



Właściwości strukturalne kserożeli węglowych otrzymywanych poprzez katalityczną grafityzację kserożeli rezorcynowo-furfuralowych

WOJCIECH KICIŃSKI

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

Streszczenie. Przedstawiono charakterystykę porowatych materiałów węglowych o zróżnicowanym stopniu grafityzacji otrzymywanych poprzez pirolizę kserożeli organicznych impregnowanych chlorkami Fe(III), Ni(II), Co(II) i Cu(II). Impregnowane żele organiczne otrzymywano metodą zol-żel poprzez zachodzącą w wodno-metanolowym roztworze chlorków metali kondensację i polimeryzację rezorcyny i furfuralu. W wyniku karbonizacji żeli organicznych otrzymywano układy kompozytowe: kserożel węglowy-metal przejściowy. Generowane na etapie karbonizacji metale powodowały katalityczną grafityzację amorficznych kserożeli węglowych. Po usunięciu cząstek metali z węglowej matrycy uzyskiwano grafityzowane kserożele węglowe o multimodalnej strukturze porowatej z silnie rozwiniętą mezoporowatością. W pracy przeanalizowano wpływ składu mieszaniny wyjściowej (m.in. zawartość i rodzaj chlorku metalu, zawartość metanolu) i temperatury karbonizacji na stopień grafityzacji i strukturę porowatą otrzymywanych kserożeli węglowych. Spośród zastosowanych chlorków najbardziej efektywnym prekursorem katalizatora grafityzacji okazał się chlorek żelaza(III). Badano również możliwość dodatkowego rozwinięcia mezoporowatości kserożeli poprzez zastosowanie roztworów koloidalnej krzemionki. Otrzymane materiały analizowano przy użyciu technik: SEM, TEM, XRD, TG, spektroskopii Ramana (RS) i niskotemperaturowej adsorpcji azotu.

Słowa kluczowe: kserożel węglowy, katalityczna grafityzacja, karbonizat, separacja faz

1. Wprowadzenie

Nanoporowate materiały węglowe charakteryzujące się multimodalną, hierarchiczną strukturą wzajemnie połączonych mikro-, a w szczególności mezo- i/lub makroporów, wysokim stopniem grafityzacji i dużymi wartościami powierzchni właściwej cieszą się coraz większym zainteresowaniem wśród badaczy zajmujących

się nanostrukturalnymi formami węgla [1-45]. Wynika to m.in. z wciąż rosnącego zapotrzebowania na coraz to bardziej wydajne elektrochemiczne zasobniki energii do układów teleinformatycznych, elektronicznych urządzeń przenośnych i samochodów [46]. Głównymi elementami chemicznych zasobników energii są elektrody i to od właściwości materiału, z którego są wykonane, zależy w dużej mierze ich wydajność [35, 47, 48]. Grafityzowany porowaty węgiel jako jeden z nielicznych materiałów posiada unikalną kombinację właściwości fizykochemicznych, powierzchniowych i elektrycznych — wysoką przewodność elektryczną i termiczną, odporność na korozję chemiczną (której nie posiada węgiel amorficzny [40]), stabilność termiczną, odporność mechaniczną, małą gęstość, a przy tym może być otrzymywany z tanich i szeroko dostępnych surowców [49].

W dziesiątkach prac dowiedziono, że mezo-makroporowate węgle grafityzowane charakteryzujące się dobrym przewodnictwem elektrycznym (wynikającym z wysokiego stopnia grafityzacji) i dużymi powierzchniami właściwymi (wynikającymi z silnie rozwiniętej mezoporowatości) są znacznie lepszymi nośnikami katalizatorów do niskotemperaturowych ogniw paliwowych niż węgle amorficzne — wysoki stopień amorfizacji pozbawia je niezwykle cennych własności charakterystycznych dla grafitu [2-13]. Z analizy tych prac wynika, że najważniejszymi charakterystykami porowatych węgli z punktu widzenia ich zastosowań w urządzeniach elektrochemicznych i elektrokatalizie są: (a) dobra przewodność elektryczna, (b) duża powierzchnia właściwa, (c) system otwartych, wzajemnie połączonych porów o odpowiedniej wielkości tworzących trójwymiarową strukturę (szczególnie mezoporów). Obecność makroporów pozwala na szybki transport masy (cząsteczek i/lub jonów) do powierzchni wewnętrznej elektrod, natomiast dobrze rozwinięta mezoporowatość pozwala osiągać duże wartości powierzchni właściwych, na których mogą zachodzić procesy elektrochemiczne. Zgrafityzowana matryca węglowa umożliwia szybki transport ładunków elektrycznych. Materiały węglowe o takich właściwościach strukturalnych mogą znaleźć zastosowanie do budowy układów elektrochemicznych o dużych gęstościach mocy i/lub energii. Są również stabilniejsze fizykochemicznie i potencjalnie tańsze od proponowanych polimerów przewodzących [1]. Mogą one znaleźć również zastosowanie jako materiał elektrodowy w ogniwach słonecznych, co pozwoli znacznie obniżyć ich cenę [50], i jako materiał anodowy w ogniwach litowo-jonowych [3, 35, 51].

Wanga i wsp. w bardzo interesującej pracy poświęconej porowatym materiałom węglowym [1] dowiedli, że w pewnym stopniu zgrafityzowany materiał węglowy o hierarchicznej strukturze porów jest doskonałym kandydatem na materiał elektrodowy do budowy kondensatorów elektrochemicznych (tzw. superkondensatory — kondensatory o bardzo dużych pojemnościach). Makropory pełniące rolę dużych zasobników jonów posiadają mezoporowate ścianki, przez które jony mogą z łatwością dyfundować do powierzchni materiału węglowego. Rozwinięta mikroporowatość (faza amorficzna) umożliwia gromadzenie znacznych ładunków

elektrycznych — jonów (co pozwala zwiększyć pojemność podwójnej warstwy elektrycznej), natomiast faza grafityzowana ułatwia transport elektronów. Dzięki tak złożonej hierarchicznej strukturze ograniczenia kinetyczne procesów elektrochemicznych przebiegających w porowatych elektrodach węglowych (szybkość transportu jonów) mogą być zminimalizowane. Zbudowane z nich kondensatory elektrolityczne charakteryzowały się większymi gęstościami mocy i energii niż te wykonane z węgla aktywnego, czy uporządkowanego węgla mezoporowatego CKM-3 (materiału amorficznego). Jak podkreślili autorzy pracy, węgiel o takiej ciągłej makroporowatej strukturze 3D, która zawiera lokalnie grafityzowane mezoporowate ścianki oraz fazę amorficzną z mikroporami, może mieć więcej potencjalnych zastosowań w elektrochemii w porównaniu z uporządkowanymi węglami mezoporowatymi.

Ze względu na dużą stabilność chemiczną (możliwość pracy w całym zakresie pH) i fizyczną (brak pęcznienia, znaczna hydrofobowość) oraz wysoką powierzchniową jednorodność porowaty węgiel grafityzowany jest chętnie stosowany jako faza stacjonarna w kolumnach chromatograficznych w HPLC [52-55]. Grafityzowane węgle mezoporowate posiadają szczególne własności adsorpcyjne wynikające z wysokiej jednorodności powierzchniowej (brak wysokoenergetycznych centrów adsorpcyjnych). Rozwinięta mezoporowatość pozwala zastosować je do separacji dużych molekuł np. witamin i biomolekuł.

Ponieważ grafit i węgiel w różnym stopniu zgrafityzowany jest stosowany głównie jako materiał nieporowaty, literatura opisująca metody syntezy grafityzowanych węgli porowatych o dobrze rozwiniętym i dającym się kontrolować systemie porów wciąż pozostaje dość uboga [20]. Jedną z metod otrzymywania takich materiałów mogłaby być aktywacja zgrafityzowanych nanostruktur węglowych. Np. nanorurki węglowe (i inne zgrafityzowane nanostruktury węglowe, m.in. nanowłókna, nanokapsułki) charakteryzują się dobrym przewodnictwem elektrycznym, ale ich wadą jest słabo rozwinięta porowatość i małe wartości powierzchni właściwych. Rozwijanie porowatości i powierzchni właściwej zgrafityzowanych nanostrukturalnych węgli za pomocą tradycyjnych substancji aktywujących takich jak para wodna czy CO_2 jest nieskuteczne, ze względu na dużą odporność chemiczną grafitu [6]. Agresywne czynniki aktywujące, jak np. KOH (a w mniejszym stopniu NaOH), mogą znacznie zwiększyć powierzchnie węgli zgrafityzowanych, jednak odbywa się to poprzez znaczące zniszczenie struktury grafitowej, zwiększenie stopnia niejednorodności powierzchni (pojawienie się licznych defektów w tej strukturze) i kosztem dużego ubytku masy [56, 57]. Metodami tymi można znacząco rozwijać mikroporowatość, nie jest jednak możliwe wytworzenie mezoporów z zachowaniem wysokiego stopnia krystalizacji. Są to więc nieekonomiczne i nieefektywne metody otrzymywania grafityzowanych węgli porowatych prowadzące również do częściowego ograniczenia trwałości chemicznej i przewodności elektrycznej tych materiałów. Aktywacja chemiczna nie pozwala na dostateczną kontrolę tworzonej

struktury porowatej i rozwija mikroporowatość, a nie tak ważną z punktu widzenia zastosowań do kontroli procesów w fazie ciekłej mezoporowatość.

W większości przypadków metody syntezy porowatego węgla grafityzowanego o dającym się kontrolować systemie mezo- i makroporów opierają się na zastosowaniu nanostrukturalnych krzemionek [2, 12, 14, 16, 17, 20-34, 36, 44, 51, 52] lub samoorganizacji supramolekularnej [35, 40, 58] jako matrycy struktury porowatej (tzw. twarde i miękkie odwzorowanie) impregnowanych prekursorami węgla grafityzujących (np. ciekłokrystaliczna smoła węglowa, naftalen, acenaften, piren i inne wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, polichlorek winylu lub poliakrylonitryl). Jako twarde matryce stosuje się najczęściej uporządkowane krzemionki mezostrukturalne (pozwalające otrzymywać uporządkowany węgiel mezoporowaty) oraz koloidalne kryształy krzemionkowe (stosowane do otrzymywania uporządkowanych i/lub jednorodnych węgla makroporowatych). Krystalizację węgla uzyskanego z prekursora grafityzującego realizuje się poprzez ogrzewanie w temperaturach rzędu 1500-2600°C [16, 20, 28, 30, 32, 40, 51, 52, 58]. Kontrola porowatości grafityzowanych węgla jest jednak niezwykle trudna, ponieważ grafityzacja znacząco zmienia pierwotną strukturę porowatą węgla w zakresie mikro- i mezoporów i drastycznie zmniejsza wartość S_{BET} [15, 17, 23, 24, 28, 31-33, 35, 36, 59]. Kruk i wsp. zauważyli [32], że jeżeli uporządkowany mezoporowaty węgiel podda się grafityzacji, poprzez wygrzewanie w wysokich temperaturach, uporządkowanie zostaje poważnie zaburzone, rozkład wielkości porów znacznie poszerzony, a objętość mezoporów zmniejsza się nawet o połowę. Nie licząc kilku przypadków, kiedy to udało się otrzymać zgrafityzowane jednorodne i uporządkowane węgle nanoporowate [12, 14, 16, 20, 35, 44] (przy zastosowaniu prekursorów węgla grafityzującego, katalizatorów grafityzacji i/lub metody chemicznego osadzania z fazy pary, tzw. CVD), grafityzacja niemal zawsze skutkuje drastycznym zmniejszeniem wartości powierzchni właściwej i zniekształceniem systemu porów. Poza tym konieczność stosowania matrycy krzemionkowych stwarza ograniczenia w możliwości przemysłowej produkcji porowatych, grafityzowanych materiałów węglowych [44].

Ograniczenia związane z koniecznością stosowania prekursorów węgla grafityzujących i wysokich temperatur ich krystalizacji można pokonać, stosując katalizatory grafityzacji (np. metale przejściowe [60, 61]) lub zastosowanie techniki CVD [12, 24-26, 36, 59]. Pozwala to otrzymywać węgiel zgrafityzowany w znacznie niższych temperaturach (700-950°C) z dowolnych prekursorów węglowych. Jak wynika z najnowszych doniesień literaturowych [5-11, 41-45, 62-67], metoda polegająca na pirolizie mieszaniny dowolnych prekursorów węglowych i związków metali przejściowych (soli nieorganicznych, związków metaloorganicznych), gdzie generowane na etapie pirolizy cząstki metalu pełnią rolę matrycy i katalizatorów, wydaje się być najbardziej perspektywiczną metodą syntezy porowatych, grafityzowanych materiałów węglowych. Wykorzystanie w roli matrycy *in situ* generowanych nanostrukturalnych

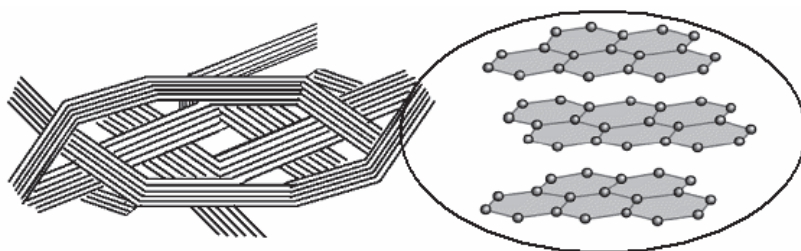
cząstek metalu pozwala na jednoczesne rozwijanie struktury porowatej i grafityzację matrycy węglowej. Co prawda metody te nie zapewniają uzyskania materiałów uporządkowanych, niemniej pozwalają w sposób zadowalający kontrolować porowatość otrzymywanych węgla i bez konieczności stosowania matryc krzemionkowych otrzymywać stosunkowo jednorodne mezo- i makroporowate materiały.

Spośród wielu możliwych prekursorów porowatych węgla grafityzowanych na szczególną uwagę zasługują żele organiczne [37, 38, 42, 43, 68-70]. Są to otrzymywane w procesie zol-żel materiały o strukturze wzajemnie połączonych cząstek koloidalnych tworzących ciągłą, trójwymiarową matrycę [71-73]. W wyniku ich suszenia pod ciśnieniem atmosferycznym i karbonizacji, w zależności od warunków, przy jakich prowadzono syntezę zol-żel, otrzymuje się mikro-mezoporowate, mikro-makroporowate, albo trimodalne mikro-mezo-makroporowate kserożele węglowe. Są to porowate materiały posiadające nieuporządkowany i do pewnego stopnia niejednorodny, ale hierarchiczny system porowaty tworzony w dwóch oddzielnych etapach. Makro- i mezoporowatość powstaje na etapie procesu zol-żel w wyniku separacji faz, mikropory są natomiast rezultatem procesu karbonizacji. Dobierając odpowiednio warunki obu procesów, możliwa jest kontrola struktury porowatej kserożeli węglowych. Ponieważ z kserożeli organicznych otrzymuje się silnie usieciowane węgle niegrafityzujące [74-76], aby uzyskać z nich węgle grafityzowane, należy możliwie dobrze wymieszać je z katalizatorami grafityzacji. Prowadzona w rozcieńczonych roztworach synteza zol-żel stwarza możliwość bardzo jednorodnego wymieszania prekursorów węglowych i katalizatorów grafityzacji poprzez rozpuszczanie soli metalu w wyjściowej mieszaninie substratów [37, 38, 70]. Zaproponowano również kilka alternatywnych metod impregnowania żeli organicznych prekursorami katalizatorów grafityzacji, m.in.: wymiana jonowa [43, 62, 64], nasączenie roztworami soli [68] oraz współżelowanie z kompleksami metali [73]. Generowane w objętości kserożelu (na etapie karbonizacji) cząstki metalu pełnią rolę matryc, na których powstają zgrafityzowane nanostruktury [37].

Ze względu na swoją ciągłą strukturę 3D i otwartą hierarchiczną porowatość, możliwość jej kontroli na etapie procesu zol-żel, łatwość jednorodnego impregnowania katalizatorami grafityzacji i możliwość tworzenia monolitów, grafityzowane kserożele węglowe są interesującymi materiałami mogącymi znaleźć szereg zastosowań m.in. w elektrokatalizie.

W niniejszym artykule przedstawiono właściwości strukturalne i powierzchniowe grafityzowanych kserożeli węglowych otrzymywanych poprzez polimeryzację rezorcyny i furfuralu prowadzoną w wodno-metanolowym roztworze chlorków wybranych metali przejściowych. Przeanalizowano wpływ składu wyjściowej mieszaniny substratów, a w szczególności zawartości metanolu oraz soli metali na strukturę porowatą otrzymywanych kserożeli. Zbadano również wpływ rodzaju użytej soli metalu przejściowego i warunków pirolizy układu żel organiczny-chlorek metalu na strukturę krystaliczną otrzymywanych kserożeli węglowych.

Na zakończenie części teoretycznej warto dodać, że pojęcie porowaty węgiel grafityzowany (ang. *porous graphitized carbon* albo *porous graphitic carbon*, stąd powszechnie stosowany akronim PGC) wprowadzili brytyjscy uczeni J. H. Knox i M. T. Gilbert [55]. W 1978 r. opatentowali [77] oni metodę otrzymywania grafityzowanego porowatego materiału węglowego (PGC), stosując porowatą krzemionkę jako matrycę oraz fenol i formaldehyd jako prekursor węglowy. Po karbonizacji w temperaturze 1000°C i usunięciu matrycy krzemionkowej otrzymywali tzw. porowaty węgiel szklisty (*porous glassy carbon*, też oznaczany akronimem PGC). Grafityzację realizowali w temperaturze 2000-2800°C. Schemat struktury tego typu węgla przedstawiono na rysunku 1 [55, 77]. Obecnie materiał ten jest dostępny pod nazwą handlową Hypercarb i charakteryzuje się powierzchnią właściwą 120 m²/g i całkowitą objętością porów 0,7 cm³/g. Jest to materiał mezoporowaty (średni wymiar porów ~25 nm), praktycznie pozbawiony mikroporowatości. W 1990 r. Obayashi i wsp. z firmy Tonen opatentowali inną metodę syntezy porowatego grafitu z lekkiej smoły (o średniej masie cząsteczkowej ok. 300) i styrenu i/lub diwinylobenzenu. W wyniku grafityzacji w temperaturze 2800°C otrzymywali mezoporowaty (20-50 nm) zgrafityzowany materiał węglowy [78]. Szczegółowo własności i zastosowanie PGC w HPLC opisano w pracy [53], gdzie zwrócono uwagę na różnicę między porowatym węglem grafityzowanym (PGC) a porowatym węglem szklisty (również PGC).



Rys. 1. Schemat struktury porowatego węgla grafityzowanego (PGC) — trójwymiarowa sieć splecionych wstążek (płaszczyzn) grafityzowanych

2. Część doświadczalna

2.1. Otrzymywanie kserożeli węglowych

Kserożele rezorcynowo-furfuralowe (R-F) otrzymywano poprzez kondensację 1,3-dihydroksybenzenu (rezorcyny) z aldehydem 2-furylowym (furfurałem) w wodno-metanolowym roztworze odpowiedniego chlorku metalu przejściowego (MCl_x). Wszystkie syntezy prowadzono w otwartym naczyniu w temperaturze pokojowej. Do mieszanki wody i metanolu dodawano kolejno: rezorcynę, odpowiednio: FeCl₃,

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CoCl_2 , lub CuCl_2 , a następnie furfural. Proporcje reagentów i skład mieszanin (ilość poszczególnych składników w gramach), z których otrzymano wszystkie analizowane materiały, zebrano i przedstawiono w tabeli 1. Wartość stosunku molowego furfuralu do rezorcyny w każdej syntezie wynosiła 2:3. Mieszaniny różniły się natomiast wartością stosunku masowego woda/metanol ($\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$) i ilością dodawanej soli metalu przejściowego. Woda pełni rolę rozpuszczalnika soli nieorganicznych, natomiast metanol zwiększa rozpuszczalność furfuralu w wodzie i zapobiega szybkiej separacji faz. Po otrzymaniu klarownych roztworów do mieszanin dodawano stężonego kwasu solnego (37% HCl , 0,8% masy roztworu wyjściowego), który pełni rolę katalizatora kondensacji rezorcyny z furfurałem. Kwasu solnego nie dodawano do mieszanin z FeCl_3 , gdyż sól ta hydrolizuje do HCl i przy jej dużych stężeniach żelowanie zachodziło po około pięciu minutach od momentu dodania furfuralu. W przypadku gdy do wodno-metanolowego roztworu rezorcyny dodawano FeCl_3 , roztwór natychmiast zmieniał barwę na ciemnofioletową — jony Fe^{3+} tworzą barwny kompleks z fenolami.

W celu zbadania możliwości dodatkowego rozwinięcia struktury porowatej kserożeli w zakresie mezoporów kilka mieszanin wzbogacono w zol krzemionkowy — dostępny w handlu roztwór koloidalnej krzemionki Ludox 40 (wodny roztwór 40% SiO_2) cząstek krzemionkowych o średnicy ok. 24 nm stabilizowany metanolem) [38]. W tym przypadku roztwór koloidalnej krzemionki dodawano do metanolu, a następnie do otrzymanej mieszaniny dodawano rezorcynę, chlorek metalu przejściowego i furfural. Wody nie dodawano, gdyż wprowadzano ją do mieszaniny reakcyjnej razem z zolem krzemionkowym.

Po zakwaszeniu roztworów zlewkę z ich zawartością szczelnie zamykano i wstawiano do pieca zaprogramowanego na 60°C . Po około 10 min do godziny (w zależności od rodzaju dodanej soli) roztwory przechodziły w czarny, sztywny żel. Żel sieciowano w ciągu 24 h, wygrzewając w temperaturze 60°C . Następnie żełe suszono przez 3 dni w suszarce w temperaturze 50°C pod folią perforowaną i 2 dni w temperaturze 90°C w otwartej zlewce. W trakcie suszenia materiały stopniowo zmniejszały swoją objętość, zachowując kształt naczynia reakcyjnego. W większości przypadków otrzymywano monolity, choć niektóre próbki pękały i rozpadały się na kilka mniejszych kawałków. Otrzymane w ten sposób kompozyty: kserożel organiczny/chlorek metalu karbonizowano w temperaturze 800 lub 1050°C w atmosferze azotu (szybkość ogrzewania $5^\circ\text{C}/\text{min}$). W wyniku karbonizacji otrzymywano kompozyty: kserożel węglowy/metal przejściowy w postaci czarnych monolitów. Karbonizaty uzyskane z kserożeli organicznych zaimpregnowanych chlorkami Fe, Ni i Co wykazywały właściwości ferromagnetyczne po pirolizie w temperaturze 800°C . Można więc stwierdzić, że karbonizacja kserożeli już przy temperaturze 800°C powodowała co najmniej częściową redukcję wszystkich chlorków do metali. Ponieważ część próbek kserożeli otrzymano z mieszanin z bardzo dużą zawartością soli metalu (OX-9, OX-5 ok. 60%, tab. 1), do impregnacji używano chlorków, a nie

najczęściej stosowanych azotanów metali, gdyż azotany spowodowałyby duży ubytek masy kserożelu na etapie karbonizacji.

TABELA 1
Skład wyjściowych roztworów z których otrzymano kserożele organiczne (OX)

Próbka	Skład: R/F/W/MeOH/MCl _x /SiO ₂ ZOL [g]	Właściwości mechaniczne wybranych próbek i skurcz w czasie suszenia
OX-1	7,5/ 15/ 70/ 71/ 25FeCl ₃	A
OX-2	7,5/ 15/ 70/ 55,5/ 25FeCl ₃	A-B
OX-3	7,5/ 15/ 70/ 71/ 12FeCl ₃	A
OX-4	7,5/ 15/ 70/ 31,5/ 12FeCl ₃	B
OX-5	7,5/ 15/ 110/ 47,5/ 40FeCl ₃	B
OX-6	7,5/ 15/ 70/ 71/ 35NiCl ₂ ·6H ₂ O	A
OX-7	7,5/ 15/ 65/ 31,5/ 18NiCl ₂ ·6H ₂ O	B
OX-8	7,5/ 15/ 90/ 63/ 60NiCl ₂ ·6H ₂ O	A
OX-9	7,5/ 15/ 80/ 63/ 40CoCl ₂	A
OX-10	7,5/ 15/ 70/ 55,5/ 20CoCl ₂	A
OX-11	7,5/ 15/ 70/ 71/ 20CoCl ₂	A
OX-12	7,5/ 15/ 70/ 47,5/ 15CoCl ₂	B
OX-13	7,5/ 15/ 70/ 31,5/ 10CoCl ₂	B
OX-14	7,5/ 15/ 70/ 55,5/ 25CuCl ₂	A-B
OX-15	7,5/ 15/ 0/ 71/ 12FeCl ₃ / 116,5SiO ₂ ZOL	A-B
OX-16	7,5/ 15/ 0/ 71/ 25FeCl ₃ / 100SiO ₂ ZOL	A
OX-17	7,5/ 15/ 0/ 95/ 20FeCl ₃ / 90SiO ₂ ZOL	A
OX-18	7,5/ 15/ 0/ 111/ 20NiCl ₂ ·6H ₂ O/ 70SiO ₂ ZOL	A
OX-19	7,5/ 15/ 0/ 79/ 15CoCl ₂ / 100SiO ₂ ZOL	A

Opis: R — rezorcyna; F — furfural; W — woda; MeOH — metanol; MCl_x — chlorek metalu przejściowego; SiO₂ZOL — Ludox 40 (roztwór wodny krzemionki koloidalnej); ^A duża trwałość mechaniczna, znaczny skurcz w czasie suszenia powodujący pękanie monolitów; ^B mała trwałość mechaniczna, próbki kruche, bardzo mały skurcz w czasie suszenia; ^{A-B} własności pośrednie; OX = kserożel organiczny.

W celu oczyszczeni, materiały kompozytowe kserożel węglowy/metal zalewano stężonym HCl (znaczny nadmiar) lub w przypadku próbek zaimpregnowanych także SiO₂ 15% HF i pozostawiano na 48 h. Efektywność takiego usuwania metali z kserożeli węglowych sprawdzano wstępnie za pomocą magnesu. Stwierdzono, że po wymywaniu w kwasach próbki całkowicie traaciły właściwości magnetyczne.

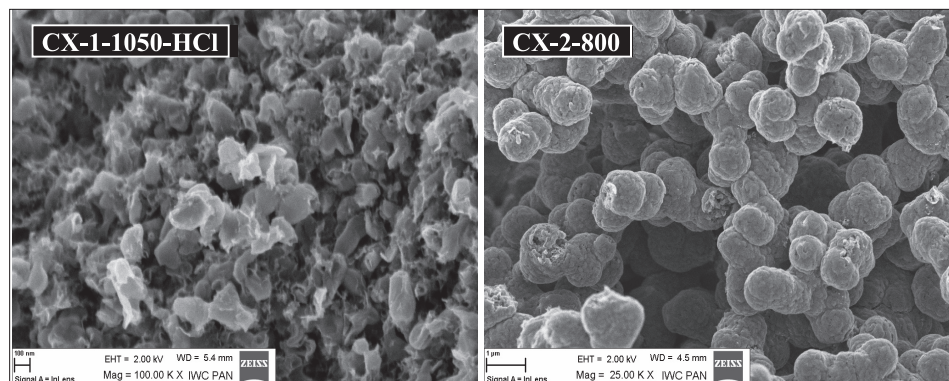
Wybrane kserożele organiczne zaimpregnowane chlorkami metali poddano wielokrotnemu gotowaniu w wodzie destylowanej w celu sprawdzenia możliwości całkowitego usunięcia jonów metalu z sieci żelu organicznego poprzez oczyszczanie w wodzie (użyte chlorki są solami dobrze rozpuszczalnymi w wodzie).

Kserożele organiczne i odpowiadające im kserożele węglowe oznaczono symbolami, odpowiednio: OX i CX. Analizowane próbki kserożeli węglowych oznaczono symbolem CX-*x*-*y*-*z*, gdzie *x* oznacza numer próbki, natomiast *y* i *z* z ich dodatkową obróbkę — karbonizację (w temperaturach 800 lub 1050°C) i/lub płukanie próbki w odpowiednim kwasie lub wodzie (HCl, HF, H₂O). Jak wcześniej wyjaśniono w niektórych wypadkach kompozytowe żele organiczne/sól płukano w wodzie przed etapem karbonizacji.

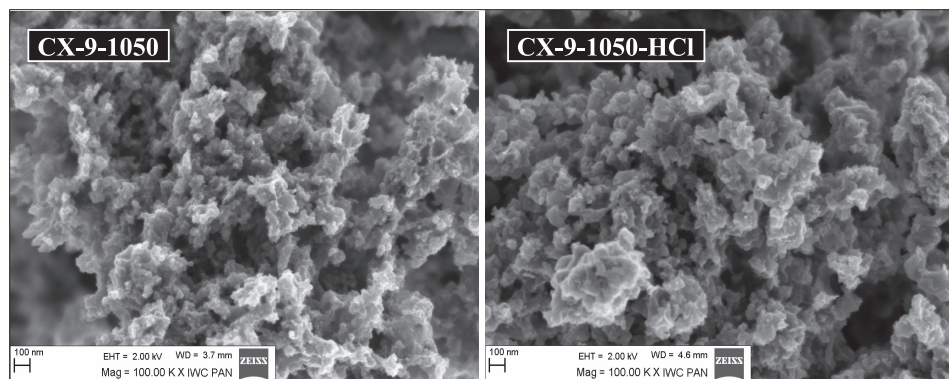
2.2. Morfologia kserożeli węglowych — analiza SEM

Morfologię kserożeli węglowych analizowano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM, LEO 1530, napięcie przyspieszające 2 kV). Z analizy zdjęć SEM wynika, że kserożele węglowe różnią się zasadniczo kształtem i wymiarem cząstek w zależności od składu wyjściowej mieszaniny substratów (rys. 2-6). Wymiar cząstek kserożeli oraz porów pomiędzy nimi zmienia się w szerokim przedziale od kilkudziesięciu nm do kilku μm (rys. 2). Jak zaobserwowano wcześniej [79], dla mieszanin wyjściowych o małej wartości stosunku H₂O/MeOH i niższych stężeniach soli otrzymuje się nanostrukturalne, mezoporowate materiały zbudowane z gęsto upakowanych nanometrycznych ziaren (cząstek) o nieregularnych kształtach (np. CX-1, CX-9, CX-17). Materiały te charakteryzują się dużym skurczem w czasie suszenia, a po wysuszeniu dużą trwałością mechaniczną. Ze względu na silne usieciowanie nazywane są kserożelami polimerycznymi. Jak zaobserwowano w pracy [79], w takiej strukturze dominują mikropory (generowana na etapie karbonizacji mikroporowatość wewnątrz cząstek kserożelu) i mezopory (tworzona na etapie separacji faz mezoporowatość międzyziarnowa). Przy dużych wartościach stosunku H₂O/MeOH i/lub dużych stężeniach soli nieorganicznej (bez względu na jej rodzaj) otrzymywano mikrostrukturalne żele węglowe o dużych (μm) sferycznych cząstkach (np. CX-4, rys. 4). Kserożele charakteryzujące się dużym wymiarem wyraźnie rozdzielonych cząstek o regularnych, kulistych kształtach, małym skurczem i niezbyt dobrymi właściwościami mechanicznymi nazywane są kserożelami koloidalnymi. W takiej strukturze dominują mikropory (mikroporowatość wewnątrz sferycznych cząstek) i duże makropory (tworzona na etapie separacji faz makroporowatość międzyziarnowa) [79].

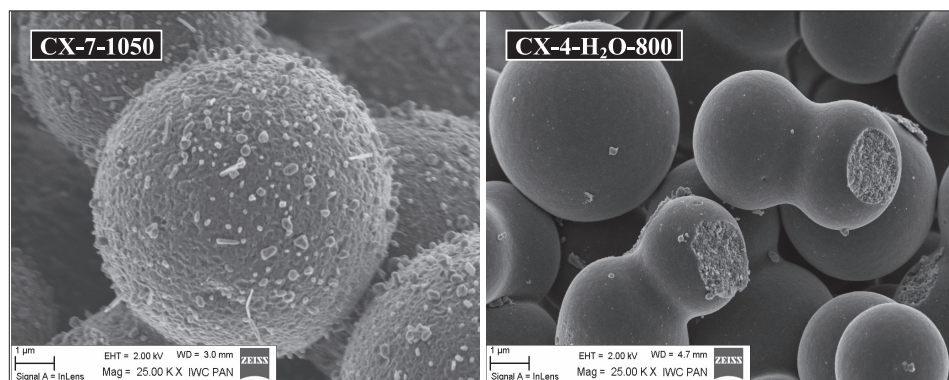
Zdjęcie SEM kompozytu: koloidalny kserożel węglowy/Ni przedstawia około 7 μm sfery węglowe pokryte cząstkami Ni o wymiarach od kilkudziesięciu do około 200 nm (CX-7-1050, rys. 4). W czasie karbonizacji kserożeli organicznych zaimpregnowanych chlorkami metali przejściowych chlorki ulegają redukcji i metale krystalizują zarówno wewnątrz jak i na powierzchni cząstek kserożelu. Jak jednak wynika z analizy zdjęcia



Rys. 2. Zdjęcie SEM polimerycznego kserożelu węglowego CX-1-1050-HCl (morfologia nanopłatków). Próbką CX-2-800 stanowi kompozyt CX/Fe, cząstki Fe nie występują na powierzchni sfer węglowych



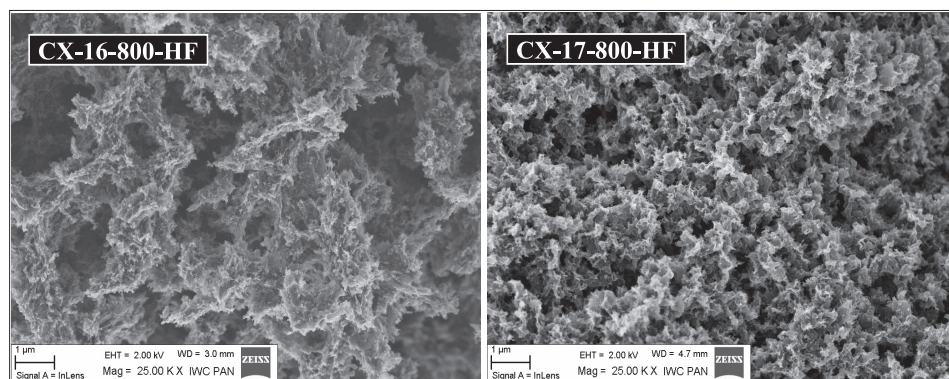
Rys. 3. Zdjęcia SEM kompozytu kserożel węglowy/Co (CX-8-1050) i tej samej próbki po płukaniu w stężonym HCl (CX-9-1050-HCl). Próbką reprezentuje kserożel o strukturze polimerycznej



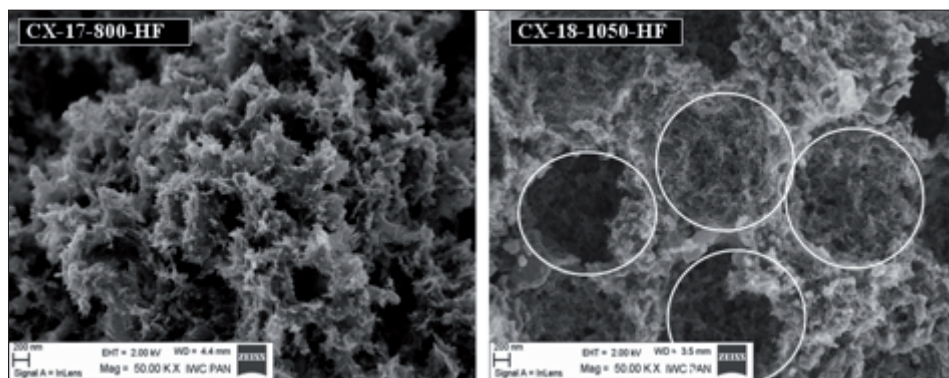
Rys. 4. Zdjęcia SEM kserożelu węglowego nieoczyszczonego kwasem po procesie karbonizacji (CX-7-050) i kserożelu oczyszczonego wodą przed karbonizacją (CX-4-H₂O-800). Obie próbki reprezentują kserożele o strukturze koloidalnej

SEM dla próbki CX-2-800 (rys. 2) w przypadku kompozytów kserożel węglowy/Fe, żelazo krystalizuje wewnątrz koloidalnych cząstek żelę — nie zaobserwowano go na ich powierzchni. Jeśli sól nieorganiczna zostanie usunięta z sieci organicznej kserożelu rezorcynowo-furfuralowego w procesie oczyszczania wodą destylowaną, powierzchnia sferycznych cząstek kserożeli jest bardzo czysta i gładka i nie obserwuje się na niej ziaren metalu (CX-4-H₂O-800, rys. 4), choć w przypadku żeli zaimpregnowanych solami żelaza nie jest możliwe całkowite usunięcie jonów Fe z matrycy organicznej kserożelu, co będzie omawiane w dalszej części artykułu.

Nieco odmienną morfologię posiadają kserożele węglowe otrzymane z mieszanin wzbogaconych w roztwór krzemionki koloidalnej. Próbki te otrzymano z mieszanin z nadmiarem metanolu w stosunku do wody. Są to więc kserożele polimeryczne, a rozległe mikrometryczne szczeliny między nanometrycznymi, nieregularnymi cząstkami żelę są tworzone przez matrycę krzemionkową, która następnie jest



Rys. 5. Zdjęcia SEM kserożeli węglowych otrzymanych z mieszanin z dodatkiem roztworu koloidalnej krzemionki



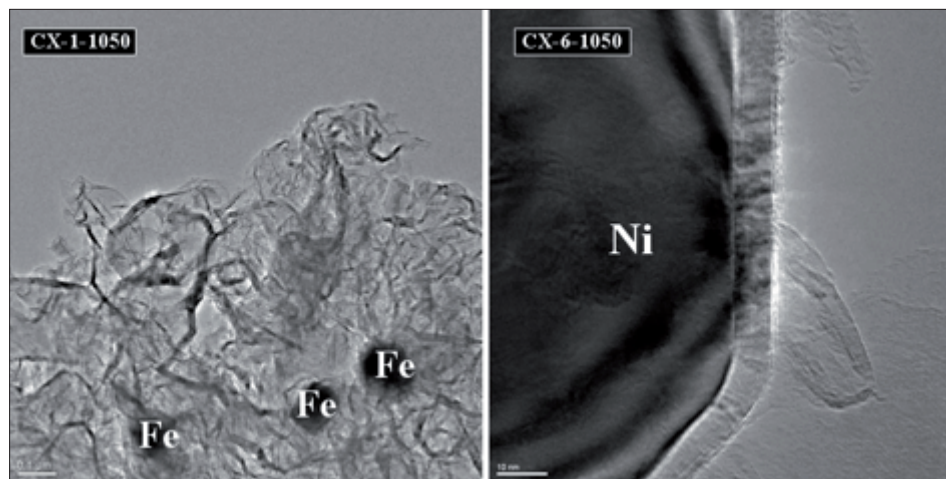
Rys. 6. Zdjęcia SEM kserożeli węglowych otrzymanych z mieszanin z dodatkiem roztworu koloidalnej krzemionki. Na zdjęciu CX-18-1050-HF widoczne regularne mikronowe kawerny

usuwana za pomocą HF (CX-17, -18, rys. 5, 6). Ciekawą hierarchiczną morfologię uzyskano dla CX-18 — w nanometrycznej mezoporowatej matrycy węglowej obecne są duże kawerny stanowiące makropory o średnicach około 1 μm (zaznaczone na rys. 6 kołami). Są one rezultatem obecności krzemionki w mieszaninie wyjściowej substratów. Z obserwacji zdjęć SEM kserożeli CX-17, -18, wynika, że koloidalna krzemionka nie wnika w fazę organiczną jako 24 nm cząstki w czasie procesu zol-żel, lecz pod wpływem dużego stężenia elektrolitów (chlorków metali) koaguluje w większe struktury — mikrometryczne klastry, które stanowią matrycę struktury makroporowatej tych kserożeli. Niemniej porównując strukturę CX-17 i CX-18 (rys. 5) oraz zawartość metanolu w mieszaninach wyjściowych tych żeli, można wywnioskować, że większa zawartość metanolu zapobiega koagulacji krzemionki w duże struktury, co wynika ze stabilizującego działania metanolu.

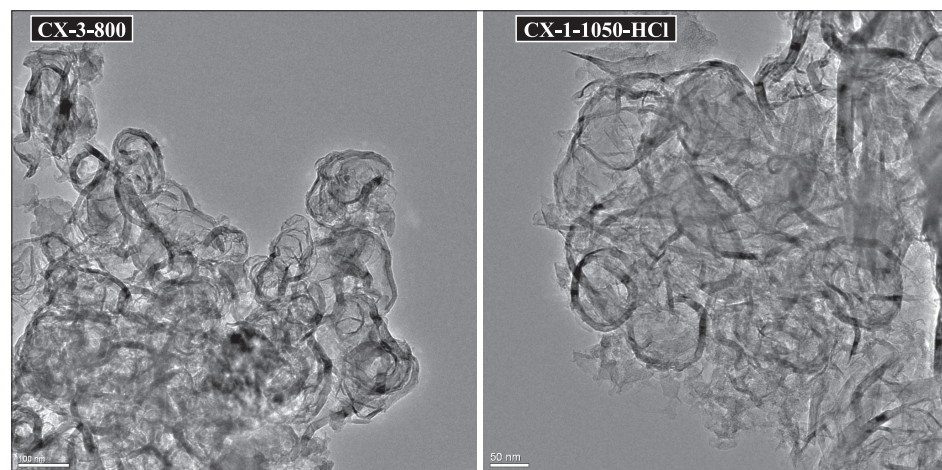
2.3. Właściwości strukturalne kserożeli węglowych — analiza TEM, XRD i RS

Strukturę kserożeli węglowych badano przy użyciu transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM, aparat Tecnai F30, napięcie przyspieszające 300 kV). Analiza zdjęć wykazała, że kserożele węglowe są w mniejszym bądź większym stopniu materiałem dwufazowym — zgrafityzowany węgiel otoczony jest amorficzną matrycą (rys. 7-13). Powstający w procesie karbonizacji żelu organicznego węgiel amorficzny ulegał grafityzacji w bezpośrednim sąsiedztwie *in situ* generowanych nanometrycznie cząstek metali: Fe, Ni, lub Co. W tych obszarach badane materiały węglowe posiadają charakterystyczne dla żeli węglowych impregnowanych metalami przejściowymi nanostruktury węglowe — wstążki i kapsułki utworzone z węgla o wysokim stopniu grafityzacji (CX-6-1050, rys. 7, CX-8-1050, rys. 12) [42, 43, 68]. Polimer niestykający się bezpośrednio z cząstkami metalu w procesie karbonizacji staje się węglem amorficznym (CX-10-1050-HCl, rys. 13). Podobne rezultaty karbonizacji polimerów organicznych nasyconych solami metali przejściowych przedstawiono w pracach [37, 38, 64]. Konglomeraty węgla amorficznego (zaznaczone kołem na rys. 9, 10 i 11) świadczą o niejednorodności procesu grafityzacji. TEM w wysokiej rozdzielczości pozwala zaobserwować cienką, amorficzną warstwę pokrywającą wstążki grafitowe (rys. 10).

W przypadku kserożeli impregnowanych solami niklu część nanowstążek grafitowych zamyka w kapsułkach cząstki tych metali (rys. 7, 11, 12). Wymywanie metali kwasami pozwala otrzymać puste kapsułki o zgrafityzowanych ściankach (rys. 9). Ze zdjęć HRTEM (rys. 7, 9) wynika, że kapsułki zbudowane są z około 20 warstw grafenowych. Tworzenie się kapsułek węglowych otaczających cząstki metalu obserwowano także w pracach [37, 42, 43]. Wielkość ziaren metalu mieści się w szerokim przedziale ok. 50-300 nm (rys. 7, 11, 12) i zmienia się wraz ze wzrostem temperatury pirolizy. Przy wyższych temperaturach i większej zawartości soli w kserożelu generowane są większe cząstki metalu [64, 69]. Jak zaobserwowali



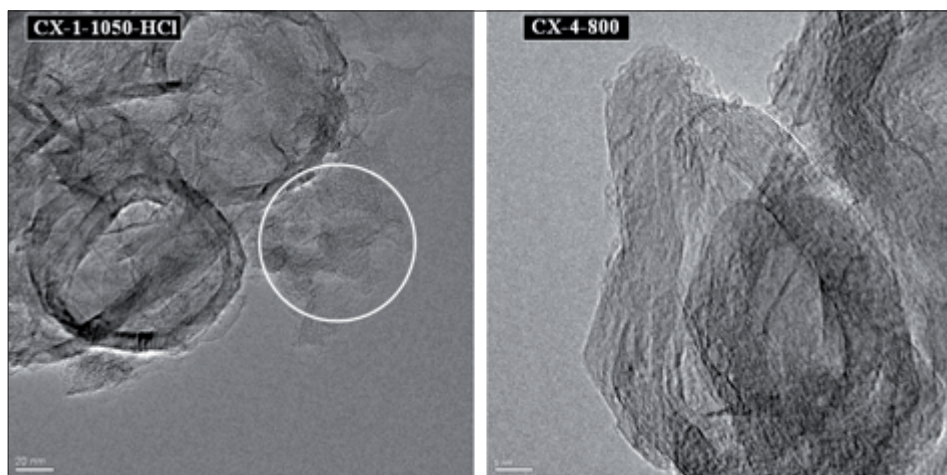
Rys. 7. Zdjęcia TEM próbek CX-1-1050 i CX-6-1050. W czasie karbonizacji chlorki metali przejściowych ulegają redukcji, w wyniku czego w matrycy kserożelu powstają nanometryczne cząstki metali katalizujące proces grafityzacji amorficznej matrycy węglowej



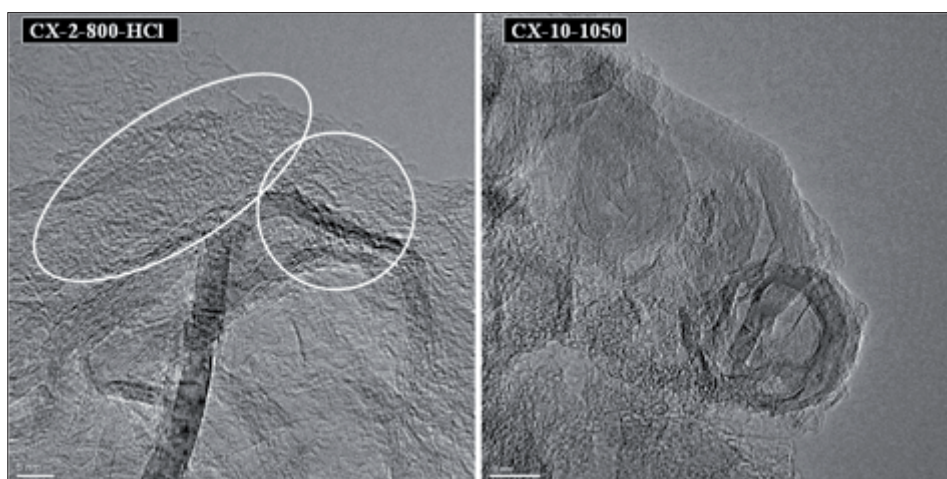
Rys. 8. Zdjęcia TEM kserożelu CX-3-800 i CX-1-1050-HCl. Splątane wstążki grafitowe tworzą rozbudowaną strukturę 3D

autorzy prac [43, 64], dyspersja prekursora metalu nawet na poziomie atomowym (np. w postaci jonów związanych z matrycą polimerową) nie zapobiega aglomeracji w ziarna wielkości setek nanometrów lub nawet kilku mikrometrów, jeżeli temperatura karbonizacji przekracza 1000°C.

Kserożele węglowe uzyskane z kserożeli organicznych zaimpregnowanych FeCl_3 posiadają bardziej jednorodną fazowo strukturę, charakteryzującą się wyższym stopniem przemiany węgla amorficznego w grafityzowany. Jest to trójwymiarowa



Rys. 9. Puste kapsułki węglowe — zdjęcie TEM kserożeli CX-1-1050-HCl i zdjęcie HRTEM CX-4-800

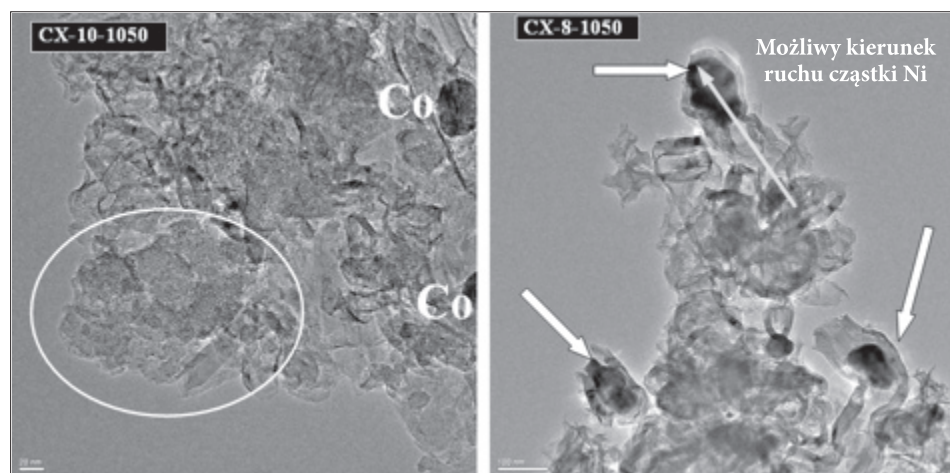


Rys. 10. Zdjęcia HRTEM kserożeli CX-2-800-HCl i CX-10-1050. Wstążki i kapsułki grafitowe otoczone fazą amorficzną

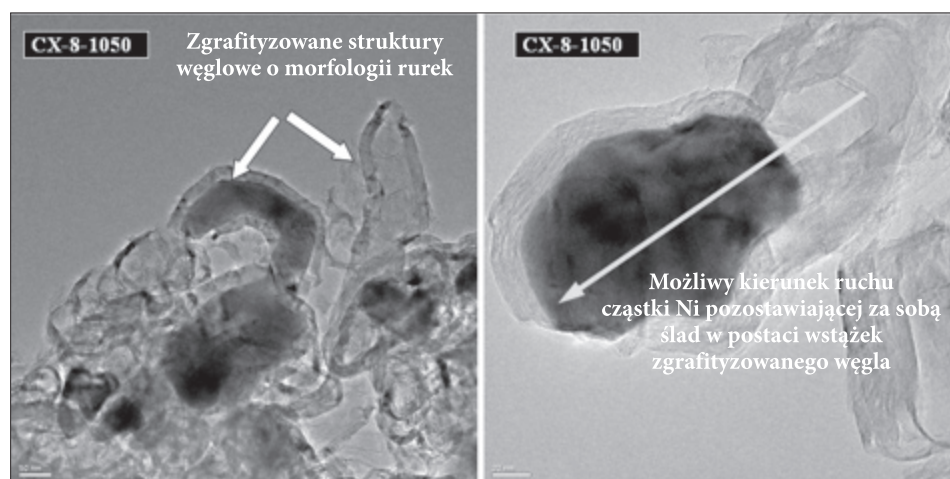
się silnie splecionych i poskręconych w różnych kierunkach wstążek grafitowych (rys. 8). Strukturze takiej, w przeciwieństwie do żeli impregnowanych chlorkiem kobaltu(II), towarzyszy niewielka ilość fazy amorficznej. Świadczy to o stosunkowo jednorodnej grafityzacji kserożeli impregnowanych FeCl_3 w porównaniu z kserożelami impregnowanymi CoCl_2 (CX-10-1050, rys. 11). Podobne struktury grafitowe (spłątane nanowłójki węglowe) otrzymane w wyniku katalitycznej grafityzacji żeli rezorcynowo-formaldehydowych prezentowano w pracy [38].

Na rysunkach 11 i 12 przedstawiono struktury, które wskazują, że grafityzacja amorficznej matrycy węglowej zachodzi wg mechanizmu „rozpuszczanie–wytrącanie” [61, 80]. Zdjęcia przedstawiają cząstki Ni w grafitowych półotwartych rurkach i kapsułkach.

Na rysunku 13 porównano strukturę kserożelu zgrafityzowanego i fragmentu kserożelu zupełnie amorficznego. Występowanie nanometrycznych obszarów fazy



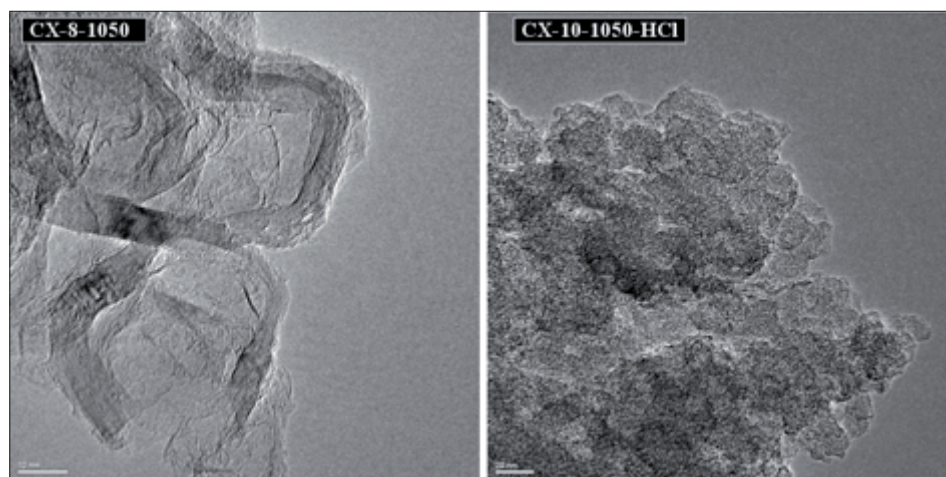
Rys. 11. Zdjęcia TEM kserożelu CX-10-1050 i CX-8-1050. Kołami zaznaczono fazę amorficzną, strzałki wskazują cząstki Ni w otoczkach węgla zgrafityzowanego, trajektorie ruchu cząstki Ni zaznaczono żółtą strzałką



Rys. 12. Zdjęcia TEM kserożelu CX-8-1050 obrazujące zjawisko grafityzacji katalitycznej według mechanizmu „rozpuszczanie–wytrącanie” [61, 80]

amorficznej dla kserożeli impregnowanych chlorkiem kobaltu (CX-10-1050-HCl) świadczy o niejednorodności grafityzacji wynikającej najpewniej z niejednorodności impregnacji kserożelu organicznego.

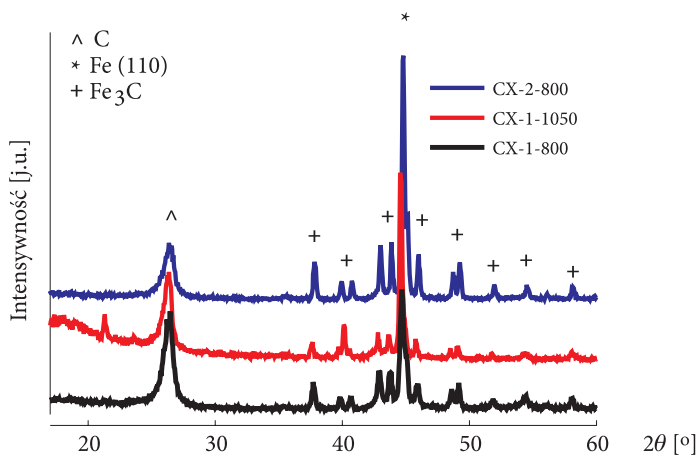
Wybrane próbki kompozytów kserożel węglowy/metal (surowy karbonizat) i oczyszczonych kserożeli węglowych (karbonizat po obróbce kwasami) poddano badaniom dyfraktometrycznym (XRD) w celu oceny składu fazowego materiałów i przede wszystkim stopnia krystalizacji węgla (rys. 14-20). Analizę fazową wykonano



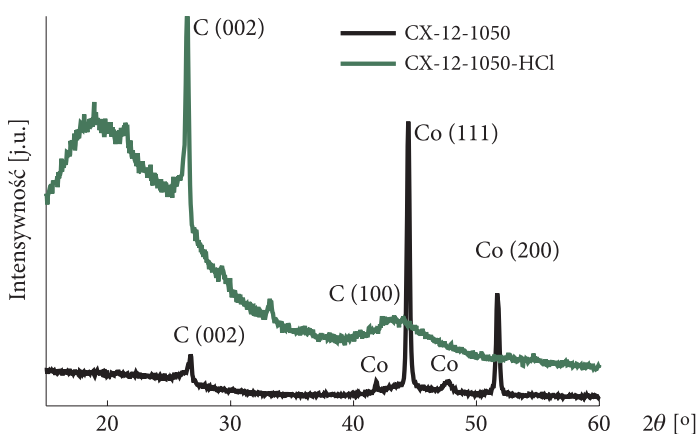
Rys. 13. Porównanie struktury kserożelu węglowego zgrafityzowanego (silnie zdefektowane wstążki grafitowe, CX-8-1050) i obszaru kserożelu, który w ogóle nie uległ grafityzacji (całkowicie amorficzna struktura zaobserwowana dla próbki kserożelu węglowego CX-10-1050-HCl)

za pomocą dyfraktometru proszkowego firmy Siemens (D5000) przy wykorzystaniu linii promieniowania $\text{Cu K}\alpha$. Pomiary widm wykonano w przedziale kątów 2θ od 10° do 60° z krokiem $0,02^\circ$. Na podstawie poszerzenia refleksu rentgenowskiego pochodzącego od płaszczyzny (002) z zależności Scherrera oszacowano średni wymiar krystalitów grafitowych L_c (wymiar krystalitu w kierunku prostopadłym do płaszczyzny) oraz wartość odległości międzypłaszczyznowej d_{002} [81, 82]. Wartości te obliczone dla wybranych próbek zebrano w tabeli 2. Parametr d_{002} zmienia się w zakresie 0,336-0,342 nm. Dla większości próbek nie udało się wyznaczyć parametru L_a dla węgla, ponieważ odpowiedni refleks zakryty był przez refleksy innych faz (np. fazy metaliczne i ich węgliki).

Analizy XRD potwierdzają, że w wyniku karbonizacji organicznych kserożeli R-F zaimpregnowanych chlorkiem metali powstają kompozyty złożone z węgla zgrafityzowanego i fazy metalicznej (rys. 14). W przypadku karbonizatu żelaza R-F impregnowanego FeCl_3 karbonizat składa się z co najmniej kilku faz krystalicznych. Bardzo intensywny refleks w położeniu $2\theta = 44,6^\circ$ wskazuje na obecność dobrze wykrywanego żelaza, $\text{Fe}(110)$ (np. średnia wielkość krystalitu L_{110} dla próbki



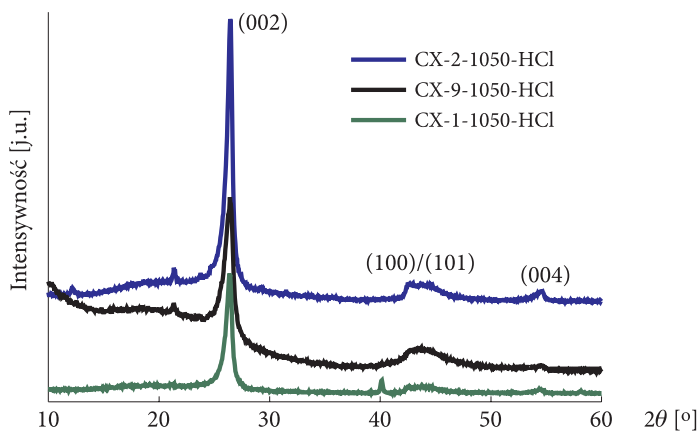
Rys. 14. Dyfraktogramy karbonizatów kserożeli organicznych impregnowanych FeCl_3 (nie płukanych w HCl)



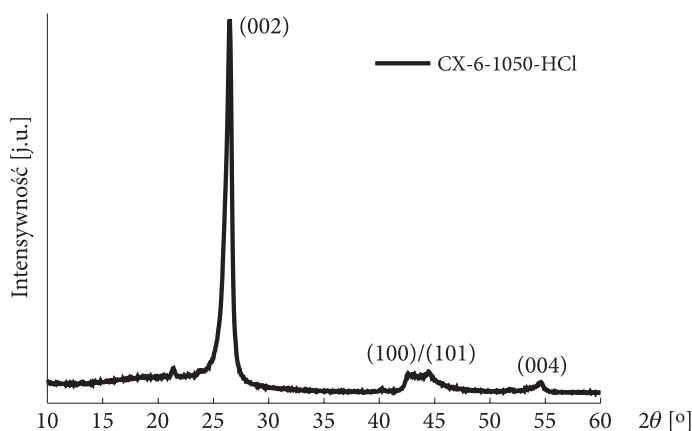
Rys. 15. Dyfraktogramy kserożelu węglowego CX-12 otrzymanego poprzez pirolizę kserożelu organicznego impregnowanego CoCl_2 przed i po oczyszczeniu HCl

CX-1-800 wynosi ok. 30 nm). Dodatkowo zaobserwowano, że w przeciwieństwie do niklu i kobaltu (rys. 15) żelazo łatwo ulega karburyzacji, tworząc węgliki Fe_3C (cementyt). W wyższych temperaturach refleksy przypisane do żelaza stają się węższe i bardziej intensywne (rys. 14). Można więc stwierdzić, że wysoka temperatura karbonizacji kserożeli sprzyja tworzeniu dużych, dobrze wykrywalnych ziaren metalu. Refleksy przy wartości $2\theta \sim 26^\circ$ wskazują, że w karbonizatach obecna jest również faza węgla grafityzowanego.

Po oczyszczeniu w kwasach (usuwanie metali i krzemionki) wybrane karbonizaty próbek impregnowanych chlorkami żelaza i niklu posiadają w widmie

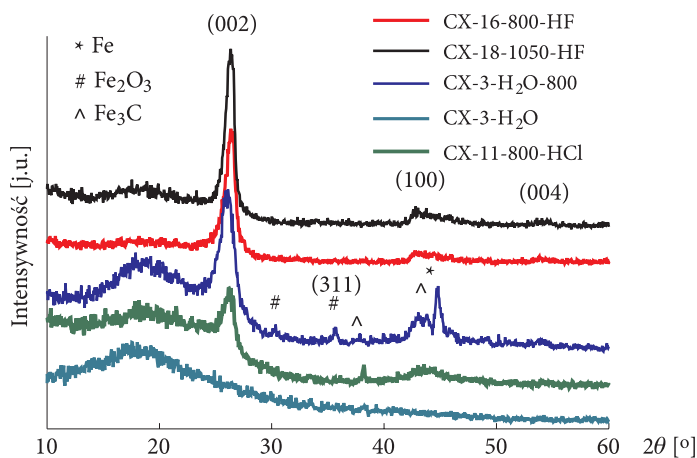


Rys. 16. Dyfraktogramy oczyszczonych kserożeli węglowych (Fe i Co usunięto poprzez wymywanie w stężonym HCl)

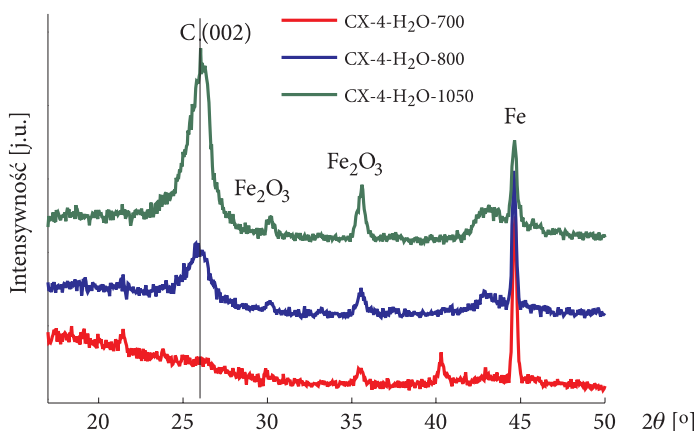


Rys. 17. Dyfraktogram oczyszczonego (w HCl) kserożelu węglowego otrzymanego z kserożelu organicznego zaimpregnowanego $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

dyfrakcyjnym intensywnie piki w położeniu $2\theta = 26^\circ$, a także 43° i 54° , co można przypisać refleksom od płaszczyzn grafitu: (002), (100)/(101) i (004) [83] (rys. 16, 17 i 18). Dla próbek CX-2-1050-HCl i CX-1-1050-HCl (impregnowanych żelazem) refleks przy kącie 2θ równym około $26,5^\circ$ cechuje się dużym natężeniem i relatywnie małą szerokością połówkową, co świadczy o dalekosiężnym uporządkowaniu występującym w badanym materiale. Dla próbki CX-6-1050-HCl (rys. 17) fazę zgrafityzowaną charakteryzują parametry: $d_{002} = 3,36 \text{ \AA}$ oraz $L_c = 14 \text{ nm}$, co odpowiada stosowi około 40 warstw grafenowych. Obecność wyraźnych refleksów 101 i 004 świadczy o bardzo wysokim uporządkowaniu warstw grafenowych dla tego kserożelu — warstwy grafenowe tworzą trójwymiarowo uporządkowane stopy.



Rys. 18. Dyfraktogramy kserożeli węglowych otrzymanych z mieszanin z dodatkiem koloidalnej krzemionki (CX-16, CX-18), kserożelu organicznego oczyszczonego w wodzie i jego karbonizatu (CX-3-H₂O i CX-3-H₂O-800) oraz kserożelu węglowego grafityzowanego kobaltem (CX-11)



Rys. 19. Dyfraktogram kserożelu węglowego CX-4-H₂O poddane karbonizacji w temperaturach 700, 800 oraz 1050°C. Karbonizacji w $T = 700^\circ\text{C}$ praktycznie nie towarzyszy grafityzacja (brak refleksu w zakresie kątów 26°)

Trójwymiarowe uporządkowanie oznacza, że kolejne warstwy nie tylko ułożone są równoległe i w tej samej odległości równej $3,36 \text{ \AA}$, lecz każda z nich zajmuje dokładnie określoną pozycję względem warstw sąsiadujących. Materiał ten charakteryzuje się więc bardzo wysokim stopniem grafityzacji.

TABELA 2

Właściwości strukturalne i teksturalne wybranych kserożeli węglowych

Próbka	d_{002} [nm]	L_c (002) [nm]	S_{BET} [m ² /g]	V_{mic} [cm ³ /g]	V_{mes} [cm ³ /g]	V_t [cm ³ /g]
CX-1-800-HCl	–	–	234	0,10	0,66	0,76
CX-1-1050-HCl	0,338	14	–	–	–	–
CX-1-800	0,338	10	–	–	–	–
CX-2-1050-HCl	–	–	188	0,09	0,23	0,32
CX-2-800-HCl	–	–	340	0,17	0,26	0,43
CX-3-800-HCl	–	–	189	0,08	0,6	0,68
CX-3-H ₂ O-800	0,342	6	–	–	–	–
CX-6-1050-HCl	0,336	14.1	171	0,08	0,3	0,38
CX-9-1050-HCl	–	–	585	0,27	0,25	0,52
CX-11-800-HCl	0,340	7,8	–	–	–	–
CX-15-800-HF	–	–	396	0,18	0,23	0,41
CX-16-800-HF	0,337	8,2	296	0,14	0,46	0,60
CX-18-1050-HF	0,338	8,9	268	0,12	0,6	0,72

Nieco inaczej przedstawiają się widma materiałów węglowych otrzymanych z karbonizacji żeli R-F impregnowanych CoCl₂. Profil XRD próbki CX-9-1050-HCl (rys. 16) wskazuje na obecność fazy amorficznej, ponieważ grafitowy refleks 002 nakłada się na dość intensywne tło rozciągające się w szerokim zakresie kątów 15-30°. Jeszcze bardziej wyraźnie efekt ten obserwuje się dla próbki CX-12-1050-HCl (rys. 15) — na ostry refleks leżący w obszarze $2\theta = 26^\circ$ nakłada się szeroki pik przesunięty w stronę niższych kątów. Sugeruje to, że pewna część próbki jest dobrze zgrafityzowana, natomiast w większości próbka pozostaje amorficzna bądź słabo skrzystalizowana. Karbonizacja w temperaturze 800°C (CX-11-800-HCl, rys. 18) prowadzi do jeszcze mniej wydajnej grafityzacji kserożelu impregnowanego CoCl₂.

Wyniki analiz XRD są zgodne z wynikami analiz TEM. Kserożele impregnowane FeCl₃ wykazywały bardziej jednorodną fazowo, znacznie lepiej zgrafityzowaną strukturę (rys. 8) niż kserożele impregnowane CoCl₂, w których występują obszary fazy amorficznej (rys. 13). Ponadto, zestawienie wyników analiz XRD i TEM prowadzi do wniosku, że w większości faza grafityzowana zbudowana jest z grafitu turbostratycznego. Np. refleksy 002 dla próbek CX-16-800-HF i CX-18-1050-HF są poszerzone i mają poszarpane wierzchołki pików — są więc superpozycją bardziej subtelnych sygnałów, a wartości d_{002} wynoszą odpowiednio 0,337 i 0,338 nm. Natomiast zdjęcie TEM np. kserożelu CX-8-1050 (rys. 13) przedstawia silnie zdeformowane, poskręcane wstążki grafitowe. Struktura turbostratyczna posiada tylko dwuwymiarowe uporządkowanie stosów równoległych do siebie warstw grafenowych [80, 84]. Równoległość

warstw może być zakłócona obecnością heteroatomów, pierścieni 5- i 7-członowych i obecnością grup funkcyjnych — węgiel traci hybrydyzację sp^2 . Struktura turbostratyczna różni się od struktury grafitu przesunięciem lub skręceniem warstw względem siebie. Wynikiem braku koordynacji między warstwami grafenowymi jest większa niż w idealnym graficie odległość międzywarstwowa. Strukturze turbostratycznej przypisywana jest wartość $d_{002} > 0,34$ nm (dla wysoko uporządkowanego grafitu pirolitycznego HOPG wartość ta wynosi 0,335 nm).

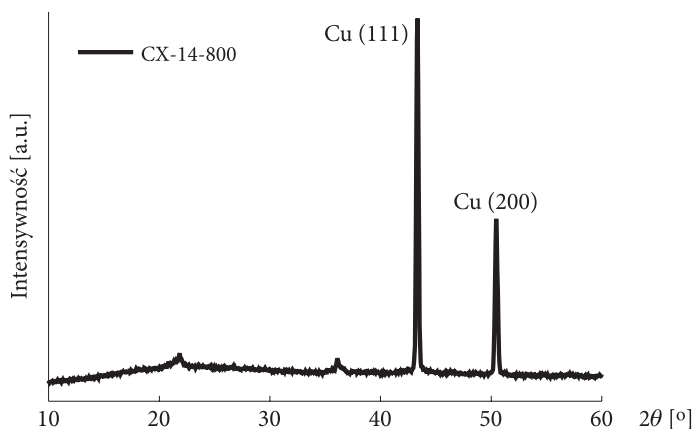
Interesujące wnioski nasuwają się z analizy porównawczej widma XRD próbki kserożelu organicznego CX-3-H₂O (z którego chlorek żelaza wymyto wodą) i jego karbonizatu CX-3-H₂O-800 (rys. 18). Wielokrotne gotowanie kserożelu R-F (zaimpregnowanego FeCl₃) w wodzie destylowanej pozwala całkowicie usunąć chlorek żelaza z sieci żelu organicznego — profil XRD tego materiału (CX-3-H₂O) wskazuje na jego całkowicie amorficzną naturę i brak jakiejkolwiek fazy krystalicznej. Natomiast w wyniku karbonizacji w materiale tym pojawiają się fazy krystaliczne zarówno żelaza jak i węgla. Obecność refleksów odpowiadających fazie α -Fe i Fe₃C świadczy o tym, że po wymywaniu chlorku żelaza wodą, w kserożelu organicznym pozostaje znacząca ilość związanego żelaza, które w czasie karbonizacji krystalizuje i efektywnie katalizuje grafityzację (intensywny refleks pochodzący od płaszczyzny (002) fazy zgrafityzowanego węgla). Najprawdopodobniej jest to żelazo w formie jonowej trwale skompleksowane przez rezorcynę (Fe³⁺ tworzy kompleksy z fenolami) [54]. Żelazo może być również wiązane z siecią polimeru organicznego poprzez obecne w nim różnorodne grupy funkcyjne (-OH, -O-). Możliwe są też oddziaływania jonów metali z matrycą żeli zaobserwowane w pracy [85]. Impregnując żel rezorcynowo-formaldehadowy octanami Fe, Co, Ni, lub Cu, otrzymywano aerożele organiczne zaimpregnowane odpowiednimi solami. Stwierdzono, że po zżelowaniu jony metali mogą być chelatowane grupami funkcyjnymi matrycy organicznej, np. jony żelaza lub kobaltu są chelatowane poprzez grupy fenolowe [85]. Obecny w karbonizacie tlenek żelaza γ -Fe₂O₃ (maghemit) powstał najprawdopodobniej poprzez utlenienie nanometrycznych, słabo wykrywalnych ziaren żelaza, lub — jak sugerują autorzy pracy [45] — jony żelaza w wyniku karbonizacji układu polimer/Fe w temperaturach około 300°C przechodzą najpierw w Fe₂O₃, a dopiero potem są w pełni zredukowane do żelaza.

Wiązanie się żelaza z żelem rezorcynowo-furfuralowym potwierdzają analizy XRD próbki CX-4-H₂O. Okazuje się, że poprzez wielokrotne gotowanie kompozytów żel organiczny/FeCl₃ w wodzie destylowanej nie da się usunąć żelaza z sieci polimeru, gdyż po karbonizacji już w 700°C w widmie XRD próbki pojawia się intensywny sygnał odpowiadający fazie Fe. Stanowi ono około 3,4% masy kserożelu węglowego (czyli kserożelu po karbonizacji). Próbkę CX-4-H₂O wykorzystano do analizy zależności stopnia grafityzacji od temperatury karbonizacji.

Po karbonizacji próbki w $T = 700^\circ\text{C}$ pojawia się intensywny refleks odpowiadający fazie Fe, natomiast nie obserwuje się żadnych refleksów charakterystycznych

dla grafitu (rys. 19). Karbonizacja w $T = 800^{\circ}\text{C}$ skutkuje pojawieniem się szerokiego, niezbyt intensywnego refleksu charakterystycznego dla grafitu ((002) , $2\theta = 26^{\circ}$). Natomiast karbonizacja w $T = 1050^{\circ}\text{C}$ skutkuje pojawieniem się bardzo intensywnego refleksu w zakresie kątów 26° , co świadczy o efektywnej grafityzacji kserożelu węglowego w tej temperaturze. Na podstawie dyfraktogramu z rysunku 18 można więc stwierdzić, że minimalna temperatura konieczna do katalizowanej żelazem grafityzacji kserożeli węglowych jest większa od 700°C .

Jak wynika z analizy przedstawionych defraktogramów Fe, Ni i Co, powstające w procesie pirolizy kompozytów R-F/ MCl_x katalizują grafityzację węgla amorficznego. Natomiast w przypadku kserożelu zaimpregnowanego CuCl_2 zaobserwowano redukcję chlorku do miedzi metalicznej, jednak nie powodowała ona grafityzacji węgla (rys. 20).



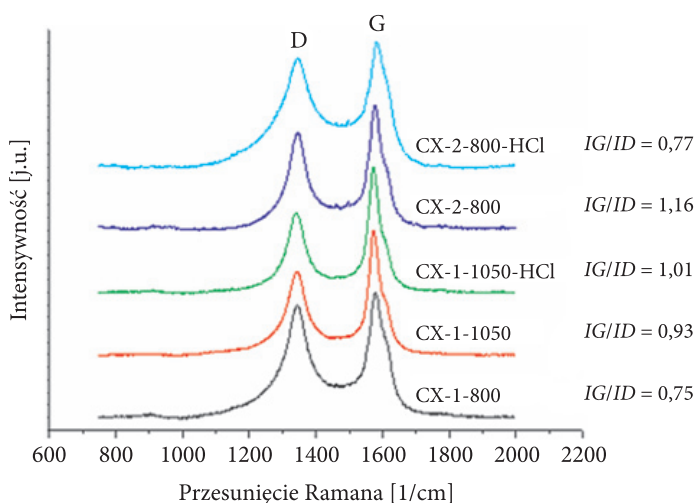
Rys. 20. Dyfraktogram kserożelu węglowego otrzymanego z kserożelu organicznego zaimpregnowanego CuCl_2

Wybrane próbki kserożeli węglowych badano również przy użyciu spektrometru Ramana z transformacją Fouriera (aparatur Bruker IFS 100 wyposażony w źródło laserowe o $\lambda = 1064 \text{ nm}$). Spektroskopia Ramana (RS) jako niezwykle użyteczna metoda charakteryzacji materiałów węglowych o różnym stopniu grafityzacji została zaproponowana przez Tuinstra [86]. Pozwala ona m.in. analizować wzajemny stosunek faz amorficznej i krystalicznej oraz stopień grafityzacji materiałów węglowych.

Widmo Ramana większości materiałów węglowych jest zdominowane przez dwa charakterystyczne pasma, tzw. pasmo G i D [87]. Pasma G występuje w zakresie częstości $1570\text{--}1580 \text{ cm}^{-1}$ i jest zawsze obecne dla każdego materiału węglowego (sp^2). Pasma G (z ang. *graphite*) jest charakterystyczne dla monokrystalicznego grafitu, pochodzi od drgań rozciągających par wiązań węglowych o hybrydyzacji sp^2 w pierścieniach warstw grafenowych i posiada symetrię typu E_{2g} . Dobrze zgrafityzowany

węgiel posiada intensywny, wąski sygnał G w obszarze 1575 cm^{-1} . Poszerzenie pasma G jest związane z defektami w płaszczyznach grafenowych i strukturze zgrafityzowanego węgla. Wraz ze wzrostem nieuporządkowania w strukturze grafitu pojawia się pasmo D (z ang. *disorder*). Pasma D występuje w zakresie częstości $1350\text{--}1355\text{ cm}^{-1}$. Obecność pasma D związana jest z brakiem dalekosiężnego uporządkowania w węglach amorficznych i nanokrystalicznym zdefektowanym graficie i połączone jest z brakiem pełnej krystalizacji węgla oraz istnieniem licznych defektów w grafitowej strukturze. Jego intensywność może zwiększać również obecność heteroatomów w płaszczyznach grafenowych oraz formowanie się wiązań sp^1 i sp^3 . Pasma to pojawia się zawsze dla węgla aktywnych, szklistych i sadzy. Pasma to nie występuje w przypadku wysoko uporządkowanego grafitu. Wyznaczenie korelacji pomiędzy położeniem pasm G i D oraz ich intensywnością (I_G/I_D) pozwala określić właściwości strukturalne materiałów węglowych. Wzrost wartości stosunku intensywności pików I_G/I_D wskazuje na wyższy stopień grafityzacji węgla [62].

Na rysunku 21 przedstawiono widma ramanowskie dla wybranych próbek. Badane próbki posiadają dwa charakterystyczne pasma 1350 i 1590 cm^{-1} . Oba obserwowane piki (D i G) mają podobną intensywność, niemniej pasmo G jest nieco bardziej intensywnie, co potwierdza częściową grafityzację kserożeli węglowych. Dla próbek karbonizowanych w temperaturze 1050°C pasmo G jest bardziej intensywnie i węższe niż pasmo D, co świadczy o znacznym stopniu uporządkowania węgla (CX-1-1050-HCl). Wysoka wartość stosunku I_G/I_D dla próbek CX-1-1050-HCl oraz CX-3-800 (1,01 i 1,16) potwierdza wysoki stopień grafityzacji. Jednak w porównaniu z monokrystalicznym grafitem (1575 cm^{-1}) pasmo G przesunięte jest w stronę wyższych częstości, co z kolei wskazuje na strukturę turbostratyczną. Po karbonizacji



Rys. 21. Widma Ramana wybranych próbek kserożeli węglowych

w $T = 1050^{\circ}\text{C}$ w obecności metali przejściowych zgrafityzowany węgiel wciąż zawiera liczne defekty, a materiał jest w istocie dwufazowy z wyraźną obecnością fazy amorficznej [15, 37, 43].

Analizy za pomocą spektroskopii Ramana potwierdzają po części wyniki analiz TEM i XRD — poszerzone, niezbyt intensywne pasma G świadczą o obecności silnie zdefektowanych grafityzowanych nanostruktur węglowych — poskręcanych wstążek grafitu turbostratycznego obserwowanych na zdjęciach TEM [62].

2.4. Właściwości adsorpcyjne i tekstura kserożeli węglowych

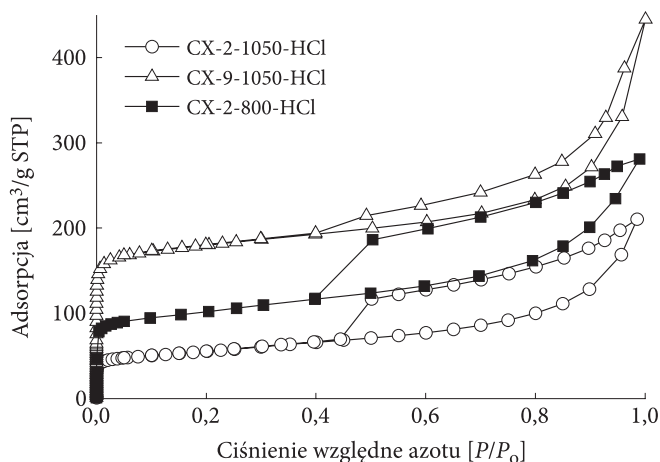
Właściwości adsorpcyjne (powierzchniowe i strukturalne) wybranych (oczyszczonych w kwasach) kserożeli węglowych określono na podstawie niskotemperaturowej adsorpcji azotu (-196°C). Izotermy adsorpcji azotu wyznaczono przy użyciu objętościowego analizatora adsorpcyjnego ASAP 2010 (Accelerated Surface Area and Porosimetry Analyzer) firmy Micromeritics, Norcross, GA, USA. Przed pomiarami każdą próbkę kserożelu odgazowano pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 200°C w ciągu 2 godzin. Wartości całkowitej powierzchni właściwej obliczono za pomocą metody BET (Brunauera-Emetta-Tellera) w przedziale ciśnień względnych 0,05-0,25 [88]. Całkowitą objętość porów (V_t) wyznaczono na podstawie izotermy adsorpcji azotu dla ciśnienia względnego P/P_0 równego 0,99. Przy wyznaczaniu objętości mikroporów (V_{mic}) posłużono się uproszczeniem, wyznaczając ją na podstawie izoterm adsorpcji azotu dla ciśnienia względnego $P/P_0 \sim 0,3$. Należy jednak pamiętać, że w ten sposób do objętości mikroporów dolicza się również częściowo pojemność wielowarstwy. Objętość mezoporów (V_{mez}) obliczono jako różnicę wartości V_t i V_{mic} .

Wartości S_{BET} badanych próbek zmieniały się w przedziale $170\text{-}585\text{ m}^2/\text{g}$, natomiast całkowita objętość porów V_t mieściła się w przedziale $0,38\text{-}0,76\text{ cm}^3/\text{g}$ (tab. 2).

Mimo znacznych różnic w składzie mieszanin wyjściowych, wszystkie izotermy adsorpcji azotu są typu IV z szerokimi pętlami histerezy typu H3 lub H4, co wskazuje na silnie rozwiniętą mezoporowatość z obecnością dużych mezoporów (rys. 22-24) [89]. Izotermy tego typu sugerują obecność przewężeń w strukturze porowatej (szczerlin) (CX-1, -3, -6, -18). Kondensacja kapilarna wewnątrz mezoporów dla wszystkich badanych próbek zachodzi w szerokim przedziale ciśnień względnych ($P/P_0 = 0,45\text{-}1,0$), co wskazuje na bardzo szeroki rozkład wielkości mezoporów. Gwałtowny wzrost adsorpcji azotu przy wartości ciśnień zbliżających się do wartości ciśnienia pary nasyconej wskazuje na mezo-makroporowaty charakter materiału, tj. duże mezopory (pory $\leq 50\text{ nm}$) przechodzą stopniowo w makropory (pory $> 50\text{ nm}$) [90]. Skok adsorpcji dla ciśnień względnych $P/P_0 > 0,85$ jest również typowy dla nanostrukturalnych materiałów o strukturze agregatów ziaren (pozlepianych nanocząstek), gdy znaczna ilość adsorbentu adsorbuje się na zewnętrznej powierzchni nanowymiarowych

cząstek i w przestrzeni międzyziarnowej (porowatość międzyziarnowa) [19, 45, 91]. Skokowy wzrost adsorpcji wraz ze wzrostem ciśnienia względnego w zakresach wyższych wartości jest wynikiem tworzenia wielowarstwy i kondensacji adsorbentu (N_2) wewnątrz mezoporów [92, 93].

Obserwowane dla próbki CX-2 pętle histerezy typu H4 ($P/P_0 = 0,4-0,9$) sugerują istnienie struktury wzajemnie połączonych makro- i mezoporów [92, 93]. Mikro- i mezoporowatość próbki CX-2 jest rozwinięta wewnątrz mikrometrycznych sfer węglowych (rys. 2). Izotermy próbki CX-2-800-HCl i CX-2-1050-HCl mają identyczny kształt, co oznacza, że częściowo zgrafityzowana struktura mezoporowata utworzona w temperaturze 800 jest stabilna i trwała — wyższa temperatura pirolizy powoduje tylko zanik mikroporowatości (czyli grafityzację fazy amorficznej). Karbonizacja CX-2 w wyższej temperaturze ($1050^\circ C$) powoduje znaczną redukcję wartości S_{BET} z 340 do $188\text{ m}^2/\text{g}$ (tab. 2). Próbka karbonizowana w wyższej temperaturze posiada nieco mniejszą pętlę histerezy co może sugerować zmniejszenie wymiaru porów (skurcz matrycy węglowej).

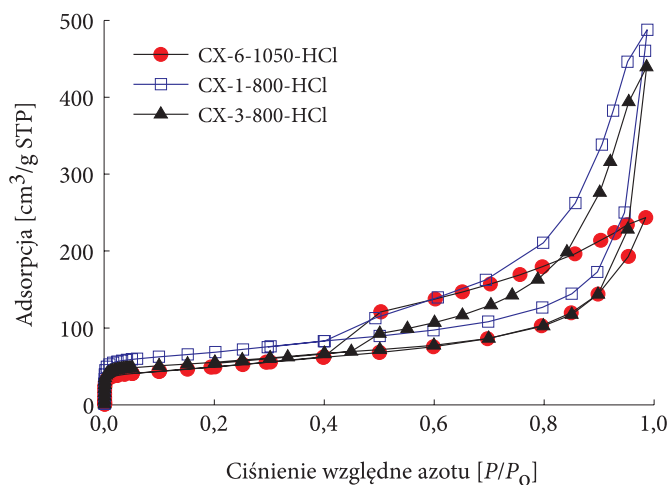


Rys. 22. Doświadczalne izotermy niskotemperaturowej adsorpcji azotu na kserożelach węglowych

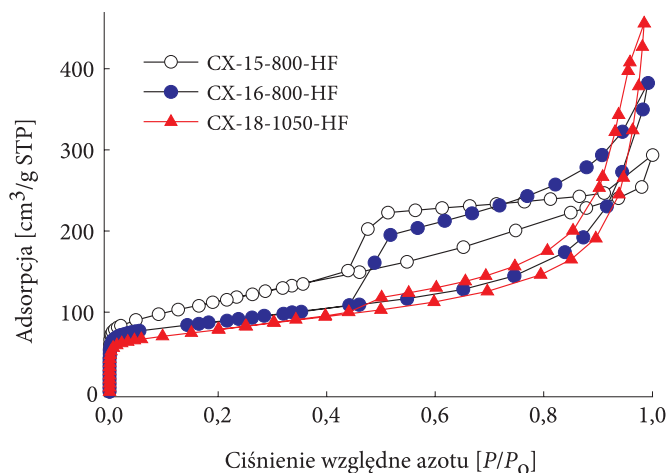
Próbka CX-9-1050-HCl posiada izotermę z dość wąską pętlą histerezy typu H3. Wartość adsorpcji ponad $150\text{ cm}^3\text{ STP/g}$ dla małych ciśnień względnych dla tej próbki wskazuje na rozwiniętą mikroporowatość i w przeciwieństwie do wszystkich pozostałych materiałów ich udział w wartości całkowitej objętości porów jest znaczny. Izotermę o niemal identycznym kształcie zaprezentowano w pracy [1], zwracając uwagę na zalety porowatego węgla, w którym dobrze rozwiniętej mezoporowatości towarzyszą także mikro- i makropory. Taki kształt pętli histerezy przypisywany jest istnieniu sieci połączonych mezoporów posiadających przewężenia (prawdopodobnie mezoporów o kształtach cylindrycznych, butelkowych lub szczelinowych) [17]. Niemniej należy w tym miejscu zaznaczyć, iż wnioski na temat kształtu

i wzajemnego połączenia porów wyciągnięte na podstawie pętli histerezy należy traktować z dużą ostrożnością.

Z analizy izoterm adsorpcji azotu dla próbek CX-3-800-HCl i CX-1-800-HCl, CX-18-1050-HCl (rys. 23, 24) można wywnioskować, że materiały te charakteryzują się silnie zredukowaną mikroporowością. Te trzy izoterm są kombinacją izoterm typu IV (kondensacja kapilarna) i typu II (adsorpcja wielowarstwowa). Kserożele to to materiały zdecydowanie mezoporowate, które posiadają system nieregularnych mezoporów z całego przedziału wielkości mezoporów przechodzący w makropory. Charakteryzują się one bardzo dużymi wartościami całkowitej objętości porów V_p , odpowiednio 0,68; 0,76; 0,72 cm^3/g .



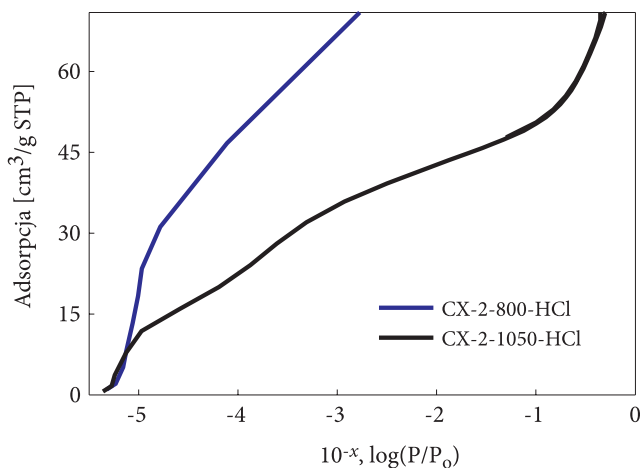
Rys. 23. Doświadczalne izoterm niskotemperaturowej adsorpcji azotu na kserożelach węglowych



Rys. 24. Doświadczalne izoterm niskotemperaturowej adsorpcji azotu na kserożelach węglowych

Otrzymane izotermy adsorpcji azotu potwierdzają wcześniej publikowane wyniki [32, 64], że grafityzacja porowatych węgla prowadzi do redukcji mikroporowatości, a także poszerza średni wymiar porów, powodując powstanie dużych mezoporów — zjawisko typowe dla węgla grafityzowanych. W rezultacie grafityzacji nanoporowatych materiałów węglowych otrzymuje się często węgle mezo-makroporowate (np. CX-1-800-HCl, rys. 23).

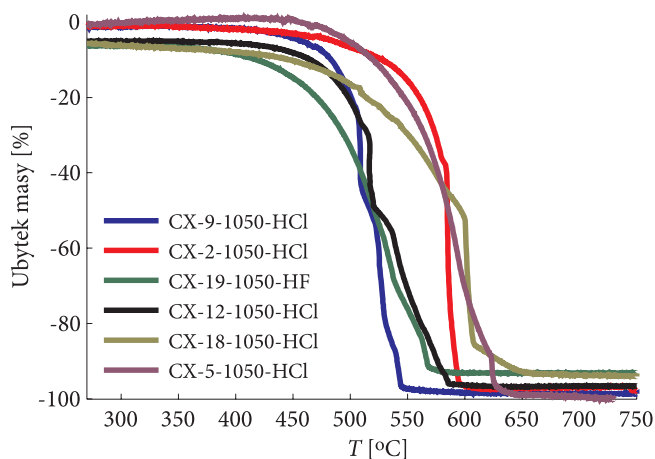
Adsorpcja azotu w zakresie bardzo niskich ciśnień względnych na powierzchni dobrze zgrafityzowanego węgla zachodzi poprzez tworzenie monowarstwy, a następnie wielowarstwy adsorbentu [52, 92]. Jeżeli powierzchnia węgla pozbawiona jest centrów energetycznych (defekty, krawędzie), monowarstwa N_2 tworzy się w wąskim zakresie ciśnień względnych [32]. Pomiar adsorpcji dla niskich ciśnień względnych umożliwił charakterystykę właściwości powierzchniowych materiału węglowego. Jak zaobserwowano, wraz ze wzrostem stopnia grafityzacji maleje powierzchniowa niejednorodność kserożelu (rys. 25). Z analizy początkowego odcinka izoterm adsorpcji CX-2 poddanego karbonizacji w temperaturze 800 i 1050°C wynika, że ze wzrostem temperatury karbonizacji (co sprzyja grafityzacji) maleje ilość adsorbowanego azotu w zakresie niskich ciśnień. Grafityzacja powoduje zanik wysokoenergetycznych centrów aktywnych na powierzchni węgla (redukcja mikroporowatości), przez co zwiększa się jednorodność powierzchni [52, 92].



Rys. 25. Doświadczone izotermy niskotemperaturowej adsorpcji azotu na kserożelu węglowym CX-2 w logarytmicznej skali ciśnienia względnego

2.5. Analiza termogravimetryczna (TG) kserożeli węglowych

Materiały węglowe, w zależności od struktury (stopnia grafityzacji), wykazują zróżnicowaną podatność na utlenianie, co uwarunkowane jest dostępnością centrów



Rys. 26. Krzywe TG utleniania wybranych kserożeli węglowych w tlenie

reaktywnych. Węgiel amorficzny z powodu licznych centrów aktywnych utlenia się już w temperaturze rzędu 400–500°C. Natomiast struktury dobrze zgrafityzowane zaczynają się utleniać w wyższych temperaturach rzędu 600–700°C, w zależności od stopnia grafityzacji [95, 96]. Wybrane próbki poddano analizom termogravimetrycznym w celu oceny ich odporności na utlenianie w O_2 . Na tej podstawie można wyciągać wnioski o stopniu grafityzacji materiału węglowego. Pomiary TG wykonano za pomocą urządzenia Labsys TG firmy Setaram. We wszystkich przypadkach atmosferę pieca stanowił czysty tlen podawany z natężeniem przepływu $50\text{ cm}^3/\text{min}$, próbki ogrzewano do $T = 1000^\circ\text{C}$, z szybkością $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Wyniki analizy przedstawiono na rysunku 26. Jak wynika z analizy termogramów, wszystkie próbki są stabilne w tlenie poniżej 350–400°C. Najmniej odporne na utlenianie są kserożele węglowe otrzymane z żeli organicznych impregnowanych $CoCl_2$. Obserwacje te są zbieżne z wynikami analiz XRD i adsorpcji azotu — materiały węglowe grafityzowane przy użyciu chlorku kobaltu posiadały znaczny udział fazy amorficznej z silnie rozwiniętą mikroporowatością. Znacznie większą stabilnością termiczną charakteryzują się kserożele otrzymane z żeli impregnowanych $FeCl_3$. Z kolei krzywa TG dla próbki CX-18-1050-HCl wskazuje, że materiał ten spala się w dwóch etapach. Prawdopodobnie mniej uporządkowana faza węgla utlenia się w niższych temperaturach, podczas gdy faza zgrafityzowana ulega spaleni w temperaturze powyżej 600°C.

3. Omówienie wyników

Synteza materiałów metodą zol–żel jest procesem kontrolowanym kinetycznie, oznacza to, że struktura produktu zależy od kinetyki wszystkich etapów syntezy (kondensacja, polimeryzacja, żelowanie). Pierwotna struktura żeli organicznych

formowana jest na etapie separacji faz. W zależności od składu mieszaniny wyjściowej separacja ta może zachodzić na dwa sposoby: poprzez nukleację i wzrost lub poprzez dekompozycję spinodalną [97-99]. Jest to tzw. chemicznie indukowana separacja faz lub inaczej separacja faz indukowana polimeryzacją (ang. chemically induced phase separation albo polymerization-induced phase separation). W wyniku separacji faz (w przypadku żeli jest to spontaniczna dekompozycja spinodalna [100]) w dwuskładnikowej mieszaninie (roztwór wodno-metanolowy/powstający polimer R-F) tworzy się przejściowa nieuporządkowana, dwuciągła struktura — faza bogata w rozpuszczalnik i faza bogata w polimer (na tym etapie powstaje mezoporowaty żel polimeryczny). Po jej utworzeniu układ zaczyna dążyć do minimalizacji energii powierzchni międzyfazowej poprzez powiększanie rozmiaru struktury. W procesie separacji faz struktura dwuciągła może rozpaść się na domeny, które w dalszej ewolucji przybierają kształt sferyczny (wtedy powstaje makroporowaty żel koloidalny). Im większe stężenie metanolu w wyjściowej mieszaninie substratów, tym większa rozpuszczalność powstającego, w wyniku kondensacji i polimeryzacji rezorcyny i furfuralu, polimeru. Separacja faz zostaje opóźniona, dzięki czemu polimer wytrąca się z rozpuszczalnika jako silnie usieciowana struktura — żel polimeryczny (np. CX-1, -17) [79]. Woda natomiast działa jako antyrozpuszczalnik w stosunku do tworzącego się polimeru, przez co przyspiesza separację faz, w konsekwencji powstaje słabo usieciowana struktura koloidalna obserwowana na zdjęciach SEM na rysunku 4 (CX-4, -7). Jak zauważono w pracach [79, 101], również obecność elektrolitów (w tym wypadku chlorków metali) przyspiesza proces separacji faz.

Obserwacje zdjęć SEM dostarczają również cennych informacji na temat struktury porowatej kserożeli węglowych. Niskotemperaturowa adsorpcja N_2 jest użyteczna do analizy porów nie większych niż 50-100 nm, tak więc duże makropory występujące między mikrometrycznymi ziarnami żeli (porowatość międzyziarnowa) nie może być analizowane przy zastosowaniu tej techniki. Kształt prezentowanych tutaj izoterm adsorpcji i zdjęcia SEM oraz wyniki przedstawione w pracach [64, 79] sugerują, że mezoporowatość żeli węglowych jest dwojakiego rodzaju — jest rezultatem separacji faz (porowatość międzyziarnowa), ale także rozwija się na etapie karbonizacji w wyniku katalitycznej grafityzacji amorficznego węgla mikroporowatego tworzącego strukturę cząstek żeli węglowych (porowatość wewnątrz cząstek żelu). Natomiast mikropory (tych na zdjęciach SEM nie da się zaobserwować) powstają na etapie karbonizacji, a makropory na etapie separacji faz.

Wszystkie przedstawione izotermy adsorpcji dla badanych kserożeli węglowych mają kształt typowy dla amorficznych węgli poddanych katalitycznej grafityzacji (izotermy typu IV). Podobne kształty izoterm adsorpcji azotu obserwowano m.in. w pracy [1, 9, 17, 64]. Grafityzacja z udziałem metali przejściowych skutkuje przetworzeniem amorficznego (mikroporowatego) węgla w charakterystyczne nanostruktury węglowe: nanowstążki i nanokapsułki, zazwyczaj wysoce zgrafityzowane. Struktury takie rozwijają mezoporowatość kosztem mikroporowatości

[37, 43, 64,]. Im wyższy stopień grafityzacji, tym większy udział mezo- i mniejszy mikroporów w porowatości węgla. Dobrze zgrafityzowany porowaty węgiel praktycznie nie zawiera mikroporów, jak np. próbki CX-1-800-HCl, CX-2-1050-HCl, CX-3-800-HCl [3]. Zmniejszenie ich mikroporowatości skutkuje ujednoczeniem powierzchni — najbardziej aktywne centra adsorpcji zanikają, rozwija się mezo-porowatość o szerokim rozkładzie wielkości porów. W konsekwencji zdolność adsorpcji szczególnie w zakresie niskich ciśnień zostaje znacznie zredukowana [32]. Warto dodać, że w przeciwieństwie do zaprezentowanych tu wyników autorzy pracy [69] nie zaobserwowali jakiegokolwiek grafityzacji żelu węglowego w wyniku karbonizacji (w temperaturze 1050°C, 10,5 h) żelu organicznego impregnowanego jonami żelaza.

Rozpuszczanie soli metali w wyjściowej mieszaninie substratów jest prostą metodą impregnacji żeli organicznych prekursorami katalizatorów grafityzacji, a jednocześnie zapewnia dużą jednorodność otrzymanych kompozytów polimer/sól. W czasie karbonizacji chlorki metali ulegają redukcji do metali. W przypadku FeCl_3 część chlorku redukuje się najpierw do FeCl_2 (obserwowano jego intensywną sublimację w temperaturze ok. 670°C), a następnie do żelaza metalicznego. Niemniej należy zauważyć, że redukcja Fe(III) do Fe(II) może również zachodzić na etapie procesu zol-żel w wyniku redukujących właściwości furfuralu [79]. Powstawanie zgrafityzowanych nanostruktur węglowych w procesie niskotemperaturowej katalitycznej grafityzacji węgla amorficznych jest zjawiskiem złożonym. Katalityczna grafityzacja zachodzi w wyniku oddziaływań cząstek Fe, Ni, lub Co z otaczającym je węglem amorficznym. Zgodnie z najczęściej proponowanym mechanizmem „rozpuszczanie-wytrącanie” proces ten obejmuje rozpuszczenie węgla amorficznego w cząstce katalizatora metalicznego, a następnie wytrącanie węgla w formie zgrafityzowanej [60, 61, 80, 91, 102, 103]. Poruszające się w matrycy węgla amorficznego cząstki metalu stopniowo przesycają się węglem, pozostawiając za sobą ślad w postaci wstążek grafitowych (rys. 12). Jeżeli katalizatorem jest żelazo, powstający w czasie karbonizacji amorficzny węgiel rozpuszcza się w nim tworząc fazę Fe-C. Według Krivoruchko już w temperaturze rzędu 700°C formuje się stan przejściowy — ciekła faza Fe-C [103]. W innej pracy obserwowano również [80], że katalityczna grafityzacja węgla cząstkami żelaza zachodzi już w temperaturze ok. 600°C, a w jej wyniku powstaje grafit turbostratyczny. Pełniące rolę katalizatora cząstki Fe miały wymiar ok. 20 nm i przemieszczały się w matrycy węglowej bądź pozostawały w niej nieruchome. Energia aktywacji grafityzacji w tym wypadku wynosi 400 kJ/mol [80]. W przypadku Ni nie obserwowano tworzenia fazy węglkowej, choć wyniki analiz mechanizmu katalitycznej grafityzacji za pomocą niklu nie są do końca jednoznaczne [91, 102]. Im wyższa temperatura i czas karbonizacji, tym wyższy stopień krystalizacji węgla, tj. większa grubość i długość wstążek grafitowych. Poprawność takiego mechanizmu grafityzacji potwierdza obecność charakterystycznych struktur obserwowanych na zdjęciach TEM na

rysunkach 11 i 12. Zdjęcia TEM próbki CX-8-1050 pokazują, że cząstki Ni znajdują się w półotwartych kapsułkach lub wewnątrz węglowych rurek, które wyznaczają trajektorie ruchu cząstek katalizatora w matrycy węglowej [19]. Jak wynika z przedstawionych powyżej analiz XRD, proces katalitycznej grafityzacji rozpoczyna się w temperaturze pirolizy kserożeli większej od 700°C (dyfraktogram na rys. 19). Jest to prawdopodobnie wynikiem tego, że właściwości katalityczne metali przejściowych zależą od stopnia krystalizacji ich ziaren. W pracy [91] zauważono, że silnie zdefektowane, polikrystaliczne ziarna metalu przejściowego, które są generowane w niskich temperaturach karbonizacji (rzędu 600°C), wykazują słabą zwilżalność względem węgla, przez co katalizują tworzenie struktur grafitopodobnych z licznymi defektami o niskim stopniu krystaliczności.

Wyniki analiz TEM, XRD, spektroskopia Ramana, a częściowo także analiza TG i niskotemperaturowa adsorpcja azotu wykazują jednoznacznie, że w większości uzyskane węgle są w istocie materiałem dwufazowym. Stosunek fazy amorficznej do fazy zgrafityzowanej zależy od składu kompozytu kserożel organiczny/chlorek metalu i temperatury karbonizacji. Większa zawartość fazy amorficznej wiąże się z rozwiniętą mikroporowatością i dużymi wartościami S_{BET} . Katalityczna grafityzacja oraz matrycowa rola cząstek metalu pozwala w wyższych temperaturach (1050°C) otrzymać dobrze zgrafityzowane nanostruktury węglowe, jednakże wyższa temperatura powoduje generowanie coraz to większych cząstek metalu. Katalizują one tworzenie dużych struktur grafitowych o grubych ściankach (> 10 nm), w konsekwencji czego o niskich wartościach powierzchni właściwej [37]. Tendencję metali do aglomeracji w kilkusetnanometrowe ziarna, nawet jeśli były rozproszone w sieci prekursora na poziomie atomowym, obserwowano wcześniej m.in. w pracach [43, 64]. Natomiast wydłużenie czasu karbonizacji spowodowałoby prawdopodobnie wzrost zawartości fazy grafitopodobnej kosztem węgla amorficznego, co skutkowałoby zanikiem mikroporowatości i znacznym zmniejszeniem wartości S_{BET} .

Nie biorąc pod uwagę chlorku miedzi(II), który w ogóle nie katalizował krystalizacji niegrafityzujących kserożeli węglowych, najmniej wydajnym prekursorem katalizatora grafityzacji okazał się chlorek kobaltu(II). Wynika to prawdopodobnie z jego wyższej termostabilności w porównaniu z chlorkami Fe i Ni (tab. 3). Choć już w temperaturze 800°C CoCl_2 tworzy z kserożelem karbonizaty posiadające właściwości magnetyczne (czyli częściowo się redukuje) i w niewielkim stopniu grafityzuje węgiel amorficzny, to jednak uzyskane węgle charakteryzują się silnie rozwiniętą mikroporowatością, czyli dużym udziałem fazy amorficznej. Powstający w sąsiedztwie Co węgiel grafityzowany pozostaje w amorficznej matrycy węglowej, tworząc układ dwufazowy.

W przeciwieństwie do Fe, podczas płukania w wodzie destylowanej Co(II) i Ni(II) wymywały się z sieci żelu organicznego całkowicie, nie stwierdzono ich obecności w karbonizacie żelu organicznego poddanego płukaniu wodą destylowaną. Biorąc pod uwagę wyniki analiz rentgenograficznych, można wnioskować,

że żelazo łączy się trwale w postaci jonowej z siecią żeluz rezcrcynowo-furfuralowego, co może powodować jego jednordną dyspersję w matrycy żeluz. Najpewniej dlatego Fe pozwala otrzymać grafityzowane kserożeluz jednordne fazowo. W tym przypadku matryca węglowa ulega równomiernej grafityzacji.

TABELA 3

Stabilność termiczna chlorków Fe(II i III), Ni(II) i Co(II)

Chlorek metalu	T topnienia [°C]	T wrzenia [°C]
FeCl ₃	306	315 (rozkład)
FeCl ₂	670-674 (sublimacja)	-
NiCl ₂	-	973 (sublimacja)
CoCl ₂	724	1049

4. Podsumowanie

Porowaty węgiel grafityzowany jest niezwykle cennym materiałem szczególnie przydatnym w zastosowaniach elektrochemicznych (węglowe materiały elektrodowe w chemicznych źródłach prądu, elektrody węglowe do elektrodetekcji oraz ogniów słonecznych), katalizie [58] oraz jako faza stacjonarna w kolumnach chromatograficznych. Jego otrzymywanie jest zadaniem o tyle złożonym, że grafityzacja porowatych materiałów węglowych niemal zawsze wiąże się z drastyczną redukcją wartości powierzchni właściwej, zanikiem najmniejszych porów i zasadniczym przeobrażeniem pierwotnego systemu porów. Aktywacja węgla zgrafityzowanych prowadzi natomiast do zniszczenia ich struktury krystalicznej i znacznego ubytku masy. Zaproponowana powyżej metoda jest próbą pokonania tych trudności. Wykazano możliwość wykorzystania metody zol-żel do otrzymywania porowatych materiałów węglowych o różnym stopniu grafityzacji i określonej strukturze porowatej zależnej od składu mieszaniny wyjściowej i warunków procesu pirolizy. Metoda ta pozwala realizować karbonizację i grafityzację w jednym etapie. Struktura porowata grafityzowanych kserożeluz węglowych zależy od wartości stosunku H₂O/MeOH (parametr kontrolujący proces separacji faz) oraz zastosowanego prekursora katalizatora grafityzacji i temperatury pirolizy (parametry kontrolujące proces karbonizacji polimeru i gafityzacji kserożeluz węglowego). Struktura porowata jest tworzona w dwóch etapach — na etapie syntezy zol-żel w wyniku separacji faz powstaje makro- i po części mezoporowatość, mikro- i dalsza mezoporowatość rozwijane są na etapie odpowiednio: karbonizacji i grafityzacji. W czasie pirolizy zachodzi jednocześnie kilka procesów: karbonizacja kserożeluz organicznego, generowanie cząstek metalicznych z chlorków i w końcu grafityzacja kserożeluz węglowego.

Do wad omówionej tu metody otrzymywania w różnym stopniu zgrafityzowanych węgla porowatych należy zaliczyć długotrwałe suszenie żeli organicznych,

konieczność wmywania metalu z karbonizatu, ale przede wszystkim lokalne niejednorodności grafityzacji. Część otrzymanych materiałów węglowych (z kserożeli impregnowanych CoCl_2) ma charakter dwufazowy — obok struktur grafitowych występują znaczne ilości fazy amorficznej. Wyższa temperatura karbonizacji pozwala uzyskać lepiej zgrafityzowany materiał węglowy. Z drugiej strony aglomeracja cząstek metalu przy wyższych temperaturach pirolizy sprzyja tworzeniu dużych grubościennych struktur grafitowych, co skutkuje stosunkowo małymi wartościami powierzchni właściwych wysoce zgrafityzowanych kserożeli ($< 200 \text{ m}^2/\text{g}$). Otrzymywane tą metodą porowate materiały węglowe grafityzowane posiadają zarówno strukturalne (obecność porów o różnych wymiarach i kształtach) jak i powierzchniowe (m.in. silnie zdefektowane stopy warstw grafitowych) niejednorodności. Z przeprowadzonych badań wynika, że najmniej efektywnym prekursorem katalizatora grafityzacji kserożeli węglowych jest CoCl_2 . Natomiast najbardziej jednorodnie fazowo, dobrze zgrafityzowane kserożele węglowe otrzymano z żeli impregnowanych chlorkiem żelaza(III).

Podziękowanie

Autor pragnie podziękować dr. Michałowi Bystrzejewskiemu (Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski) za wykonanie analiz TEM i RS oraz mgr. inż. Marcinowi Nicie (Wydział Nowych Technologii i Chemii, WAT) za pomoc w trakcie realizacji części eksperymentalnej. Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2010-2012 jako projekt badawczy PBS 23-830.

Artykuł wpłynął do redakcji 29.06.2010 r. Zweryfikowaną wersję po recenzji otrzymano w sierpniu 2010 r.

LITERATURA

- [1] D-W. WANG, F. LI, M. LIU, G. Q. LU, H-M. CHENG, *3D aperiodic hierarchical porous graphitic carbon material for high-rate electrochemical capacitive energy storage*, *Angew. Chem.*, 120, 2008, 379-382.
- [2] F. SU, X. S. ZHAO, Y. WANG, J. ZENG, Z. ZHOU, J. YANG LEE, *Synthesis of graphitic ordered macroporous carbon with a three-dimensional interconnected pore structure for electrochemical applications*, *J. Phys. Chem. B*, 109, 2005, 20200-20206.
- [3] Y. WANG, F. SU, Y. J. LEE, X. S. ZHAO, *Crystalline carbon hollow spheres, crystalline carbon-SnO₂ hollow spheres, and crystalline SnO₂ hollow spheres: synthesis and performance in reversible Li-ion storage*, *Chem. Mater.*, 18, 2006, 1347-1353.
- [4] J. B. JOO, Y. J. KIM, W. KIM, P. KIM, J. YI, *Simple synthesis of graphitic porous carbon by hydrothermal method for use as a catalyst support in methanol electro-oxidation*, *Catalysis Commun.*, 10, 2008, 267-271.
- [5] J. J. NIU, J. N. WANG, L. ZHANG, Y. SHI, *Electrocatalytic activity on oxidizing hydrogen and methanol of novel carbon nanocages of different pore structures with various platinum loadings*, *J. Phys. Chem. C*, 111, 2007, 10329-10335.
- [6] J. N. WANG, L. ZHANG, J. J. NIU, F. YU, Z. M. SHENG, Y. Z. ZHAO, H. CHANG, C. PAK, *Synthesis of high surface area, water-dispersible graphitic carbon nanocages by an in situ template approach*, *Chem. Mater.*, 19, 2007, 453-459.

- [7] B. Y. XIA, J. N. WANG, X. X. WANG, J. J. NIU, Z. M. SHENG, M. R. HU, Q. C. YU, *Synthesis and application of graphitic carbon with high surface area*, *Adv. Funct. Mater.*, 18, 2008, 1790-1798.
- [8] S. J. TENG, X. X. WANG, B. Y. XIA, J. N. WANG, *Preparation of hollow carbon nanocages by iodine-assisted heat treatment*, *J. Power Sources*, 195, 2010, 1065-1070.
- [9] Z. M. SHENG, J. N. WANG, *Thin-walled carbon nanocages: direct growth, characterization, and applications*, *Adv. Mater.*, 20, 2008, 1071-1075.
- [10] J. N. WANG, Y. Z. ZHAO, J. J. NIU, *Preparation of graphitic carbon with high surface area and its application as an electrode material for fuel cells*, *J. Mater. Chem.*, 17, 2007, 2251-2256.
- [11] M. SEVILLA, C. SANCHÍS, T. VALDÉS-SOLÍS, E. MORALLÓN, A. B. FUERTES, *Direct synthesis of graphitic carbon nanostructures from saccharides and their use as electrocatalytic supports*, *Carbon*, 46, 2008, 931-939.
- [12] F. SU, J. ZENG, X. BAO, Y. YU, J. Y. LEE, X. S. ZHAO, *Preparation and characterization of highly ordered graphitic mesoporous carbon as a Pt catalyst support for direct methanol fuel cells*, *Chem. Mater.*, 17(15), 2005, 3960-3967.
- [13] J. ZENG, F. SU, J. Y. LEE, W. ZHOU, X. S. ZHAO, *Methanol oxidation activities of Pt nanoparticles supported on microporous carbon with and without a graphitic shell*, *Carbon*, 44, 2006, 1713-1717.
- [14] T.-W. KIM, I.-S. PARK, R. RYOO, *A synthetic route to ordered mesoporous carbon materials with graphitic pore walls*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42, 2003, 4375-4379.
- [15] Z. LEI, Y. XIAO, L. DANG, W. YOU, G. HU, J. ZHANG, *Nickel-catalyzed fabrication of SiO₂, TiO₂/graphitized carbon, and the resultant graphitized carbon with periodically macroporous structure*, *Chem. Mater.*, 19, 2007, 477-484.
- [16] S. B. YOON, G. S. CHAI, S. K. KANG, J.-S. YU, K. P. GIERSZAL, M. JARONIEC, *Graphitized pitch-based carbons with ordered nanopores synthesized by using colloidal crystals as templates*, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 2005, 4188-4189.
- [17] M. SEVILLA, A. B. FUERTES, *Catalytic graphitization of templated mesoporous carbons*, *Carbon*, 44, 2006, 468-474.
- [18] A.-H. LU, W.-C. LI, N. MATOUSSEVITCH, B. SPLIETHOFF, H. BÖNNEMANN, F. SCHÜTH, *Highly stable carbon-protected cobalt nanoparticles and graphite shells*, *Chem. Commun.*, 2005, 98-100.
- [19] M. SEVILLA, A. B. FUERTES, *Easy synthesis of graphitic carbon nanocoils from saccharides*, *Mater. Chem. Phys.*, 113, 2009, 208-214.
- [20] Z. LI, M. JARONIEC, Y.-J. LEE, L. R. RADOVIC, *High surface area graphitized carbon with uniform mesopores synthesised by a colloidal imprinting method*, *Chem. Commun.*, 2002, 1346-1347.
- [21] W. M. QIAO, Y. SONG, S. H. HONG, S. Y. LIM, S. H. YOON, Y. KORAI, I. MOCHIDA, *Development of mesophase pitch derived mesoporous carbons through a commercially nanosized template*, *Langmuir*, 22, 2006, 3791-3797.
- [22] 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.
- [23] Y. XIA, R. MOKAYA, *Synthesis of ordered mesoporous carbon and nitrogen-doped carbon materials with graphitic pore walls via a simple chemical vapor deposition method*, *Adv. Mater.*, 16, 2004, 1553-1558.
- [24] Y. XIA, R. MOKAYA, *Generalized and facile synthesis approach to N-doped highly graphitic mesoporous carbon materials*, *Chem. Mater.*, 17(6), 2005, 1553-1560.
- [25] Y. XIA, Z. YANG, R. MOKAYA, *Mesostructured hollow spheres of graphitic N-doped carbon nanocast from spherical mesoporous silica*, *J. Phys. Chem. B*, 108(50), 2004, 19293-19298.

- [26] Y. XIA, Z. YANG, R. MOKAYA, *Simultaneous control of morphology and porosity in nanoporous carbon: graphitic mesoporous carbon nanorods and nanotubules with tunable pore size*, Chem. Mater., 18(1), 2006, 140-148.
- [27] P. F. FULVIO, M. JARONIEC, C. LIANG, S. DAI, *Polypyrrole-based nitrogen-doped carbon replicas of SBA-15 and SBA-16 containing magnetic nanoparticles*, J. Phys. Chem. C, 112(34), 2008, 13126-13133.
- [28] A. B. FUERTES, S. ALVAREZ, *Graphitic mesoporous carbons synthesised through mesostructured silica templates*, Carbon, 42, 2004, 3049-3055.
- [29] A. B. FUERTES, T. A. CENTENO, *Mesoporous carbons with graphitic structures fabricated by using porous silica materials as templates and iron-impregnated polypyrrole as precursor*, J. Mater. Chem., 15, 2005, 1079-1083.
- [30] H. YANG, Y. YAN, Y. LIU, F. ZHANG, R. ZHANG, Y. MENG, M. LI, S. XIE, B. TU, D. ZHAO, *A simple melt impregnation method to synthesize ordered mesoporous carbon and carbon nanofiber bundles with graphitized structure from pitches*, J. Phys. Chem. B, 108, 2004, 17320-17328.
- [31] C. H. KIM, D-K. LEE, T. J. PINNAVAIA, *Graphitic mesostructured carbon prepared from aromatic precursors*, Langmuir, 20, 2004, 5157-5159.
- [32] M. KRUK, K. M. KOHLHAAS, B. DUFOUR, E. B. CELER, M. JARONIEC, K. MATYJASZEWSKI, R. S. RUOFF, T. KOWALEWSKI, *Partially graphitic, high-surface-area mesoporous carbons from polyacrylonitrile templated by ordered and disordered mesoporous silicas*, Micropor. Mesopor. Mater., 102, 2007, 178-187.
- [33] C. N. MBILENI, F. F. PRINSLOO, M. J. WITCOMB, N. J. COVILLE, *Synthesis of mesoporous carbon supports via liquid impregnation of polystyrene onto a MCM-48 silica template*, Carbon, 44, 2006, 1476-1483.
- [34] S. B. YOON, J. Y. KIM, J-S. YU, *A direct template synthesis of nanoporous carbons with high mechanical stability using as-synthesized MCM-48 hosts*, Chem. Commun., 2002, 1536-1537.
- [35] X. JI, P. S. HERLE, Y. RHO, L. F. NAZAR, *Carbon/MoO₂ composite based on porous semi-graphitized nanorod assemblies from in situ reaction of tri-block polymers*, Chem. Mater., 19, 2007, 374-383.
- [36] Z. LEI, S. BAI, Y. XIAO, L. DANG, L. AN, G. ZHANG, Q. XU, *CMK-5 mesoporous carbon synthesized via chemical vapor deposition of ferrocene as catalyst support for methanol oxidation*, J. Phys. Chem. C, 112(3), 2008, 722-731.
- [37] S. HAN, Y. YUN, K-W. PARK, Y-E. SUNG, T. HYEON, *Simple solid-phase synthesis of hollow graphitic nanoparticles and their application to direct methanol fuel cell electrodes*, Adv. Mater., 15(22), 2003, 1922-1925.
- [38] T. HYEON, S. HAN, Y-E. SUNG, K-W. PARK, Y-W. KIM, *High-performance direct methanol fuel cell electrodes using solid-phase-synthesized carbon nanocoils*, Angew. Chem. Int. Ed., 42, 2003, 4352-4356.
- [39] M. SEVILLA, C. SANCHÍS, T. VALDÉS-SOLÍS, E. MORALLÓN, A. B. FUERTES, *Synthesis of graphitic carbon nanostructures from sawdust and their application as electrocatalyst supports*, J. Phys. Chem. C, 111(27), 2007, 9749-9756.
- [40] P. V. SHANAHAN, L. XU, C. LIANG, M. WAJE, S. DAI, Y. S. YAN, *Graphitic mesoporous carbon as a durable fuel cell catalyst support*, J. Power Sources, 185, 2008, 423-427.
- [41] N. LIU, X. WANG, Y. WU, L. WANG, *Strings of interconnected hollow carbon nanoparticles with porous shells prepared using simple solid-phase synthesis*, Mater. Sci. Eng. B, 158, 2009, 79-81.
- [42] F-J. MALDONADO-HODAR, C. MORENO-CASTILLA, J. RIVERA-UTRILLA, Y. HANZAWA, Y. YAMADA, *Catalytic graphitization of carbon aerogels by transition metals*, Langmuir, 16(9), 2000, 4367-4373.

- [43] R. FU, T. F. BAUMANN, S. CRONIN, G. DRESSELHAUS, M. S. DRESSELHAUS, J. H. SATCHER, JR., *Formation of graphitic structures in cobalt- and nickel-doped carbon aerogels*, *Langmuir*, 21, 2005, 2647-2651.
- [44] T. K. LEE, X. JI, M. RAULT, L. F. NAZAR, *Simple synthesis of graphitic ordered mesoporous carbon materials by a solid-state method using metal phthalocyanines*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48, 2009, 5661-5665.
- [45] M. SEVILLA, C. SALINAS MARTÍNEZ-DE LECEA, T. VALDÉS-SOLÍS, E. MORALLÓN, A. B. FUERTES, *Solid-phase synthesis of graphitic carbon nanostructures from iron and cobalt gluconates and their utilization as electrocatalyst supports*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10, 2008, 1433-1442.
- [46] E. RAYMUNDO-PIÑERO, F. LEROUX, F. BÉGUIN, *A High-Performance Carbon for Supercapacitors Obtained by Carbonization of a Seaweed Biopolymer*, *Adv. Mater.*, 18, 2006, 1877-1882.
- [47] G. G. WALLACE, J. CHEN, D. LI, S. E. MOULTON, J. M. RAZAL, *Nanostructured carbon electrodes*, *J. Mater. Chem.*, 2010, 20, 3553-3562.
- [48] E. FRACKOWIAK, F. BEGUIN, *Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors*, *Carbon*, 39, 2001, 937-950.
- [49] P. J. F. HARRIS, *New Perspectives on the Structure of Graphitic Carbons*, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, 30, 2005, 235-253.
- [50] J. CHEN, K. LI, Y. LUO, X. GUO, D. LI, M. DENG, S. HUANG, Q. MENG, *A flexible carbon counter electrode for dye-sensitized solar cells*, *Carbon*, 2009, 2704-2708.
- [51] H. YAMADA, Y. WATANABE, I. MORIGUCHI, T. KUDO, *Rate capability of lithium intercalation into nano-porous graphitized carbons*, *Sol. St. Ionics*, 179, 2008, 1706-1709.
- [52] Z. LI, M. JARONIEC, *Colloid-Imprinted Carbons as Stationary Phases for Reversed-Phase Liquid Chromatography*, *Anal. Chem.*, 76, 2004, 5479-5485.
- [53] C. WEST, C. ELFAKIR, M. LAFOSSE, *Porous graphitic carbon: A versatile stationary phase for liquid chromatography*, *J. Chromatogr. A*, 1217, 2010, 3201-3216.
- [54] C. LIANG, S. DAI, G. GUIOCHON, *A graphitized-carbon monolithic column*, *Anal. Chem.*, 75(18), 2003, 4904-4912.
- [55] J. H. KNOX, B. KAUR, G. R. MILLWARD, *Structure and Performance of Porous Graphitic Carbon in Liquid Chromatography*, *J. Chromatogr.*, 352, 1986, 3-25.
- [56] E. RAYMUNDO-PIÑERO, P. AZAIS, T. CACCIAGUERRA, D. CAZORLA-AMORÓS, A. LINARES-SOLANO, F. BÉGUIN, *KOH and NaOH activation mechanisms of multiwalled carbon nanotubes with different structural organisation*, *Carbon*, 43(4), 2005, 786-795.
- [57] S-H. YOON, S. LIM, Y. SONG, Y. OTA, W. QIAO, A. TANAKA, I. MOCHIDA, *KOH activation of carbon nanofibers*, *Carbon*, 42(8-9), 2004, 1723-1729.
- [58] C. LIANG, H. XIE, V. SCHWARTZ, J. HOWE, S. DAI, S. H. OVERBURY, *Open-cage fullerene-like graphitic carbons as catalysts for oxidative dehydrogenation of isobutane*, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 2009, 7735-7741.
- [59] Z. YANG, Y. XIA, R. MOKAYA, *Hollow shells of high surface area graphitic N-doped carbon composites nanocast using zeolite templates*, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 86, 2005, 69-80.
- [60] A. OYA, S. OTANI, *Catalytic graphitization of carbons by various metals*, *Carbon*, 17(2), 1979, 131-137.
- [61] A. OYA, H. MARSH, *Phenomena of catalytic graphitization*, *J. Mater. Sci.*, 17(2), 1982, 309-322.
- [62] L. WANG, C. TIAN, B. WANG, R. WANG, W. ZHOU, H. FU, *Controllable synthesis of graphitic carbon nanostructures from ion-exchange resin-iron complex via solid-state pyrolysis process*, *Chem. Commun.*, 2008, 5411-5413.

- [63] C. WANG, D. MA, X. BAO, *Transformation of biomass into porous graphitic carbon nanostructures by microwave irradiation*, J. Phys. Chem. C, 112, 2008, 17596-17602.
- [64] A-H. LU, W-C. LI, E-L. SALABAS, B. SPLIETHOFF, F. SCHÜTH, *Low temperature catalytic pyrolysis for the synthesis of high surface area, nanostructured graphitic carbon*, Chem. Mater., 18, 2006, 2086-2094.
- [65] Z. M. SHENG, J. N. WANG, *Growth of magnetic carbon with a nanoporous and graphitic structure*, Carbon, 47, 2009, 3271-3279.
- [66] L-S. ZHANG, W. LI, Z-M. CUI, W-G. SONG, *Synthesis of Porous and Graphitic Carbon for Electrochemical Detection*, J. Phys. Chem. C, 113, 2009, 20594-20598.
- [67] B. EL HAMAOU, L. ZHI, J. WU, J. LI, N. T. LUCAS, Ž. TOMOVIĆ, U. KOLB, K. MÜLLEN, *Solid-State Pyrolysis of Polyphenylene-Metal Complexes: A Facile Approach Toward Carbon Nanoparticles*, Adv. Funct. Mater., 17, 2007, 1179-1187.
- [68] R. FU, M. S. DRESSELHAUS, G. DRESSELHAUS, B. ZHENG, J. LIU, J. SATCHER, JR., T. F. BAUMANN, *The growth of carbon nanostructures on cobalt-doped carbon aerogels*, J. Non-Cryst. Solids, 318, 2003, 223-232.
- [69] S. A. STEINER, T. F. BAUMANN, J. KONG, J. H. SATCHER, JR., M. S. DRESSELHAUS, *Iron-doped carbon aerogels: novel porous substrates for direct growth of carbon nanotubes*, Langmuir, 23, 2007, 5161-5166.
- [70] N. JOB, R. PIRARD, J. MARIEN, J-P. PIRARD, *Synthesis of transition metal-doped carbon xerogels by solubilization of metal salts in resorcinol-formaldehyde aqueous solution*, Carbon, 42, 2004, 3217-3227.
- [71] N. JOB, R. PIRARD, J. MARIEN, J-P. PIRARD, *Porous carbon xerogels with texture tailored by pH control during sol-gel process*, Carbon, 42(3), 2004, 619-628.
- [72] N. JOB, F. SABATIER, J. P. PIRARD, M. CRINE, A. LEONARD, *Towards the production of carbon xerogel monoliths by optimizing convective drying conditions*, Carbon, 44(12), 2006, 2534-2542.
- [73] N. JOB, R. PIRARD, B. VERTRUYEN, J-F. COLOMER, J. MARIEN, J-P. PIRARD, *Synthesis of transition metal-doped carbon xerogels by cogelation*, J. Non-Cryst. Solids, 353, 2007, 2333-2345.
- [74] Y. HANZAWA, H. HATORI, N. YOSHIZAWA, Y. YAMADA, *Structural changes in carbon aerogels with high temperature treatment*, Carbon 40, 2002, 575-581.
- [75] P. J. F. HARRIS, *Structure of non-graphitising carbons*, International Materials Reviews 42(5), 1997, 206-218.
- [76] E. FITZER, W. SCHAFFER, *The effect of crosslinking on the formation of glasslike carbons from thermosetting resins*, Carbon, 8, 1970, 353-364.
- [77] J. H. KNOX, M. T. GILBERT, UK Patent 2035282, 1978, oraz UK Patent 7939449, 1979.
- [78] T. OBAYASHI, M. OZAWA, T. KAWASE, Tonen Corporation, European Patent 0458548A, 1990.
- [79] W. KICIŃSKI, *Aerożele węglowe otrzymywane z prekursora rezorcynowo-furfuralowego*, Biul. WAT, 58, 4, 2009, 197-221.
- [80] H. MARSH, D. CRAWFORD, D. W. TAYLOR, *Catalytic graphitization by iron of isotropic carbon from polyfurfuryl alcohol, 725-1090 K. A high resolution electron microscope study*, Carbon, 21, 1983, 81-87.
- [81] B. E. WARREN, *X-Ray Diffraction*, Dover Publications, New York, 1990.
- [82] A. L. PATTERSON, *The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination*, Phys. Rev., 56, 1939, 978-982.
- [83] Z. Q. LI, C. J. LU, Z. P. XIA, Y. ZHOU, Z. LUO, *X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon*, Carbon, 45, 2007, 1686-1695.

- [84] J. BISCOE, B. E. WARREN, *An X-Ray Study of Carbon Black*, J. Appl. Phys., 13, 1942, 364-371.
- [85] C. MORENO-CASTILLA, F. J. MALDONADO-HÓDAR, A. F. PÉREZ-CADENAS, *Physicochemical surface properties of Fe, Co, Ni, and Cu-doped monolithic organic aerogels*, Langmuir, 19, 2003, 5650-5655.
- [86] F. TUINSTRAS, J. L. KOENIG, *Raman Spectrum of Graphite*, J. Chem. Phys., 53, 1970, 1126-1130.
- [87] Y. WANG, D. C. ALSMEYER, R. L. MCCREERY, *Raman spectroscopy of carbon materials: structural basis of observed spectra*, Chem. Mater., 2, 1990, 557-563.
- [88] S. BRUNAUER, P. H. EMMETT, E. TELLER, *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*, J. Am. Chem. Soc., 60, 1938, 309-319.
- [89] K. S. W. SING, D. H. EVERETT, R. A. W. HAUL, L. MOSCOU, R. A. PIEROTTI, J. ROUQUEROL, T. SIEMIENIEWSKA, *Pure and Appl. Chem.*, 57, 4, 1985, 603-619.
- [90] F. ROUQUEROL, J. ROUQUEROL, K. SING, *Adsorption by powders and porous solids. Principles, methodology and applications*, Academic Press, San Diego, CA, 1999.
- [91] C-W. HUANG, S-C. CHIU, W-H. LIN, Y-Y. LI, *Preparation and Characterization of Porous Carbon Nanofibers from Thermal Decomposition of Poly(ethylene glycol)*, J. Phys. Chem. C, 112, 2008, 926-931.
- [92] Y. ZHU, L. ZHANG, F. M. SCHAPPACHER, R. POTTGEN, J. SHI, S. KASKEL, *Synthesis of Magnetically Separable Porous Carbon Microspheres and Their Adsorption Properties of Phenol and Nitrobenzene from Aqueous Solution*, J. Phys. Chem. C, 112, 2008, 8623-8628.
- [93] J. CHOMA, J. A. ZDENKOWSKI, *Standardowe dane adsorpcji azotu do charakterystyki porowatych adsorbentów mineralnych*, Ochrona Środowiska, 4, 79, 2000, 3-7.
- [94] M. KRUK, Z. LI, M. JARONIEC, *Nitrogen Adsorption Study of Surface Properties of Graphitized Carbon Blacks*, Langmuir, 15, 1999, 1435-1441.
- [95] V. DATSYUK, M. KALYVA, K. PAPAGELIS, J. PARTHENIOS, D. TASIS, A. SIOKOU, I. KALLITSIS, C. GALIOTIS, *Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes*, Carbon, 46, 2008, 833-840.
- [96] J. W. LONG, M. LASKOSKI, T. M. KELLER, K. A. PETTIGREW, T. N. ZIMMERMAN, S. B. QADRI, G. W. PETERSON, *Selective-combustion purification of bulk carbonaceous solids to produce graphitic nanostructures*, Carbon, 48, 2010, 501-508.
- [97] C. LIANG, S. DAI, *Dual Phase Separation for Synthesis of Bimodal Meso-/Macroporous Carbon Monoliths*, Chem. Mater., 21, 2009, 2115-2124.
- [98] J. KIEFER, J. L. HEDRICK, J. G. HILBORN, *Macroporous Thermosets by Chemically Induced Phase Separation*, Advances in Polymer Science, 147, 1999, 161-247.
- [99] K. NAKANISHI, N. TANAKA, *Sol-Gel with Phase Separation. Hierarchically Porous Materials Optimized for High-Performance Liquid Chromatography Separations*, Acc. Chem. Res., 40, 2007, 863-873.
- [100] R. W. PEKALA, D. W. SCHAEFER, *Structure of organic aerogels. 1. Morphology and scaling*, Macromolecules, 26, 1993, 5487-5493.
- [101] N. JOB, C. J. GOMMES, R. PIRARD, J-P. PIRARD, *Effect of the counter-ion of the basification agent on the pore texture of organic and carbon xerogels*, J. Non-Cryst. Solids, 354, 2008, 4698-4701.
- [102] R. ANTON, *In situ TEM investigations of reactions of Ni, Fe and Fe-Ni alloy particles and their oxides with amorphous carbon*, Carbon, 47, 2009, 856-865.
- [103] O. P. KRIVORUCHKO, V. I. ZAIKOVSKII, *Formation of liquid phase in the carbon-metal system at unusually low temperature*, Kinet. Catal., 39, 1998, 561-570.

W. KICIŃSKI

Structural characterization of carbon xerogels obtained via catalytic graphitization of resorcinol-furfural xerogels

Abstract. Carbon xerogels with various degrees of graphitization were obtained via pyrolysis of organic xerogels doped with metal (Fe, Ni, Co, Cu) chlorides. Doping was realized through chloride solubilization in a water-methanol solution of resorcinol and furfural. During the carbonization of the doped organic xerogels, metallic nanoparticles that catalyze the formation of graphitic structures were generated. The removal of metal leads to carbon xerogels characterized by multimodal porosity with substantially enhanced mesoporosity. Higher pyrolysis temperatures significantly decreased microporosity by enhancing the degree of graphitization of the carbon xerogels created. The possibility of enhancing the porosity of xerogels via templating with colloidal silica was also investigated. Among the investigated salts, iron(III) chloride seems to be the best precursor of graphitization catalyst. The carbon xerogels obtained were investigated by means of TEM, XRD, SEM, Raman spectroscopy, N₂ sorption, and TGA.

Keywords: carbon xerogel, catalytic graphitization, carbonization product, phase separation

