub>2</sub>-20%.

W celach porównawczych metodą twardego odwzorowania otrzymano mezoporowaty węgiel bez dodatku TiO<sub>2</sub>. Proces syntezy był analogiczny jak ten opisany powyżej, tylko do roztworu koloidalnej krzemionki Ludox AS-40 nie dodawano nanoprozszku anatazu TiO<sub>2</sub>. Węgiel otrzymany w ten sposób oznaczono symbolem MC-HT.

Drugą metodą, jaką wykorzystano do otrzymywania mezoporowatych materiałów węglowych z nanocząstkami TiO<sub>2</sub>, była metoda miękkiego odwzorowania. Ten sposób otrzymywania mezoporowatych kompozytów węglowych z nanocząstkami TiO<sub>2</sub> jest zbliżony do przepisu zaproponowanego przez Liang i Dai [6]. Opis rodzaju materiału, stosunków molowych użytych składników, stosowanych odczynników oraz przebieg samej syntezy był następujący:

- 1) Rodzaj materiału — kompozytowy materiał węglowy z nanocząstkami TiO<sub>2</sub> otrzymywany metodą miękkiego odwzorowania.
- 2) Składniki i stosunki molowe  
rezorcynol: Lutrol F127: C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH: H<sub>2</sub>O: HCl: HCHO: TiO<sub>2</sub>  
1: 0,009: 9: 16: 3: 4: 0,1.
- 3) Odczynniki
  - Lutrol F127 (BASF, Niemcy) (EO<sub>101</sub>PO<sub>56</sub>EO<sub>101</sub>, Mcz = 12 600 u),
  - ditlenek tytanu, anataz, < 25 nm (Sigma-Aldrich, Niemcy),
  - rezorcynol (Sigma-Aldrich, Niemcy),
  - etanol 96% cz.d.a. (Chempur, Piekary Śląskie, Polska),
  - HCl 35-38% cz.d.a. (Chempur, Piekary Śląskie, Polska),
  - formaldehyd cz.d.a. (Chempur, Piekary Śląskie, Polska).
- 4) Przebieg typowej syntezy.

2,5 g kopolimeru trójblokowego Lutrol F127 i 2,5 g rezorcynolu rozpuszczono w 11,9 cm<sup>3</sup> alkoholu etylowego i 6,6 cm<sup>3</sup> wody. Po całkowitym rozpuszczeniu dodano 0,2 g ditlenku tytanu (co w przybliżeniu stanowiło 20% wag. końcowego materiału węglowego) i intensywnie mieszano przez 30 min. Dalej wkroplono pipetą 2,2 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu solnego i mieszano przez 30 min. Następnie wkroplono 2,5 cm<sup>3</sup> formaldehydu i mieszano do momentu, aż roztwór przybrał mleczne zabarwienie. Dalej kontynuowano mieszanie przez 30 min, po czym wyjęto mieszadło magnetyczne i pozostawiono roztwór do rozdzielenia na 3,5-4 godz. Warstwę organiczną — polimerową — wylano na płytkę Petriego, a warstwę wodno-alkoholową usunięto. Płytkę Petriego z polimerem umieszczono pod dygestorium i oczekiwano, aż powstanie przezroczysty film, bez żadnych mętnych obszarów. Następnie film na płytce przeniesiono do suszarki laboratoryjnej i ogrzewano w temp. 100°C w ciągu 24 godz. Proces dalszego termicznego wygrzewania prowadzono w piecu rurowym w atmosferze przepływającego azotu (20 dm<sup>3</sup>/godz.) z szybkością ogrzewania 1°C/min od temperatury pokojowej do temperatury 400°C i 5°C/min od temp. 400°C do temp. 850°C. W temperaturze 850°C próbkę wygrzewano jeszcze przez 2 godz. Materiał zawierający 20% wag. TiO<sub>2</sub> oznaczono symbolem MC-ST-TiO<sub>2</sub>-20%. W celach porównawczych metodą miękkiego odwzorowania otrzymano mezoporowaty węgiel bez dodatku TiO<sub>2</sub> i oznaczono symbolem MC-ST. Proces syntezy był analogiczny jak ten opisany wyżej, tylko do roztworu kopolimeru trójblokowego Lutrolu F127 i rezolu nie dodawano nanoproszku anatazu TiO<sub>2</sub>.

**Pomiary.** Izotermie 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 z TiO<sub>2</sub> i bez TiO<sub>2</sub> odgazowywano w temp. 200°C w ciągu 2 godz.

Pomiary szerokokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego wykonano za pomocą aparatu PANalytical X'Pert PRO MPD z wykorzystaniem promieniowania Cu K $\alpha$  (40 kV, 40 mA). Wszystkie próbki badano, stosując krok 0,02° i 4 s na każdy stopień w przedziale od 5° < 2 $\theta$  < 80°.

Pomiary termogravimetryczne wykonano za pomocą analizatora termogravimetrycznego TA Instrument Hi-Res TGA 2950, od temperatury 20 do 800°C w atmosferze powietrza z szybkością ogrzewania 10°C/min.

**Obliczenia.** Na podstawie doświadczalnych niskotemperaturowych izoterm adsorpcji azotu na badanych mezoporowatych węglach wyznaczono podstawowe parametry charakteryzujące mezostrukturę tych węgli. Powierzchnię właściwą Brunauera-Emmetta-Tellera (BET)  $S_{\text{BET}}$  obliczono na podstawie izoterm adsorpcji w przedziale ciśnień względnych od 0,05 do 0,2, uwzględniając powierzchnię zajmowaną przez pojedynczą cząsteczkę azotu w monowarstwie adsorpcyjnej równą 0,162 nm<sup>2</sup> [25]. Całkowitą objętość porów  $V_t$  wyznaczono z jednego punktu izoterm adsorpcji odpowiadającego ciśnieniu względnemu  $p/p_0$  równemu ok. 0,99 [26]. Strukturę porowatą mezoporowatych węgli analizowano z wykorzystaniem

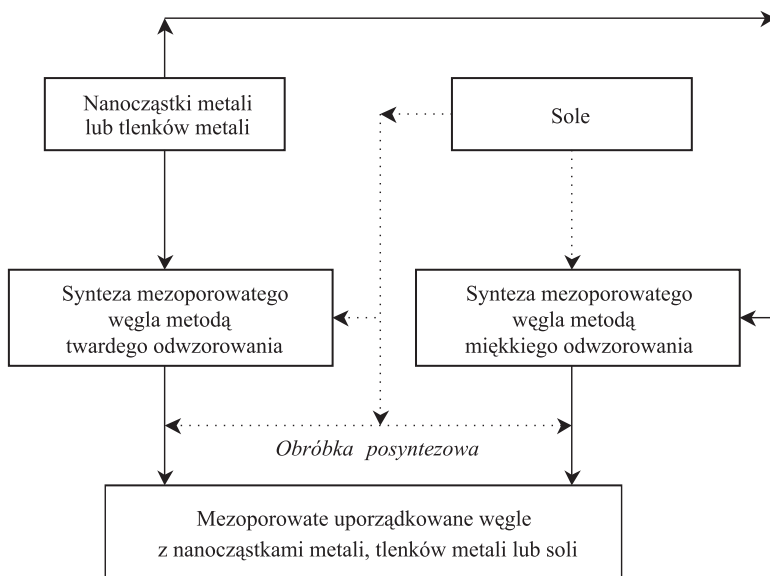


metody  $\alpha_s$  [26, 27], gdzie  $\alpha_s$  oznacza standardową zredukowaną adsorpcję na nieporowatym standardowym adsorbencie zdefiniowaną jako stosunek wielkości adsorpcji dla danego ciśnienia względnego do wielkości adsorpcji dla ciśnienia względnego  $p/p_0$  równego 0,4. Wykresy  $\alpha_s$  dla badanych mezoporowatych węgla z dodatkiem  $\text{TiO}_2$  uzyskano, wykorzystując izotermę adsorpcji azotu na niegrafityzowanej sadzy Cabot BP280 jako dane odniesienia, które zostały opublikowane przez Kruka, Jarońca i Gadkaree [28]. Wykresy te wykorzystano do wyznaczenia całkowitej objętości mikro- i mezoporów  $V_{mi} + V_{me}$  w przedziale  $\alpha_s$  od ok. 2 do ok. 6. Objętość mikroporów  $V_{mi}$  wyznaczono w przedziale  $\alpha_s$  od 0,8 do 1,2. Różnica pomiędzy  $V_{mi} + V_{me} - V_{mi}$  dawała objętość mezoporów  $V_{me}$ .

Funkcje rozkładu objętości porów mezoporowatych węgla wyznaczono na podstawie krzywej adsorpcyjnej izotermi adsorpcji-desorpcji azotu za pomocą metody Barretta-Joynera-Halendy (BJH) [29]. W przeciwieństwie do oryginalnej pracy [29] w prezentowanych badaniach wykorzystano statystyczną grubość filmu adsorpcyjnego obliczoną na podstawie adsorpcji azotu na nieporowatej sadzy Cabot BP280 [28] z uwzględnieniem aproksymacji tej grubości w funkcji ciśnienia względnego w przedziale wielowarstwy do statystycznej grubości filmu otrzymanej na podstawie danych adsorpcyjnych azotu na mezoporowatej uporządkowanej krzemionce MCM-41 [30]. Ponadto wykorzystano poprawione przez Kruka, Jarońca i Sayari (KJS) [31] równanie Kelvina. Właśnie tę zmodyfikowaną metodę BJH nazywaną metodą KJS wykorzystano do wyznaczenia funkcji rozkładu objętości porów. Maksima funkcji rozkładu objętości porów posłużyły do określenia wymiaru mikroporów  $w_{mi}$  i mezoporów  $w_{me}$ .

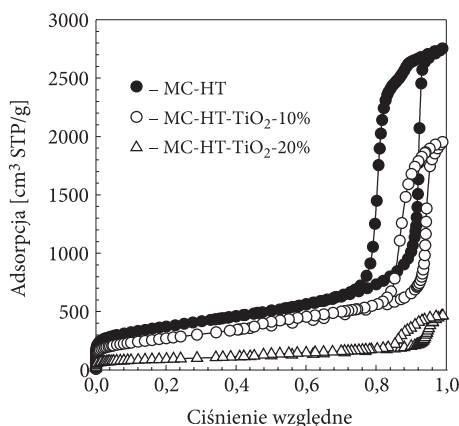
### 3. Analiza wyników

Ogólny schemat sposobów otrzymywania uporządkowanych mezoporowatych węgla metodą twardego oraz miękkiego odwzorowania z dodatkiem nanocząstek metali, tlenków metali jak też i soli przedstawiono na rysunku 1. Jak wynika z tego rysunku, dodawanie nanocząstek metali, tlenków metali oraz różnych soli może odbywać się zarówno w trakcie syntezy mezoporowatego węgla jak również po procesie otrzymywania samego mezoporowatego węgla, tzn. w trakcie tak zwanej obróbki posyntezywej. Oba sposoby są często stosowane, o czym świadczą liczne artykuły krótko zaprezentowane we wstępie tej pracy. Wydaje się jednak, że wygodniejszą metodą jest metoda dodawania nanocząstek w trakcie procesu syntezy mezoporowatego węgla. Warto podkreślić również, że najczęściej w roli prekursora węgla stosowane są żywice fenolowo-formaldehydowe poddawane obróbce termicznej, w trakcie której ulegają one polimeryzacji oraz ostatecznej karbonizacji w temp.  $850^\circ\text{C}$  w atmosferze przepływającego gazu obojętnego. Na rysunku 2 przedstawiono doświadczalne izotermi adsorpcji i desorpcji azotu dla trzech mezoporowatych węgla



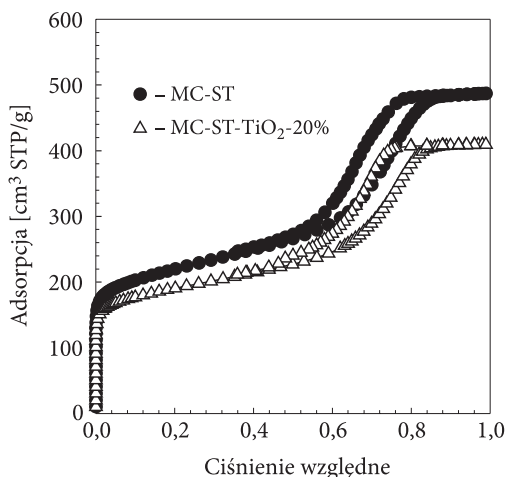
Rys. 1. Schemat sposobów otrzymywania uporządkowanych mezoporowatych węgla metodą twardego i miękkiego odwzorowania z dodatkiem nanocząstek metali, tlenków metali i soli

otrzymanych metodą twardego odwzorowania nanocząstek koloidalnej krzemionki. Węgiel MC-HT jest mezoporowatym węglem bez nanocząstek ditlenku tytanu, natomiast węgle MC-HT-TiO<sub>2</sub>-10% i MC-HT-TiO<sub>2</sub>-20% są mezoporowatymi węglami z odpowiednio 10% wag. i 20% wag. dodatkiem nanocząstek ditlenku tytanu w stosunku do masy węgla. Natomiast na rysunku 3 przedstawiono doświadczalne



Rys. 2. Niskotemperaturowe izotermy adsorpcji azotu dla mezoporowatego węgla MC-HT i mezoporowatych kompozytów węglowych z 10% wag. (MC-HT-TiO<sub>2</sub>-10%) i 20% wag. (MC-HT-TiO<sub>2</sub>-20%) zawartością ditlenku tytanu otrzymane metodą twardego odwzorowania

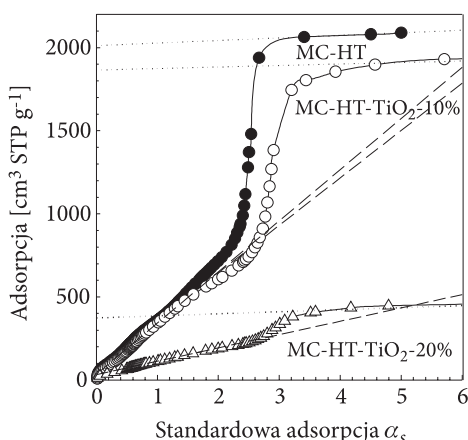
izotermie adsorpcji i desorpcji azotu dla dwóch mezoporowatych węgli otrzymanych metodą miękkiego odwzorowania z wykorzystaniem kopolimeru trójblokowego Lutrol F127. Węgiel MC-ST jest mezoporowatym węglem bez nanocząstek ditlenku tytanu, natomiast węgiel MC-ST-TiO<sub>2</sub>-20% jest węglem z 20% wag. dodatkiem nanocząstek ditlenku tytanu w stosunku do masy węgla. Warto podkreślić, że zarówno węgle serii MC-HT, jak i MC-ST — oba z dodatkiem TiO<sub>2</sub> — otrzymano w jednoetapowym procesie syntezy, kiedy to nanocząstki TiO<sub>2</sub> dodawano na etapie otrzymywania mezoporowatego kompozytu. Jak wynika z rysunków 2 i 3, wszystkie zsyntezowane węgle są typowymi węglami mezoporowatymi, o bardzo dużym udziale mezoporów i małym udziale mikroporów w całkowitej porowatości. Świadczą o tym znaczące skoki na izotermach adsorpcji w przedziale ciśnień względnych 0,90-0,95 dla węgli otrzymanych metodą twardego odwzorowania oraz 0,6-0,8 dla węgli otrzymanych metodą miękkiego odwzorowania. Warto również zaznaczyć, że dodatek nanocząstek TiO<sub>2</sub> powoduje zmniejszenie adsorpcji kompozytu węglowego w stosunku do mezoporowatego węgla. Spostrzeżenie to dotyczy węgli otrzymanych zarówno metodą twardego jak i miękkiego odwzorowania. Chociaż wydaje się, że dodatek nanocząstek TiO<sub>2</sub> bardziej znacząco wpływa na właściwości adsorpcyjne kompozytu węglowo-tytanowego otrzymanego metodą twardego odwzorowania. Zaobserwowano również, że dodawanie nanocząstek TiO<sub>2</sub> powoduje zwiększenie średniego wymiaru porów. Świadczy o tym przesunięcie gałęzi adsorpcyjnej i desorpcyjnej ku większym ciśnieniom względnym dla mezoporowatych kompozytów węglowo-tytanowych otrzymanych przy wykorzystaniu obu metod. Warto podkreślić, że wszystkie izotermie adsorpcji i desorpcji azotu



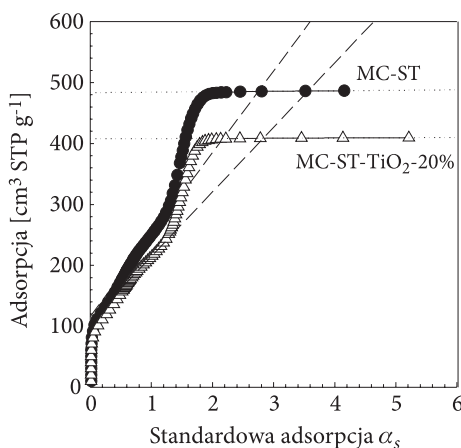
Rys. 3. Niskotemperaturowe izotermie adsorpcji azotu dla mezoporowatego węgla MC-ST i mezoporowatego kompozytu węglowego z 20% wag. (MC-HT-TiO<sub>2</sub>-20%) zawartością ditlenku tytanu otrzymane metodą miękkiego odwzorowania

na badanych materiałach węglowych są IV typu według klasyfikacji IUPAC [32] ze zróżnicowanym udziałem mezoporów.

Izotermy adsorpcji przedstawione na rysunkach 2 i 3 zostały wykorzystane do obliczenia powierzchni właściwej BET —  $S_{\text{BET}}$  i całkowitej objętości porów —  $V_t$  z pojedynczego punktu na izotermy adsorpcji dla  $p/p_0 = 0,99$ . Parametry struktury porowatej węgla i węglowych materiałów kompozytowych zostały przedstawione w tabeli 1. Powierzchnia właściwa BET zawarta jest w przedziale od  $1300 \text{ m}^2/\text{g}$  dla mezoporowatego węgla MC-HT do  $331 \text{ m}^2/\text{g}$  dla kompozytu węglowo-tytanowego MC-HT-TiO<sub>2</sub>-20%. Podczas gdy całkowita objętość porów,  $V_t$ , zawarta jest w przedziale od  $4,26 \text{ cm}^3/\text{g}$  dla węgla MC-HT do  $0,63 \text{ cm}^3/\text{g}$  dla kompozytu węglowo-tytanowego MC-ST-TiO<sub>2</sub>-20%. Dane przedstawione w tabeli 1 wskazują, że proces dodawania nanocząstek ditlenku tytanu o wymiarach ok. 25 nm prowadzi do zmniejszenia parametrów strukturalnych tych materiałów, a więc zarówno powierzchni właściwej BET, jak i całkowitej objętości porów  $V_t$ . Jest to spowodowane zastąpieniem pewnej ilości porowatego, dobrze adsorbującego węgla nieporowatymi cząstkami ditlenku tytanu. W przypadku próbek otrzymanych przy użyciu matrycy krzemionkowej z cząstkami ditlenku tytanu, dodatkowym czynnikiem zmniejszającym wyżej wspomniane parametry jest pozostałość krzemionki, która nie została całkowicie usunięta. Ponadto nie ma pewności, że ilość wprowadzonego prekursora węglowego była identyczna we wszystkich próbkach typu MC-HT. Wykresy  $\alpha_s$  przedstawione na rysunkach 4 i 5 zostały wykorzystane do wyznaczenia objętości mikroporów  $V_{\text{mi}}$  i mezoporów  $V_{\text{me}}$  oraz powierzchni zewnętrznej  $S_{\text{zewr}}$ . W tym celu dane w przedziale standardowej adsorpcji  $\alpha_s$  od 0,8 do 1,2 aproksymowano przerywanymi liniami prostymi. Wartości odczytane na osi rzędnych użyto do

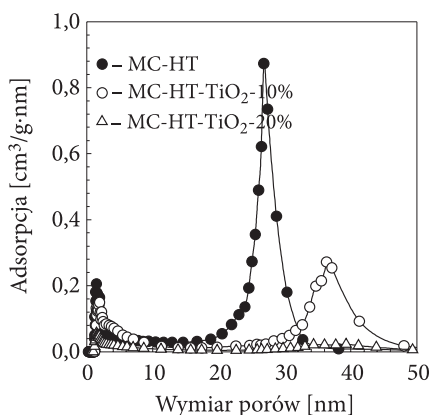


Rys. 4. Wykresy  $\alpha_s$  dla mezoporowatego węgla MC-HT i mezoporowatych kompozytów węglowych z 10% wag. (MC-HT-TiO<sub>2</sub>-10%) i 20% wag. (MC-HT-TiO<sub>2</sub>-20%) zawartością ditlenku tytanu otrzymane metodą twardego odwzorowania

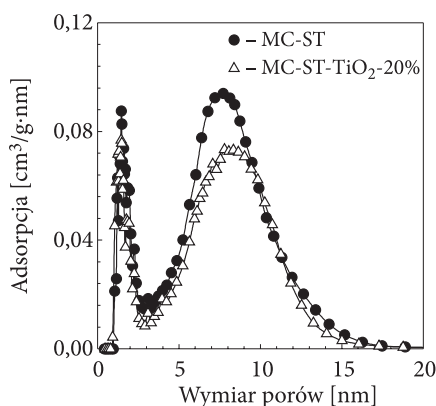


Rys. 5. Wykresy  $\alpha_s$  dla mezoporowatego węgla MC-ST i mezoporowatego kompozytu węglowego z 20% wag. (MC-HT-TiO<sub>2</sub>-20%) zawartością ditlenku tytanu otrzymane metodą miękkiego odwzorowania

wyznaczenia objętości mikroporów  $V_{mi}$ , podczas gdy wartości odcięte uzyskane dla odcinków prostoliniowych (linie kropkowane) w przedziale  $\alpha_s$  od 2 do 6 pozwoliły na wyznaczenie sumarycznej objętości mikroporów i mezoporów  $V_{mi} + V_{me}$  [26, 27]. Różnica pomiędzy sumaryczną objętością mikroporów i mezoporów  $V_{mi} + V_{me}$  oraz objętością mikroporów  $V_{mi}$  daje objętość mezoporów  $V_{me}$ . Ponadto ze współczynnika kierunkowego tych linii prostych wyznaczono wartości powierzchni zewnętrznej  $S_{zew}$  badanych węgli i kompozytów węglowych. Wartości objętości mikroporów  $V_{mi}$ , mezoporów  $V_{me}$  oraz powierzchni zewnętrznej  $S_{zew}$  są przedstawione w tabeli 1. Wartości objętości  $V_{me}$  i  $V_{mi}$  wskazują, że wszystkie badane węgle i kompozyty węglowe są materiałami typowo mezoporowatymi z zasadniczym udziałem mezoporów w całkowitej porowatości. Udział ten zmienia się w przedziale od 73% dla kompozytu węglowo-tytanowego MC-ST-TiO<sub>2</sub>-20% do 96% dla węgla MC-HT. Ponadto należy podkreślić, że małe wartości powierzchni zewnętrznej  $S_{zew}$  wskazują na małą ilość tzw. mezoporów wtórnych, które mają wymiary większe od mezoporów pierwotnych. Powierzchnia zewnętrzna  $S_{zew}$  zmienia się w przedziale od 1,0 m<sup>2</sup>/g dla kompozytu węglowego MC-ST-TiO<sub>2</sub>-20% do 94 m<sup>2</sup>/g dla węgla MC-HT. Na rysunkach 6 i 7 pokazano funkcje rozkładu objętości porów badanych węgli i węglowych kompozytów z nanocząstkami TiO<sub>2</sub>. Funkcje te zostały obliczone na podstawie gałęzi adsorpcyjnych izoterm adsorpcyjno-desorpcyjnych azotu za pomocą metody Barretta-Joynera-Halendy (BJH) [29] zmodyfikowanej przez Kruka-Jarońca-Sayari (KJS) [31]. Funkcje rozkładu zawierają dwa piki, z tym że w większości przypadków badanych materiałów lepiej ukształtowany jest pik odpowiadający mezoporom. Maksima pików odpowiadające mikroporom położone są w granicach 1,5-1,9 nm, natomiast maksima pików odpowiadających mezoporom dla materiałów otrzymanych metodą twardego odwzorowania położone są około



Rys. 6. Funkcje rozkładu objętości porów dla mezoporowatego węgla MC-HT i mezoporowatych kompozytów węglowych z 10% wag. (MC-HT-TiO<sub>2</sub>-10%) i 20% wag. (MC-HT-TiO<sub>2</sub>-20%) zawartością ditlenku tytanu otrzymane metodą twardego odwzorowania



Rys. 7. Funkcje rozkładu objętości porów dla mezoporowatego węgla MC-ST i mezoporowatego kompozytu węglowego z 20% wag. (MC-ST-TiO<sub>2</sub>-20%) zawartością ditlenku tytanu otrzymane metodą miękkiego odwzorowania

27 nm dla węgla MC-HT oraz 36 nm dla kompozytów węglowych z nanocząstkami TiO<sub>2</sub>. Natomiast dla materiałów otrzymanych metodą miękkiego odwzorowania maksima pików odpowiadających mezoporom zarówno dla węgla jak i kompozytu węglowo-tytanowego położone są około 8 nm. Dokładne wartości położenia maksimum pików odpowiadających mezoporom  $w_{me}$  i mikroporom  $w_{mi}$  znaleźć można w tabeli 1. Ogólnie można stwierdzić, że dodawanie nanocząstek ditlenku tytanu do mezoporowatych węgla otrzymywanych zarówno metodą twardego jak i miękkiego odwzorowania prowadzi do przesunięcia maksimum pików funkcji rozkładu odpowiadającego mezoporom ku większym wartościom wymiaru mezoporów. Ponadto nanocząstki ditlenku tytanu powodują również zwiększenie dyspersji



funkcji rozkładu, co wskazywać może na pogorszenie się uporządkowania porów materiału kompozytowego w porównaniu z czystym węglem.

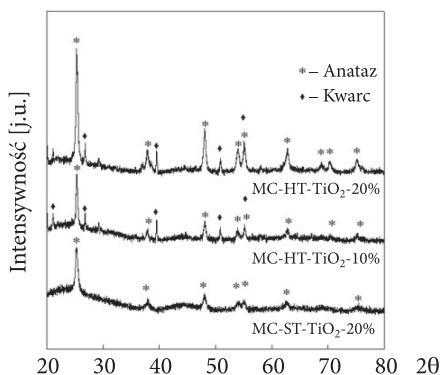
TABELA 1

Parametry struktury porowatej badanych węgli i węglowych materiałów kompozytowych z nanocząstkami  $\text{TiO}_2$  wyznaczone na podstawie niskotemperaturowych izoterm adsorpcji azotu

Materiał Węglowy	$S_{\text{BET}}$ [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	$V_t$ [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]	$V_{\text{me}}$ [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]	$V_{\text{mi}}$ [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]	$S_{\text{zew}}$ [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	$w_{\text{me}}$ [nm]	$w_{\text{mi}}$ [nm]	Udział mezoporowatości [%]
MC-HT	1300	4,26	4,07	0,19	94	26,8	1,46	96
MC-HT- $\text{TiO}_2$ -10%	967	3,02	2,80	0,22	51	36,3	1,90	93
MC-HT- $\text{TiO}_2$ -20%	331	0,72	0,60	0,12	15	36,8	1,49	83
MC-ST	769	0,75	0,57	0,18	3,3	7,7	1,44	76
MC-ST- $\text{TiO}_2$ -20%	658	0,63	0,46	0,17	1,0	8,1	1,43	73

$S_{\text{BET}}$  — powierzchnia właściwa materiału wyznaczona metodą BET,  $V_t$  — całkowita objętość porów materiału dla  $p/p_0 = 0,99$ ,  $V_{\text{me}}$  — objętość mezoporów materiału wyznaczona metodą  $\alpha_s$ ,  $V_{\text{mi}}$  — objętość mikroporów materiału wyznaczona metodą  $\alpha_s$ ,  $S_{\text{zew}}$  — zewnętrzna powierzchnia właściwa materiału wyznaczona metodą  $\alpha_s$ ,  $w_{\text{me}}$  — wymiar mezoporów dla maksimum funkcji rozkładu (w przedziale mezoporów) wyznaczonej metodą KJS,  $w_{\text{mi}}$  — wymiar mikroporów dla maksimum funkcji rozkładu (w przedziale mikroporów) wyznaczonej metodą KJS, udział mezoporowatości — stosunek objętości mezoporów,  $V_{\text{me}}$ , do całkowitej objętości porów  $V_t$  wyrażony w%.

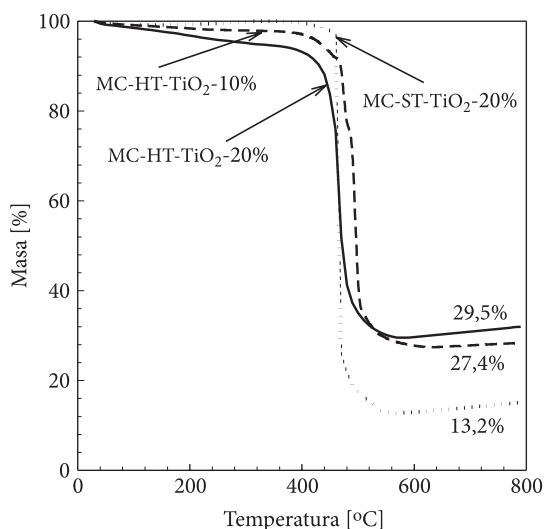
Na rysunku 8 przedstawiono widma szerokokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego dla kompozytów węglowych z nanocząstkami  $\text{TiO}_2$ . Wyniki pomiarów wskazują, że wszystkie badane kompozyty węglowe, zarówno te otrzymywane metodą twardego (MC-HT- $\text{TiO}_2$ -10% i MC-HT- $\text{TiO}_2$ -20%), jak i miękkiego odwzorowania (MC-ST- $\text{TiO}_2$ -20%), zawierają krystaliczne nanocząstki



Rys. 8. Widma rozpraszania szerokokątowego promieniowania rentgenowskiego dla badanych kompozytów węglowych z nanocząstkami  $\text{TiO}_2$  (anatazu)

ditlenku tytanu  $\text{TiO}_2$  (anantazu). Dość ciekawą obserwacją jest stwierdzenie obecności kwarcu — krystalicznej krzemionki w kompozytach węglowych z nanocząstkami  $\text{TiO}_2$  otrzymanymi metodą twardego odwzorowania. Okazuje się, że krystaliczna krzemionka pochodzi z nanocząstek koloidalnej krzemionki. Wniosek taki wynika z badań XRD koloidalnej krzemionki Ludox AS-40, której użyto do otrzymywania węgla metodą twardego odwzorowania. Zawiera ona krystality kwarcu, które przenoszone są do węgla i nie ulegają całkowitemu wytrawieniu za pomocą kwasu fluorowodorowego.

Na rysunku 9 przedstawiono krzywe termograwimetryczne zmiany masy próbek HT- $\text{TiO}_2$ -10% i HT- $\text{TiO}_2$ -20% oraz MC-ST- $\text{TiO}_2$ -20% w trakcie ich wygrzewania w przedziale temperatur od 20°C do 800°C w atmosferze przepływającego powietrza. Końcowa masa próbki HT- $\text{TiO}_2$ -10% wynosiła 27,4%, HT- $\text{TiO}_2$ -20% — 29,5% wag. próbki początkowej, natomiast końcowa masa próbki MC-ST- $\text{TiO}_2$ -20% wynosiła 13,2% wag. Wartości te wskazują, że w badanych węglach otrzymanych metodą twardego odwzorowania oprócz ditlenku tytanu pozostaje także pewna ilość niewytrawionej krzemionki. Natomiast dla próbki otrzymanej metodą miękkiego odwzorowania MC-ST- $\text{TiO}_2$ -20% pozostałość po spaleniu węgla wynosząca zaledwie 13,2% wag. wskazuje, że być może część ditlenku tytanu stracono na etapie syntezy tego materiału lub też ditlenek tytanu nie został do końca jednorodnie rozproszony w matrycy węglowej.



Rys. 9. Krzywe zmiany masy materiałów węglowych z nanocząstkami  $\text{TiO}_2$  otrzymane metodą twardego (MC-HT- $\text{TiO}_2$ -20%) i miękkiego odwzorowania (MC-ST- $\text{TiO}_2$ -10% i MC-ST- $\text{TiO}_2$ -20%) w funkcji temperatury zarejestrowane w atmosferze powietrza

## 4. Podsumowanie

Badano adsorpcyjne właściwości mezoporowatych węgli i mezoporowatych kompozytów węglowych z nanocząstkami ditlenku tytanu otrzymanych metodą twardego i miękkiego odwzorowania. W pierwszym przypadku matrycą były nanocząstki koloidalnej krzemionki o wymiarach ok. 24 nm, natomiast w drugiej metodzie matrycą były cząstki kopolimeru trójblokowego Lutrol F127 EO<sub>101</sub>PO<sub>56</sub>EO<sub>101</sub>. W przypadku obu metod prekursorem węgla była żywica fenolowa.

Wykazano, że zarówno mezoporowate węgle jak i mezoporowate kompozyty węglowo-tytanowe mają dobrze rozwiniętą strukturę porowatą, a co za tym idzie dobre właściwości adsorpcyjne. Największa powierzchnia właściwa  $S_{\text{BET}}$  dla węgla otrzymanego metodą twardego odwzorowania, wynosiła 1300 m<sup>2</sup>/g, a metodą miękkiego odwzorowania 769 m<sup>2</sup>/g. Dodawanie nanocząstek ditlenku tytanu powoduje znaczące zmniejszenie powierzchni właściwej  $S_{\text{BET}}$ , ale również i całkowitej objętości porów  $V_p$ . Szczególnie jest to widoczne dla kompozytów otrzymanych metodą twardego odwzorowania. Warto podkreślić, że tego rodzaju kompozyty węglowo-tytanowe mogą być z powodzeniem wykorzystywane w procesach adsorpcyjnych oraz katalitycznych [21-23].

Część artykułu (KJ) wykonano w ramach pracy naukowej finansowanej ze środków na naukę w latach 2009-2012 jako projekt badawczy nr NN 204154836 i nr BS038/2011. Katarzyna Jedynak (KJ) jest stypendystką projektu „Stypendia naukowe dla doktorantów kierunków istotnych dla rozwoju regionu” w ramach Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki.

Artykuł wpłynął do redakcji 29.03.2010 r. Zweryfikowaną wersję po recenzji otrzymano w maju 2010 r.

## LITERATURA

- [1] J. CHOMA, M. JARONIEC, A. ZAWIŚLAK, *Mezoporowate węgle: synteza i właściwości*, Wiadomości Chem., 61, 2008, 373-402.
- [2] T. YU, Y. H. DENG, L. WANG, R. L. LIU, L. J. ZHANG, B. TU, D. Y. ZHAO, *Ordered mesoporous nanocrystalline titanium carbide/carbon composites from in situ carbothermal reduction*, Adv. Mater, 19, 2007, 2301-2306.
- [3] C. LIANG, Z. LI, S. DAI, *Mesoporous carbon materials: synthesis and modification*, Angew. Chem. Int. Ed., 47, 2008, 3696-3717.
- [4] 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.
- [5] F. Q. ZHANG, Y. MENG, D. GU, Y. YAN, C. Z. YU, B. TU, D. Y. ZHAO, *A facile aqueous route to synthesize highly ordered mesoporous polymers and carbon framework with 3D bicontinuous cubic structure*, J. Am. Chem. Soc., 127, 2005, 13508-13509.
- [6] C. LIANG, S. DAI, *Synthesis of mesoporous carbon materials via enhanced hydrogen-bonding interaction*, J. Am. Chem. Soc., 128, 2006, 5316-5317.

- [7] H. HUWE, M. FRÖBA, *Synthesis and characterization metal and metal oxide nanoparticles inside mesoporous carbon CMK-3*, Carbon, 45, 2007, 304-314.
- [8] K. WIKANDER, A. B. HUNGARIA, P. A. MIDGLEY, A. E. C. PALMQVIST, K. HOLMBERG, J. M. THOMAS, *Incorporation of platinum nanoparticles in ordered mesoporous carbon*, J. Colloid Interface Sci., 305, 2007, 204-208.
- [9] Y. WAN, H. WANG, Q. ZHAO, M. KLINGSTEDT, O. TERASAKI, D. Y. ZHAO, *Ordered mesoporous Pd/silica carbon as a highly active heterogeneous catalyst for coupling reaction of chlorobenzene in aqueous media*, J. Am. Chem. Soc., 131, 2009, 4541-4550.
- [10] H. I. LEE, S. H. JOO, J. H. KIM, D. J. YOU, J. M. KIM, J.-N. PARK, H. CHANG, CH. PAK, *Ultraprecipitated Pt nanoparticles supported on sulfur-containing ordered mesoporous carbon via strong metal support interaction*, J. Mater. Chem., 19, 2009, 5934-5939.
- [11] Z. LEI, L. AN, L. DANG, M. ZHAO, J. SHI, Y. CAO, *Highly dispersed platinum supported on nitrogen-containing ordered mesoporous carbon for methanol electrochemical oxidation*, Micropor. Mesopor. Mater., 119, 2009, 30-38.
- [12] L. L. ZHANG, T. WEI, W. WANG, X. S. ZHAO, *Manganese oxide-carbon composite as supercapacitor electrode materials*, Micropor. Mesopor. Mater., 123, 2009, 260-267.
- [13] P. GAO, A. WANG, X. WANG, T. ZHANG, *Synthesis of highly ordered Ir-containing mesoporous carbon materials by organic-organic self-assembly*, Chem. Mater., 20, 2008, 1881-1888.
- [14] P. F. FULVIO, CH. LIANG, S. DAI, M. JARONIEC, *Mesoporous carbon materials with ultra-thin pore walls and highly dispersed nickel nanoparticles*, Eur. J. Inorg. Chem., 2009, 605-612.
- [15] X. WANG, S. DAI, *A simple method to ordered mesoporous carbons containing nickel nanoparticles*, Adsorption, 15, 2009, 138-144.
- [16] Z. LEI, Y. XIAO, L. DANG, S. BAI, L. AN, *Graphitized carbon with hierarchical mesoporous structure templated from colloidal silica particles*, Micropor. Mesopor. Mater., 109, 2008, 109-117.
- [17] J. ZHOU, J. HE, T. WANG, D. SUN, G. ZHAO, X. CHEN, D. WANG, Z. DI, *NiCl<sub>2</sub> assisted synthesis of ordered mesoporous carbon and a new strategy for a binary catalyst*, J. Mater. Chem., 18, 2008, 5776-5781.
- [18] J. YAO, L. LI, H. SONG, CH. LIU, X. CHEN, *Synthesis of magnetic separable ordered mesoporous carbons from F127/Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/resorcinol-formaldehyde composites*, Carbon, 47, 2009, 436-444.
- [19] Y. ZHAI, Y. DOU, X. LIU, B. TU, D. Y. ZHAO, *One-pot synthesis of magnetically separable ordered mesoporous carbon*, J. Mater. Chem., 19, 2009, 3292-3300.
- [20] J. GÓRKA, M. JARONIEC, *Incorporation of inorganic nanoparticles into mesoporous carbons synthesized by soft templating*, J. Phys. Chem. C, 112, 2008, 11657-11660.
- [21] R. LIU, Y. REN, Y. SHI, F. ZHANG, L. ZHANG, B. TU, D. Y. ZHAO, *Controlled synthesis of ordered mesoporous C-TiO<sub>2</sub> nanocomposites with crystalline titania frameworks from organic-inorganic-amphiphilic coassembly*, Chem. Mater., 20, 2008, 1140-1146.
- [22] X. QIAN, Y. WAN, Y. WEN, N. JIA, H. LI, D. Y. ZHAO, *Synthesis of ordered mesoporous crystalline carbon-anatase composites with high titanic contents*, J. Colloid Interface Sci., 328, 2008, 367-373.
- [23] S. K. DAS, S. DARMAKOLLA, A. J. BHATTACHARYYA, *High lithium storage in micrometre sized mesoporous spherical self-assembly of anatase titania nanospheres and carbon*, J. Mater. Chem., 20, 2010, 1600-1606.
- [24] 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.

- [25] S. BRUNAUER, P. H. EMMETT, E. TELLER, *Adsorption of gases in multimolecular layers*, J. Am. Chem. Soc., 60, 1938, 309-319.
- [26] S. J. GREGG, K. S. W. SING, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2<sup>nd</sup> Ed., Academic Press, New York 1982.
- [27] M. JARONIEC, K. KANEKO, *Physicochemical foundations for characterization of adsorbents by using high-resolution comparative plots*, Langmuir, 13, 1997, 6589-6596.
- [28] M. KRUK, M. JARONIEC, K. P. GADKAREE, *Nitrogen adsorption studies of novel synthetic active carbons*, J. Colloid Interface Sci., 192, 1997, 250-256.
- [29] 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.
- [30] J. CHOMA, M. JARONIEC, M. KLOSKE, *Improved pore size analysis of carbonaceous adsorbents*, Adsorption Sci. & Technolog., 20, 2002, 307-315.
- [31] 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.
- [32] K. S. W. SING, D. H. EVERETT, R. A. W. HAUL, L. MOSCOU, R. A. PIEROTTI, J. ROUQUEROL, T. SIEMIENIEWSKA, *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity*, Pure Appl. Chem., 57, 1985, 603-619.

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

### Synthesis and adsorption properties of mesoporous carbons with titania nanoparticles

**Abstract.** Synthesis of mesoporous carbons and carbon composites with titania nanoparticles is reported. The methods of hard and soft templating were employed using colloidal silica and poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) EO<sub>101</sub>PO<sub>56</sub>EO<sub>101</sub>, Lutrol F127 as hard and soft templates, respectively. Phenol and formaldehyde were used as carbon precursors in hard templating, while resorcinol and formaldehyde were used in soft templating. The carbon composites with titania nanoparticles contained 10 and 20wt.% of titania. Adsorption properties of carbons and titania-carbon composites such as porosity and surface area were determined from low temperature nitrogen adsorption isotherms. The resulting carbons and titania-carbon composites were characterized by specific surface area ranging from 1300 to 331 m<sup>2</sup>/g and total pore volume ranging from 4.26 to 0.63 cm<sup>3</sup>/g. It is shown that the addition of 10 and 20 wt.% of titania into mesoporous carbons caused reduction of the surface area and pores volume in comparison to analogous samples without titania nanoparticles. Also, the materials studied featured a high contribution of mesopores in the total pore volume ranging from 73 to 96%.

**Keywords:** mesoporous carbon composites with titania nanoparticles, hard and soft templating, nitrogen adsorption, porous structure

