

Jerzy CHOMA

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

Mikro-mezoporowate węgle: otrzymywanie, właściwości, zastosowanie

Mezoporowate materiały węglowe są szeroko stosowane w życiu codziennym i w przemyśle dlatego, że charakteryzują się bardzo dużą powierzchnią właściwą i objętością porów, a także wyjątkowymi fizykochemicznymi właściwościami ze szczególnym uwzględnieniem właściwości adsorpcyjnych. Prezentowana praca jest poświęcona przeglądowi literatury dotyczącej nowych metod syntezy, charakterystyki i zastosowania mezoporowatych materiałów węglowych. Jednym z głównych celów tej pracy jest omówienie syntezy mezoporowatych węgla metodą twardego odwzorowania z wykorzystaniem uporządkowanych mezoporowatych krzemionek, koloidalnej krzemionki i koloidalnych kryształów krzemionkowych. Szczególną uwagę poświęcono metodzie, w której wykorzystano monolity krzemionkowe otrzymane w wyniku sprasowania nanocząstek koloidalnej krzemionki, które następnie impregnowano roztworem kwasu szczawiowego, (katalizatorem reakcji polimeryzacji), rezorcynolem i formaldehydem (prekursorami węglowymi). Następnie prekursor węglowy polimeryzowano i karbonizowano oraz ostatecznie wytrawiano stałą matrycę krzemionkową, otrzymując mezoporowaty węgiel o jednorodnych porach odpowiadających wymiarom koloidalnej krzemionki. Mezoporowate węgle poddawano też aktywacji za pomocą KOH, rozwijając ich mikroporowatość.

Innym ważnym zagadnieniem, które rozważano w tym artykule, była synteza mezoporowatych węgla metodą miękkiego odwzorowania z wykorzystaniem termoutwardzalnych polimerów (np. żywicy fenolowej), jako prekursorów węglowych, w obecności blokowych kopolimerów - jako miękkich matryc. Metoda miękkiego odwzorowania jest prostą i efektywną metodą, pozwalającą na kontrolowanie mezoporowatej struktury węgla, np. pH mieszaniny reakcyjnej wpływa na średni wymiar porów otrzymywanego węgla. Opisano sposoby rozwijania mikroporowatości mezoporowatych węgla za pomocą dodawania podczas syntezy tetraetoksyilanu (TEOS) i wytrawiania powstałej z niego krzemionki lub aktywacji mezoporowatych węgla za pomocą KOH.

W pracy zaprezentowano też opisane w literaturze sposoby zastosowania uporządkowanych mezoporowatych węgla do oczyszczania wody z barwników, fenolu i innych organicznych zanieczyszczeń. Opisano także inne próby zastosowania tych węgla, np. w bateriach litowo-węglowych, jako materiały do produkcji elektrod, do otrzymywania materiałów o supermagnetycznych właściwościach do adsorpcji dużych cząsteczek organicznych, jako materiał elektrodowy w superkondensatorach, jako adsorbent do usuwania jonów metali ciężkich z wody, niebezpiecznych anionów i toksycznych związków organicznych, jako nośnik katalizatorów oraz jako adsorbent do przechowywania wodoru.

Słowa kluczowe: mezoporowate węgle, synteza, aktywacja, właściwości, struktura porowata, zastosowanie

Wstęp

Porowate materiały węglowe w ostatniej dekadzie cieszą się bardzo dużym zainteresowaniem przedstawicieli środowiska naukowego i przemysłowego ze

względem na ich wielorakie zastosowania w adsorpcji, katalizie, separacji, przechowywaniu gazów, elektrochemii itp. Jak się wydaje, ciągle jeszcze najważniejszą rolę odgrywają one jako adsorbenty, gdyż są wykorzystywane do oczyszczania powietrza, wody i gazów przemysłowych, do odzyskiwania rozpuszczalników, rozdzielania gazów i mieszanin ciekłych [1]. Pisząc krótko, porowate materiały węglowe odgrywają i odgrywać będą ogromną rolę w przemyśle i życiu codziennym [2]. Znane są najróżniejsze rodzaje porowatych materiałów węglowych: węgle aktywne, aktywne włókna węglowe, molekularne sita węglowe, fullereny, nanorurki węglowe czy ostatnio otrzymane uporządkowane mezoporowate węgle. Te ostatnie materiały zawierają jednorodne pory o wymiarach od 2 do 50 nm, które tworzą uporządkowaną sieć dwu- lub trójwymiarową. Węgły te są bardzo interesującymi materiałami z uwagi na ich potencjalne zastosowania jako: adsorbenty dużych hydrofobowych cząsteczek i biomolekuł, nośniki katalizatorów, głównie metali i ich tlenków, budulec elektrochemicznych kondensatorów, źródeł prądu i baterii litowo-jonowych oraz wypełnienie kolumn chromatograficznych [3]. Znaną są dwie główne metody syntezy uporządkowanych mezoporowatych węgli (ordered mesoporous carbons - OMCs). Pierwszą z nich jest metoda twardego odwzorowania z wykorzystaniem mezoporowatych krzemionek, krzemionkowych koloidów lub koloidalnych kryształów krzemionkowych [4-9]. Druga to metoda miękkiego odwzorowania [10-15], w której używa się związków powierzchniowo czynnych (surfaktantów) lub blokowych kopolimerów jako miękkich matryc.

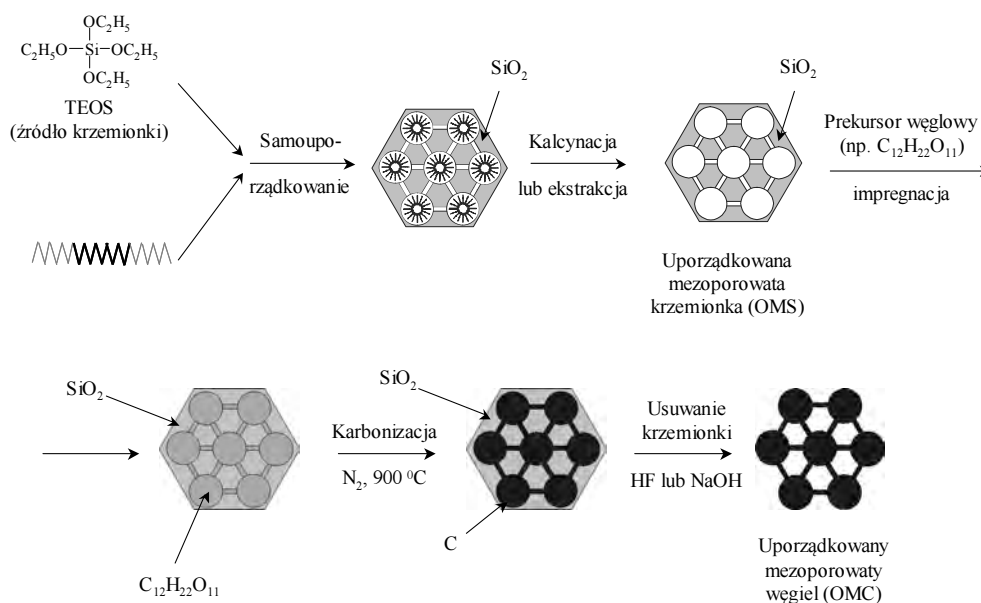
Zasadniczym celem prezentowanej pracy jest dostarczenie, na podstawie aktualnej literatury, zwięzłych informacji dotyczących otrzymywania, właściwości i zastosowania uporządkowanych, jednorodnych, mezoporowatych węgli.

1. Uporządkowane mezoporowate węgle

Uporządkowane mezoporowate węgle zawierają jednorodne, co do wymiarów, pory o wymiarach od 2 do 50 nm tworzące uporządkowaną heksagonalną, jednorodną lub lamelarną sieć. Z powodu bardzo dobrze rozwiniętej struktury porowatej materiały te charakteryzują się dużą powierzchnią właściwą, niekiedy przekraczającą 1500 m²/g, i dużą objętością porów, przekraczającą 1 cm³/g. Bardzo różne porowate materiały węglowe o pożądanym wymiarach porów i określonej ich strukturze są syntezowane tzw. metodą twardego odwzorowania z wykorzystaniem rozmaitych nanostruktur krzemionkowych, koloidalnej krzemionki i koloidalnych kryształów krzemionkowych.

1.1. Twarde odwzorowanie

Pierwszą metodą syntezy mezoporowatych węgli z wykorzystaniem uporządkowanych mezostrukturalnych krzemionek, jako stałych matryc, była metoda zaproponowana przez Ryoo i innych [4]. Schemat syntezy uporządkowanego mezoporowatego węgla tą metodą został pokazany na rysunku 1.



Rys. 1. Schemat syntezy uporządkowanego mezoporowatego węgla (OMC) przy użyciu uporządkowanej mezoporowatej krzemionki (OMS) jako stałego wzorca [16]

Fig. 1. Schematic illustration of the synthesis of ordered mesoporous carbons in the presence of ordered mesoporous silica (OMS) as hard template (this scheme is reprinted from ref. [16])

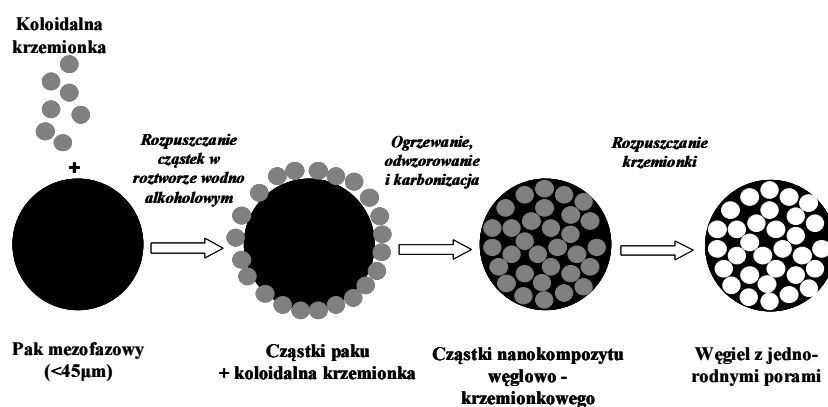
Strategia tej metody sprowadzała się do realizacji następujących etapów: a) otrzymywanie uporządkowanej mezoporowatej krzemionki; b) przygotowanie nanokompozytu krzemionki i prekursora węglowego; c) karbonizacji i d) usuwania (rozpuszczania) matrycy krzemionkowej. W metodzie Ryoo i innych [4] uporządkowaną mezoporowatą krzemionkę MCM-48 o symetrii $Ia\bar{3}d$ impregnowano sacharozą, jako prekursorem węglowym, w obecności kwasu siarkowego. Zaimpregnowany materiał suszono w temperaturze 373 K, a następnie w 473 K. Procedurę impregnacji, a następnie suszenia powtórzono dwukrotnie. Otrzymaną próbkę karbonizowano pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 1173 K. Po wystudzeniu rozpuszczono matrycę krzemionkową za pomocą wodno-etanolowego roztworu NaOH w temperaturze 373 K, by ostatecznie otrzymać węgiel CMK-1, będący odwrotną repliką wyjściowej krzemionki MCM-48. Do otrzymywania uporządkowanych węgli stosowano oprócz sacharozy także inne prekursory węglowe, takie jak: glukoza, ksyloza, alkohol furfuryłowy czy żywice fenolowe polimeryzujące w trakcie syntezy. Próbki materiałów węglowych CMK-1 charakteryzowały się powierzchnią właściwą S_{BET} zawartą w przedziale od 1500 do 1800 m^2/g i objętością porów zawartą w przedziale od 0,9 do 1,2 cm^3/g [4, 17]. Typowy węgiel CMK-1 odznaczał się jednorodną strukturą porowatą o wymiarach komórki elementarnej ok. 8÷9,5 nm i obecnością jednorodnych mezoporów o średnicy ok. 3 nm, którym towarzyszyły w małej ilości mikropory [18]. Warto podkre-

ślić, że połączona trójwymiarowa (3D) struktura matrycy krzemionkowej odgrywa zasadniczą rolę w powodzeniu procesu otrzymywania porowatego materiału węglowego metodą odwzorowania stałej matrycy. W związku z tym można z powodzeniem zsyntezować uporządkowany mezoporowaty materiał węglowy, używając np. matrycy MCM-48 czy SBA-15, a nie można zsyntezować węgla, używając jako matrycy krzemionki MCM-41, która ma heksagonalnie (2D) uporządkowane, niepołączone ze sobą, cylindryczne pory [18].

W syntezie mezoporowatych węgli matrycami mogą być nie tylko uporządkowane mezoporowate krzemionki, ale również nieporowate, koloidalne cząstki krzemionkowe. Pierwszą, jak się wydaje, syntezę mezoporowatych węgli z wykorzystaniem cząstek krzemionkowych przeprowadził Zakhidov i inni [19]. Submikronowe cząstki krzemionkowe, ciasno upakowane, utworzyły pory, które wypełniono żywicą fenolową, którą następnie skarbonizowano. Dodatkowo puste przestrzenie powstałe po karbonizacji żywicy fenolowej wypełniono węglem otrzymanym w wyniku chemicznego rozkładu propylenu, którym wysycano materiał krzemionkowo-węglowy. Submikronowe cząstki krzemionkowe, będące twarłą matrycą, rozpuszczono za pomocą kwasu fluorowodorowego, co ostatecznie pozwoliło na otrzymanie jednorodnego, makroporowatego materiału węglowego. Han i Hyeon [20] zsyntezowali mezoporowaty węgiel, używając wodnego zolu krzemionkowego. Polimeryzacja żywicy fenolowej z rezorcynolu i formaldehydu w obecności zolu krzemionkowego Ludox HS-40 (ze średnim wymiarem cząstek ok. 12 nm) doprowadziła do otrzymania nanokompozytu polimerowo-krzemionkowego. Karbonizacja polimeru i rozpuszczenie krzemionki za pomocą roztworu HF doprowadziły do otrzymania mezoporowatego węgla oznaczonego symbolem SMC-1, zawierającego pory o wymiarach od 10 do 100 nm. Węgiel ten miał bardzo dużą objętość porów - ponad $4 \text{ cm}^3/\text{g}$ i dużą powierzchnię właściwą - ponad $1000 \text{ m}^2/\text{g}$. Stosunkowo szeroka funkcja rozkładu objętości porów od 10 do 100 nm była wynikiem tworzenia się agregatów nanocząstek krzemionki w trakcie syntezy.

Ciekawą metodę otrzymywania mezoporowatych węgli zaproponowali Li i Jaronec [21]. Tak zwane koloidalnie odwzorowane węgle (CIC) były otrzymywane w wyniku odwzorowania w podwyższonej temperaturze nanocząstek krzemionki w znacznie większych cząstkach dość miękkiego paku mezofazowego. Schemat otrzymywania koloidalnie odwzorowanych mezoporowatych węgli przedstawiono na rysunku 2.

Zastosowano dwa rodzaje roztworów koloidalnej krzemionki Ludox AS-30 i Ludox AS-40 o wymiarach cząstek krzemionki odpowiednio 13 i 24 nm. Otrzymane węgle ze sferycznymi mezoporami oznaczone symbolami CIC-13 i CIC-24 miały wymiary porów odpowiadające wymiarom koloidalnych krzemionek. Powierzchnia właściwa węgla CIC-13 wynosiła $418 \text{ m}^2/\text{g}$, a całkowita objętość porów $0,91 \text{ cm}^3/\text{g}$, natomiast dla węgla CIC-24 odpowiednie parametry były równe $425 \text{ m}^2/\text{g}$ i $1,57 \text{ cm}^3/\text{g}$.



Rys. 2. Schemat otrzymywania materiału węglowego ze sferycznymi mezoporami metodą koloidalnego odwzorowania [21, 22]

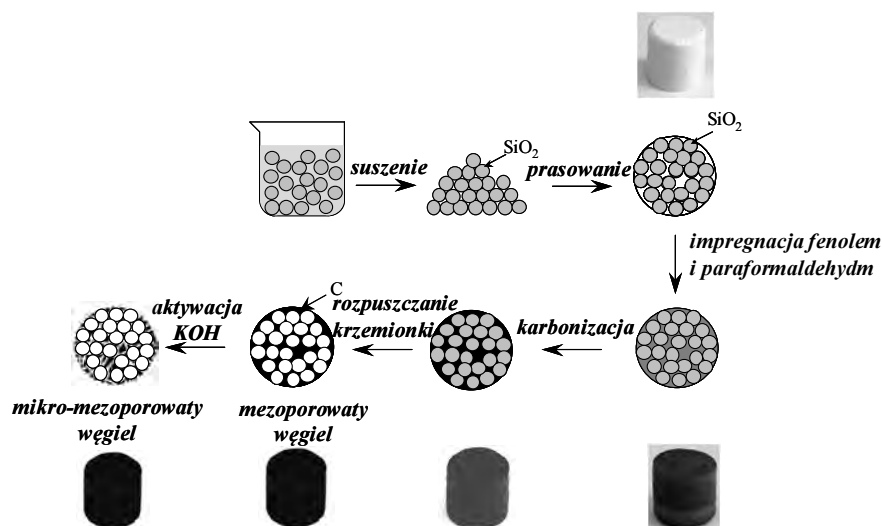
Fig. 2. Schematic illustration of the synthesis of carbonaceous materials with spherical pores by colloidal imprinting method [21, 22]

Równie ciekawą metodę otrzymywania mezoporowatych materiałów węglowych w kształcie walca z wykorzystaniem monolitów krzemionkowych w charakterze twardych matryc zaproponowali Jaroniec i inni [23]. Najpierw przygotowano monolit krzemionkowy w kształcie walca o średnicy 1,3 cm i wysokości 1,5 cm, prasując nanocząstki krzemionki o wymiarach ok. 24 nm (pod ciśnieniem 3 MPa), uzyskane w wyniku odparowania koloidalnego roztworu Ludox AS-40. Następnie monolit zaimpregnowano roztworem kwasu szczawiowego (jako katalizatora reakcji polimeryzacji), wysuszone i poddano impregnacji mieszaniną rezorcynolu i aldehydu krotonowego. Można także impregnować mieszaniną fenolu i paraformaldehydu. Wymienione związki pełniły rolę prekursorów węglowych. Proces polimeryzacji prekursorów prowadzono w temperaturze 373 K w ciągu 12 godzin. Natomiast dalej prowadzono proces karbonizacji w temperaturze 1173 K w ciągu 2 godzin w atmosferze przepływającego azotu. W efekcie otrzymano kompozyt krzemionkowo-węglowy. Następnie rozpuszczono twardą matrycę za pomocą 15% wodnego roztworu HF, uzyskując monolit mezoporowatego materiału węglowego z jednorodnymi mezoporami o wymiarach ok. 28 nm, powierzchni BET ponad 1500 m²/g i całkowitej objętości porów ok. 4 cm³/g. Objętość mikroporów (porów o wymiarach mniejszych od 2 nm) wynosiła ok. 0,20 cm³/g [24]. Schemat otrzymywania mezoporowatych monolitów węglowych został przedstawiony na rysunku 3.

Przykładowe niskotemperaturowe izotermy adsorpcji azotu dla mezoporowatych węgli otrzymanych z rezorcynolu (R) i aldehydu krotonowego (AK) (w dwóch seriach I i II) wraz z funkcjami rozkładu objętości porów zostały pokazane na rysunku 4.

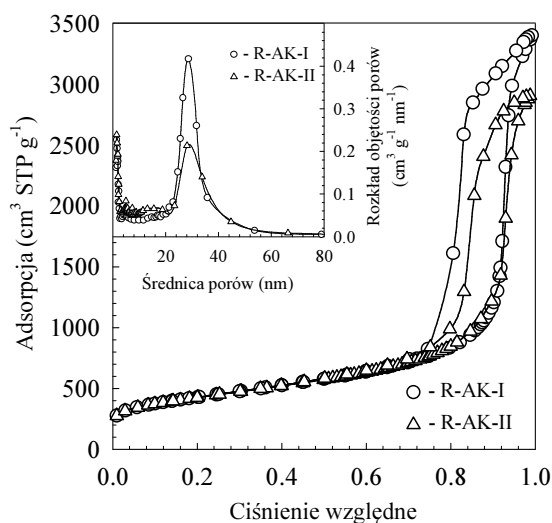
W celu rozwinięcia struktury porowatej i poprawy i tak już niemałych właściwości adsorpcyjnych tak otrzymanego węgla w pracy [23] przedstawiono sposób jego aktywacji za pomocą KOH. Aktywacja przeprowadzona w temperaturze 973 K w ciągu 45 min pozwoliła na otrzymanie mikro-mezoporowatego węgla

o powierzchni 2300 m²/g, o całkowitej objętości porów 2,6 cm³/g i objętości mikroporów 0,8 cm³/g.



Rys. 3. Schemat procesu otrzymywania mezoporowatego i mikro-mezoporowatego materiału węglowego w postaci monolitu węglowego wraz ze zdjęciami próbek z poszczególnych etapów syntezy [23, 24]

Fig. 3. Synthesis of mesoporous and micro-mesoporous carbons by using colloidal silica monolith as a hard template together with pictures of the sample taken at particular stages of the process [23, 24]



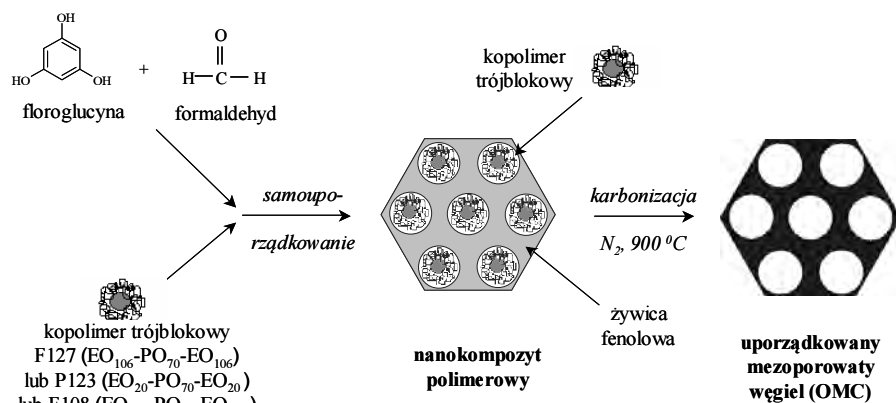
Rys. 4. Niskotemperaturowe izotermie adsorpcji azotu i funkcje rozkładu objętości porów dla mezoporowatych węgli R-AK-I i R-AK-II [24]

Fig. 4. Low temperature nitrogen adsorption isotherms and the corresponding pore size distribution functions for mesoporous carbons R-AK-I i R-AK-II [24]

Podsumowując ten fragment pracy, należy stwierdzić, że badacze, wykorzystując twarde matryce, najczęściej krzemionkowe, uzyskują mezoporowate i mikro-mezoporowate materiały węglowe o coraz lepszych właściwościach adsorpcyjnych. Jak się wydaje, tylko kwestią niedługiego czasu będzie ich przemysłowa produkcja i wykorzystanie na szeroką skalę.

1.2. Miękkie odwzorowanie

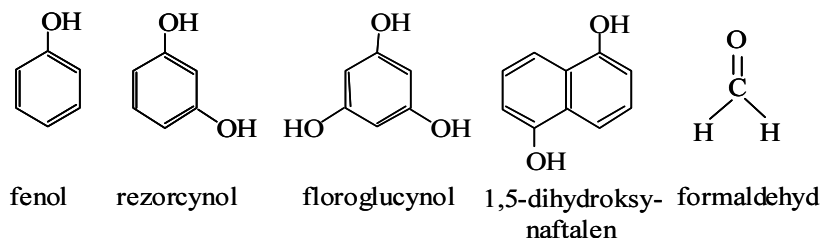
W metodzie miękkiego odwzorowania [10-16], za pomocą której otrzymuje się uporządkowane mezoporowate węgle, wykorzystuje się jako matryce związki powierzchniowo czynne (surfaktanty) lub blokowe kopolimery (np. Pluronic F127 czy Lutrol F127). W przeciwieństwie do otrzymywania uporządkowanych mezoporowatych węgli metodą twardego odwzorowania w metodzie miękkiego odwzorowania wyeliminowano konieczność stosowania stałych matryc krzemionkowych, co w konsekwencji zredukowało liczbę etapów syntezy i spowodowało, że proces jest tańszy i łatwiejszy do realizacji z przemysłowego punktu widzenia. W metodzie miękkiego odwzorowania wykorzystuje się międzycząsteczkowe oddziaływania pomiędzy termoutwardzalnymi polimerami i termicznie rozkładanymi surfaktantami lub kopolimerami blokowymi, co w konsekwencji prowadzi do utworzenia polimerowo-polimerowego nanokompozytu. Termicznie nietrwałe surfaktanty lub kopolimery blokowe wykorzystywane jako miękkie matryce są następnie usuwane lub rozkładane w początkowym etapie ogrzewania polimerowego kompozytu. Natomiast termoutwardzalny polimer, o różnej chemicznej budowie, jest karbonizowany poprzez wygrzewanie w wysokiej temperaturze w strumieniu przepływającego inertnego gazu (azotu lub argonu), co w konsekwencji powoduje utworzenie mezostrukturalnej formy materiału węglowego. Schemat procesu otrzymywania uporządkowanych mezoporowatych węgli metodą miękkiego odwzorowania przedstawiono na rysunku 5.



Rys. 5. Schemat procesu syntezy uporządkowanych mezoporowatych węgli metodą miękkiego odwzorowania [16]

Fig. 5. Schematic illustration of synthesis of ordered mesoporous carbons by the soft-templete method [16]

W syntezie tych materiałów jako miękkie matryce wykorzystuje się najczęściej kopolimery trójblokowe politlenku etylenu - politlenku propylenu - politlenku etylenu o ogólnym wzorze $(EO)_m-(PO)_n-(EO)_m$, gdzie $m = 106$ i $n = 70$ dla Pluronic F127, $m = 20$ i $n = 70$ dla Pluronic F123 i $m = 132$ i $n = 50$ dla Pluronic F108. Z kolei najczęściej stosowanymi prekursorami węglowymi są:



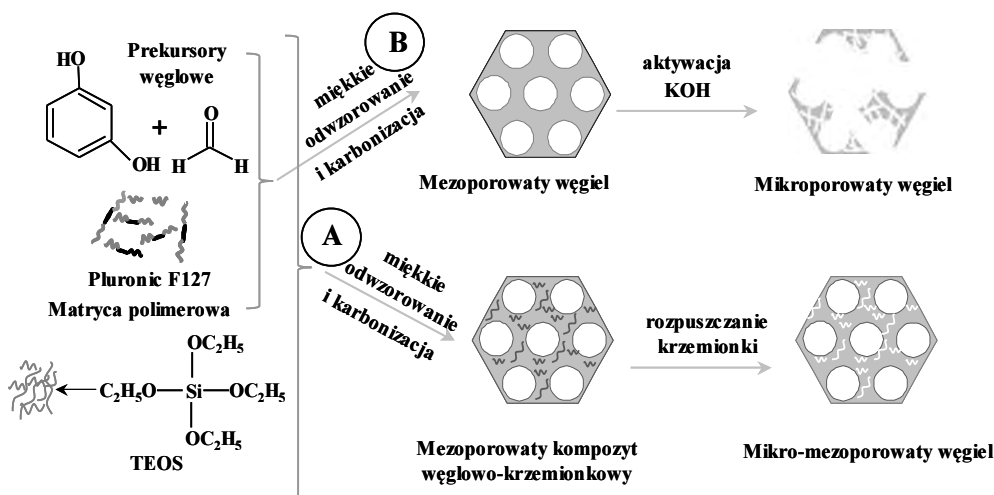
W procesie otrzymywania mezoporowatych węgli metodą miękkiego odwzorowania po utworzeniu polimerowej mezostruktury z miękkiej matrycy - kopolimeru trójblokowego i prekursorów węglowych kolejnym etapem jest termiczne wygrzewanie w obojętnej atmosferze, w czasie którego następuje rozkład niestabilnych cząsteczek kopolimeru i usunięcie ich z wnętrza mezostruktury. Natomiast żywica fenolowa w tych warunkach ulega sieciowaniu w wyniku procesu polikondensacji. Proces dalszego wygrzewania w znacznie wyższej temperaturze w atmosferze beztlenowej, np. przepływającego azotu, prowadzi do karbonizacji żywicy fenolowej. Syntezę mezoporowatych węgli prowadzi się w zasadowych lub kwasowych warunkach. Częściej stosuje się środowisko kwasowe z wykorzystaniem kwasu solnego lub kwasów organicznych, takich jak: octowy, benzoesowy, cytrynowy, szczawiowy czy bursztynowy [25]. Zastosowanie jako miękkiej matrycy kopolimeru trójblokowego Pluronic F127 w środowisku kwasowym prowadzi do otrzymania mezoporowatych węgli o średnim wymiarze mezoporów - ok. 8 nm, natomiast w środowisku zasadowym - ok. 4 nm.

W wielu zastosowaniach wymagane są nanoporowate materiały węglowe zawierające zarówno duże i jednorodne mezopory, jak również mikropory, które zapewniają dużą pojemność adsorpcyjną dla małych ciśnień względnego adsorbentu. Szybki transport adsorbentu do wnętrza mikroporów zapewnia dobrze rozwinięta struktura mezoporowata. Z samej natury procesu twardego i miękkiego odwzorowania otrzymuje się najczęściej węgle o dobrze rozwiniętej mezoporowatości, natomiast słabo rozwiniętej mikroporowatości. Dlatego, aby zwiększyć zakres zastosowań mezoporowatych węgli, należy zwiększyć ich powierzchnię właściwą i objętość porów, czyli rozwinąć ich mikroporowatość np. w wyniku chemicznej lub fizycznej aktywacji. Dość często w tym celu stosuje się aktywację za pomocą KOH. Na przykład Górka i inni [26] aktywowali za pomocą KOH mezoporowate węgle otrzymywane metodą miękkiego odwzorowania z floroglucynolu i formaldehydu. Mikro-mezoporowaty węgiel karbonizowany w temperaturze 873 K, a na-

stępnie impregnowany roztworem KOH i aktywowany w temperaturze 973 K charakteryzował się bardzo dobrze rozwiniętą strukturą porowatą o całkowitej powierzchni właściwej równej $2199 \text{ m}^2/\text{g}$, całkowitej objętości porów równej $1,20 \text{ cm}^3/\text{g}$ z udziałem mikroporowatości $0,69 \text{ cm}^3/\text{g}$.

1.3. Badania własne

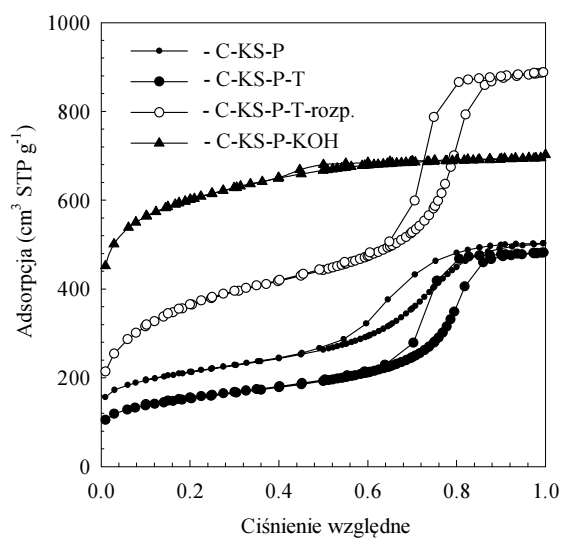
Interesujący sposób rozwijania mikroporowatości został zaproponowany przez Chomę i innych [27]. Metodą miękkiego odwzorowania otrzymano, w obecności kwasu solnego lub cytrynowego, dwa mezoporowate węgle, używając rezorcynolu i formaldehydu, jako prekursorów węglowych, oraz kopolimeru trójblokowego Pluronic F127, jako miękkiej matrycy. W celu rozwinięcia struktury mikroporowatej dla tak otrzymywanych mezoporowatych węgli w trakcie ich syntezy dodawano tetraetoksylsilanu (TEOS), a w końcowym etapie wytrawiano krzemionkę za pomocą roztworu NaOH. Druga metoda rozwijania mikroporowatości polegała na chemicznej aktywacji mezoporowatego węgla za pomocą KOH w temperaturze 973 K. Schemat metod otrzymywania mikro-mezoporowatych węgli z dodatkiem tetraetoksylsilanu (TEOS) oraz aktywowanych za pomocą KOH został przedstawiony na rysunku 6.



Rys. 6. Ilustracja metod otrzymywania mikro-mezoporowatych węgli: A - z dodatkiem tetraetoksylsilanu (TEOS), B - aktywacja za pomocą KOH [27]

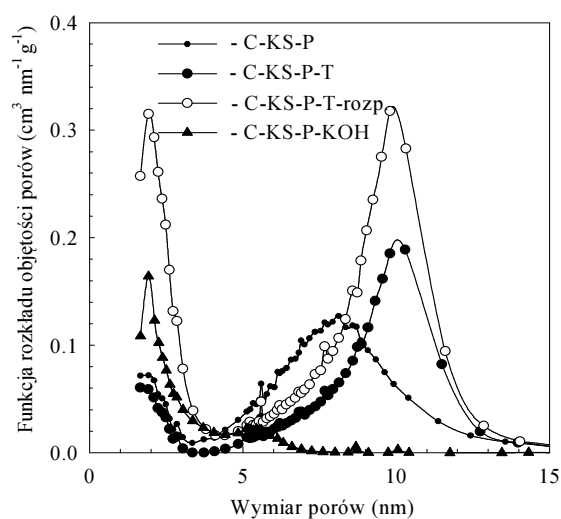
Fig. 6. Illustration of preparation of micro-mesoporous carbons: A - in the presence of tetraethyl orthosilicate (TEOS), B - KOH activation [27]

Izotermy adsorpcji azotu i funkcje rozkładu objętości porów dla mezoporowatego i mikro-mezoporowatych węgli otrzymanych w obecności kwasu solnego przy użyciu żywicy fenolowej i TEOS lub aktywowanych za pomocą KOH zostały przedstawione odpowiednio na rysunkach 7 i 8.



Rys. 7. Izotermi adsorpcji azotu dla mezoporowatego i mikro-mezoporowatych węgli otrzymanych w obecności kwasu solnego przy użyciu żywicy fenolowej i TEOS lub aktywowanych za pomocą KOH [27]

Fig. 7. Nitrogen adsorption isotherms for mesoporous and micro-mesoporous carbons prepared using phenolic resin and TEOS in the presence of HCl or subjected to KOH activation [27]



Rys. 8. Funkcje rozkładu objętości porów dla mezoporowatego i mikro-mezoporowatych węgli otrzymanych w obecności kwasu solnego przy użyciu żywicy fenolowej i TEOS lub aktywowanych za pomocą KOH [27]

Fig. 8. Pore size distribution functions for mesoporous and micro-mesoporous carbons prepared using phenolic resin and TEOS in the presence of HCl or subjected to KOH activation [27]

Parametry struktury porowatej mezoporowatego i mikro-mezoporowatych węgli wyznaczone na podstawie niskotemperaturowych izoterm adsorpcji azotu zostały przedstawione w tabeli 1.

Tabela 1. Parametry struktury porowatej mezoporowatych i mikro-mezoporowatych węgli wyznaczone na podstawie niskotemperaturowych izoterm adsorpcji azotu [27]

Table 1. Structural parameters of mesoporous and micro-mesoporous carbons calculated on the basis of low temperature nitrogen adsorption isotherms [27]

| Węgiel | S_{BET} m ² /g | V_t cm ³ /g | V_{mi} cm ³ /g | V_{me} cm ³ /g | S_{ext} m ² /g | w_{mi} nm | w_{me} nm | Mezo- porowatość % |
|----------------|---------------------------------------|-----------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------------|
| C-KS-P | 736 | 0,78 | 0,14 | 0,64 | 1,8 | 1,92 | 8,12 | 82 |
| C-KS-P-T | 536 | 0,74 | 0,10 | 0,64 | 2,9 | 1,91 | 10,3 | 86 |
| C-KS-P-T-rozp. | 1300 | 1,37 | 0,32 | 1,05 | 4,8 | 1,92 | 9,80 | 77 |
| C-KS-P-KOH | 2049 | 1,09 | 0,76 | 0,33 | 1,8 | 1,92 | - | 30 |

Oznaczenia: C - węgiel, KS - kwas solny, P - Pluronic F-127, T - TEOS, KOH - wodorotlenek potasu, rozp. - rozpuszczona krzemionka; S_{BET} - powierzchnia właściwa BET; V_t - całkowita objętość porów wyznaczona z jednego punktu na izotermie adsorpcji; V_{mi} - objętość mikroporów wyznaczona za pomocą metody α_s ; V_{me} - objętość mezoporów wyznaczona z różnicy całkowitej objętości porów V_t i objętości mikroporów V_{mi} ; w_{mi} - wymiar mikroporów odpowiadający maksimum funkcji rozkładu objętości porów, w obszarze mikroporowatości, wyznaczonej metodą KJS; w_{me} - wymiar mezoporów odpowiadający maksimum funkcji rozkładu objętości porów, w obszarze mezoporowatości, wyznaczonej metodą KJS; Mezoporowatość - procentowy udział objętości mezoporów w całkowitej objętości porów

Metoda z dodatkiem TEOS pozwoliła nie tylko na znaczne rozwinięcie mikroporowatości, ale także na rozwinięcie mezoporowatości. Natomiast zastosowanie metody aktywacji za pomocą KOH spowodowało znaczący rozwój mikroporowatości, zaś mezoporowatość zmniejszyła się w stosunku do wyjściowych mezoporowatych węgli. Obie metody rozwijania mikroporowatości prowadzą do otrzymania węgli o bardzo dobrych parametrach strukturalnych. W najlepszym przypadku dla metody z dodatkiem TEOS powierzchnia właściwa BET wynosiła 1300 m²/g, a całkowita objętość porów ok. 1,4 cm³/g. Natomiast dla metody aktywacji za pomocą KOH powierzchnia właściwa wynosiła ponad 2000 m²/g, a całkowita objętość porów ponad 1 cm³/g. Biorąc pod uwagę, że węgle otrzymane obiema metodami miały bardzo dobre właściwości adsorpcyjne, to, jak się wydaje, mogą być one z powodzeniem wykorzystywane w procesach adsorpcyjnego oczyszczania powietrza i wody.

2. Zastosowanie nowych mikro-mezoporowatych węgli

Uporządkowane mezoporowate węgle są najczęściej wykorzystywane do oczyszczania wody m.in. z barwników organicznych. Na przykład Zhuang i inni [28] badali adsorpcyjne usuwanie z wody chlorku metylotioniny i chlorowodoru heksametylo-p-rozaniliny - fioletu krystalicznego za pomocą mezoporowatych węgli

gli. Adsorbenty te miały dużą pojemność adsorpcyjną w stosunku do tych barwników - ponad 800 mg na gram adsorbentu. Z kolei Yuan i inni [29] zastosowali uporządkowane mezoporowate węgle o zróżnicowanym wymiarze porów do adsorpcji błękitu metylenowego oraz czerwieni obojętnej. Przeprowadzone badania wykazały, iż kluczowym czynnikiem zdolności oraz szybkości adsorpcji błękitu metylenowego na OMCs była objętość porów o wymiarach powyżej 3,5 nm. Okazało się natomiast, że to mniejsze mezopory odgrywają istotną rolę w adsorpcji czerwieni obojętnej. Największą zdolność do adsorpcji błękitu metylenowego ($q_{\max} = 200$ mg/g) wykazywał uporządkowany mezoporowaty węgiel OMC-70 o objętości mezoporów większych od 3,5 nm równej $0,779$ cm³/g i powierzchni właściwej S_{BET} równej 693 m²/g. Natomiast największą zdolność do adsorpcji czerwieni obojętnej ($q_{\max} = 200$ mg/g) wykazywał mezoporowaty węgiel OMC-40 o objętości mezoporów mniejszych od 3,5 nm równej $0,483$ cm³/g i powierzchni właściwej S_{BET} równej 927 m²/g.

Asouhidou i inni [30] wykorzystali wysoce uporządkowane mezoporowate węgle CMK-3 o heksagonalnej strukturze oraz nieuporządkowane, handlowe węgle w badaniach adsorpcji barwnika anionowego - Remazol Red 3BS. Stwierdzono, że mezoporowate węgle wykazywały większe zdolności adsorpcyjne ($q_{\max} \approx 500\div 580$ mg/g w temperaturze 298 K) w porównaniu z nieuporządkowanymi węglami handlowymi, które charakteryzowały się mikroporowatą lub mikro-mezoporowatą strukturą.

Uporządkowane mezoporowate węgle są wykorzystywane nie tylko do adsorpcji barwników z roztworów wodnych. Za pomocą tych adsorbentów usuwa się z wody wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, farmaceutyki, środki powierzchniowo czynne, rozpuszczalniki organiczne, ftalany, estry, pestycydy itp. Aniba i Moradi [31] badali zdolność adsorpcyjną uporządkowanego mezoporowatego węgla o modyfikowanej powierzchni, zawierającej grupy karboksylowe w stosunku do: naftalenu, 1-naftolu, 1-5-diaminonaftalenu. Zdolność adsorpcyjna modyfikowanego węgla w stosunku do tych związków była następująca: naftalen - $1,6$ mmol/g, 1-naftol - $2,3$ mmol/g, 1,5-diaminonaftalen - $2,8$ mmol/g. Natomiast adsorpcja tych związków na niemodyfikowanym uporządkowanym mezoporowatym węglu była mniejsza i wynosiła: dla naftalenu - $1,36$ mmol/g, dla 1-naftolu - $1,25$ mmol/g i dla 1,5-diaminonaftalenu - $1,1$ mmol/g.

Z kolei Liang i inni [32] badali adsorpcję nitrobenzenu z roztworów wodnych na uporządkowanych mezoporowatych węglach zawierających żelazo. Takie kompozytowe materiały wykazywały dużą skuteczność w usuwaniu tego toksycznego zanieczyszczenia. Wan i inni [33] badali adsorpcję p-chloroaniliny na uporządkowanym mezoporowatym węglu. Maksymalna zdolność adsorpcyjna dla tego węgla wynosiła 178 mg/g. Ponad 200-krotnie powtarzany proces adsorpcji i desorpcji p-chloroaniliny nie powodował znaczącego spadku zdolności adsorpcyjnej węgla oraz ubytku jego masy.

Na zakończenie warto podkreślić, że w literaturze naukowej spotyka się dużo prac na temat różnorodnych zastosowań uporządkowanych mezoporowatych węgli, np. w bateriach litowo-węglowych [34], jako materiały do produkcji elektrod [35],

do otrzymywania materiałów o supermagnetycznych właściwościach do adsorpcji dużych cząsteczek organicznych [36], jako materiał elektrodowy w superkondensatorach [37], jako adsorbent do oczyszczania wody, w tym do usuwania jonów metali ciężkich, niebezpiecznych anionów i toksycznych związków organicznych [38], jako nośnik katalizatorów [39] oraz jako adsorbent do przechowywania wodoru [40].

3. Wnioski wynikające z przeglądu literatury

Mikro-mezoporowate materiały węglowe mogą być szeroko stosowane w życiu codziennym i w przemyśle dlatego, że charakteryzują się bardzo dużą powierzchnią właściwą i objętością porów, a także wyjątkowymi fizykochemicznymi właściwościami ze szczególnym uwzględnieniem właściwości adsorpcyjnych. W niniejszej pracy przedstawiono przegląd najnowszej literatury dotyczącej nowych metod syntezy, charakterystyki i zastosowania mezoporowatych materiałów węglowych. Jednym z głównych celów tej pracy było omówienie metod syntezy mezoporowatych węgla metodą twardego odwzorowania z wykorzystaniem uporządkowanych mezoporowatych krzemionek, koloidalnej krzemionki i koloidalnych kryształów krzemionkowych. Szczególną uwagę poświęcono metodzie, w której wykorzystano monolity krzemionkowe otrzymane w wyniku sprasowania nanocząstek koloidalnej krzemionki, które następnie impregnowano roztworem kwasu szczawiowego (katalizatorem reakcji polimeryzacji), rezorcynolem i formaldehydem (prekursorami węglowymi). Następnie prekursor węglowy polimeryzowano i karbonizowano oraz ostatecznie wytrawiano stałą matrycę krzemionkową, otrzymując mezoporowaty węgiel o jednorodnych porach odpowiadających wymiarom koloidalnej krzemionki. Mezoporowate węgle poddawano też aktywacji za pomocą KOH, rozwijając ich mikroporowatość.

Innym ważnym zagadnieniem, które rozważano w tym artykule, była synteza mezoporowatych węgla metodą miękkiego odwzorowania z wykorzystaniem żywicy fenolowej, jako prekursora węglowego, w obecności blokowego kopolimeru jako miękkiej matrycy. Opisano sposoby rozwijania mikroporowatości tych węgla za pomocą dodawania podczas syntezy tetraetoksyilanu (TEOS) i wytrawiania powstałej z niego krzemionki lub aktywacji mezoporowatych węgla za pomocą KOH.

W pracy zaprezentowano też możliwości zastosowania uporządkowanych mezoporowatych węgla do oczyszczania wody z barwników, fenolu i innych organicznych zanieczyszczeń. Opisano także inne próby zastosowania tych węgla, np. w bateriach litowo-węglowych, jako materiały do produkcji elektrod, do otrzymywania materiałów o supermagnetycznych właściwościach do adsorpcji dużych cząsteczek organicznych, jako materiał elektrodowy w superkondensatorach, jako adsorbenty do usuwania jonów metali ciężkich z wody, niebezpiecznych anionów i toksycznych związków organicznych, jako nośniki katalizatorów oraz jako adsorbenty do przechowywania wodoru.

Najważniejszym wnioskiem wynikającym z przedstawionego przeglądu literatury jest stwierdzenie, że mezoporowate węgle będą odgrywały w najbliższych latach bardzo ważną rolę szczególnie w oczyszczaniu powietrza i wody.

Podziękowanie

Praca została przygotowana z wykorzystaniem środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych w ramach projektu na podstawie umowy UMO 2011/03/N/ST5/04444.

Literatura

- [1] Choma J., Jaroniec M., Characterization of nanoporous carbons by using adsorption isotherms, [in:] Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation, ed. T. Bandosz, Elsevier, Amsterdam 2006.
- [2] Jankowska H., Świątkowski A., Choma J., Active Carbon, Ellis Horwood Ltd., Chichester 1991.
- [3] Choma, J., Jaroniec, Zawisłak A., Mezoporowate węgle: synteza i właściwości, Wiad. Chem. 2008, 61, 5-6, 373-402.
- [4] Ryoo R., Joo S.H., Jun S., Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation, J. Phys. Chem. B 1999, 103, 7743-7746.
- [5] Jun S., Joo S.H., Ryoo R., Kruk M., Jaroniec M., Liu Z., Oshuna T., Terasaki O., Synthesis of new, nanoporous carbon with hexagonally ordered mesostructure, J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 10712-10713.
- [6] Lee J., Yoon S., Hyeon T., Oh S.M., Kim K.B., Synthesis of a new mesoporous carbon and its application to electrochemical double-layer capacitors, Chem. Commun. 1999, 2177-2178.
- [7] Kyotani T., Control of porous structure in carbon, Carbon 2000, 38, 269-286.
- [8] Lee J., Kim J., Hyeon T., Recent progress in the synthesis of porous carbon materials, Adv. Mater. 2006, 18, 2073-2094.
- [9] Inagaki S., Oikawa K., Kubota Y., Effect of carbon source on the textural and electrochemical properties of novel cage-type mesoporous carbon as a replica of KIT-5 mesoporous silica, Chem. Lett. 2009, 38, 918-919.
- [10] Liang C., Hong K., Guiochon G.A., Mays J.W., Dai S., Synthesis of a large-scale highly ordered porous carbon film by self-assembly of block copolymers, Angew. Chem. Int. Ed. 2004, 3, 5785-5789.
- [11] Zhang F., Meng Y., Gu D., Yan Y., Yu C., Tu B., Zhao D., A facile aqueous route to synthesize highly ordered mesoporous polymers and carbon frameworks with Ia3d bicontinuous cubic structure, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 13508-13509.
- [12] Tanaka S., Nishiyama N., Egashira Y., Ueyama K., Synthesis of ordered mesoporous carbons with channel structure from an organic-organic nanocomposite, Chem. Commun. 2005, 2125-2127.
- [13] Jin J., Nishiyama N., Egashira Y., Ueyama K., Pore structure and pore size controls of ordered mesoporous carbons prepared from resorcinol/formaldehyde/triblock polymers, Micropor. Mesopor. Mater. 2009, 118, 218-223.
- [14] Górka J., Zawisłak A., Choma J., Jaroniec M., KOH activation of mesoporous carbons obtained by soft-templating, Carbon 2008, 46, 1159-1161.
- [15] Choma J., Jedynak K., Jamiola D., Jaroniec M., Wpływ temperatury karbonizacji na adsorpcyjne i strukturalne właściwości mezoporowatych węgli otrzymanych metodą miękkiego odwzorowania, Ochr. Środ. 2012, 34, 2, 3-8.

- [16] Choma J., Kloske M., Zawisłak A., Jaroniec M., Synteza i właściwości mezoporowatych węgla otrzymanych z żywic fenolowych w obecności polimerów blokowych, *Ochr. Środ.* 2007, 29, 1, 3-9.
- [17] Kruk M., Jaroniec M., Ryoo R., Joo S.H., Characterization of ordered mesoporous carbons synthesized using MCM-48 silicas as templates, *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 7960-7968.
- [18] Ryoo R., Joo S.H., Kruk M., Jaroniec M., Ordered mesoporous carbons, *Adv. Mater.* 2001, 13, 677-681.
- [19] Zakhidov A.A., Baughman R.H., Iqbal Z., Cui C., Khayrullin I., Dantas S.O., Marti J., Ralchenko V.G., Carbon structures with three-dimensional periodicity at optical wavelengths, *Science* 1998, 282, 897-901.
- [20] Han S., Hyeon T., Novel silica-sol mediated synthesis of high area porous carbons, *Carbon* 1999, 37, 1645-1647.
- [21] Li Z.J., Jaroniec M., Colloidal imprinting: A novel approach to the synthesis of mesoporous carbons, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 9208-9209.
- [22] Choma J., Jaroniec M., Kloske M., Zawisłak A., Mezoporowate materiały węglowe: Synteza z wykorzystaniem matryc krzemionkowych i charakterystyka właściwości adsorpcyjnych, *Ochr. Środ.* 2008, 30, 2, 3-15.
- [23] Jaroniec M., Choma J., Górka J., Zawisłak A., Colloidal templating synthesis of carbonaceous monoliths assuring formation in uniform spherical mesopores and incorporation of inorganic nanoparticles, *Chem. Mater.* 2008, 20, 1069-1075.
- [24] Choma J., Dziura A., Jamiola D., Marszewski M., Otrzymywanie mezoporowatych węgla o dużej powierzchni właściwej i dużej objętości porów, *Ochr. Środ.* 2012 34, 1, 3-7.
- [25] Choma J., Jedynek K., Marszewski M., Jaroniec M., Organic acid-assisted soft-templating synthesis of ordered mesoporous carbons, *Adsorption* 2013, 13, 563-569.
- [26] Górka J., Zawisłak A., Choma J., Jaroniec M., Adsorption and structural properties of soft-templating mesoporous carbons obtained by carbonization at different temperatures and KOH activation, *Applied Surface Sci.* 2010, 256, 5187-5190.
- [27] Choma J., Jedynek K., Fahrenholtz W., Ludwinowicz J., Jaroniec M., Rozwijanie mikroporowatości w węglach mezoporowatych, *Ochr. Środ.* 2013, 35, 1, 3-10.
- [28] Zhuang X., Wan Y., Feng C., Shen Y., Zhao D., Highly efficient adsorption of bulky dye molecules in wastewater on ordered mesoporous carbons, *Chem. Mater.* 2009, 21, 706-716.
- [29] Yuan X., Zhuo S.P., Xing W., Cui H.Y., Dai X.D., Liu X.M., Yan Z.F., Aqueous dye adsorption on ordered mesoporous carbons, *J. Colloid Interface Sci.* 2007, 310, 83-89.
- [30] Asouhidou D.D., Triantafyllidis K.S., Lazaridis N.K., Matis K.A., Kim S.S., Pinnavaia T.J., Sorption of reactive dyes from aqueous solutions by ordered hexagonal and disordered mesoporous carbons, *Micropor. Mesopor. Mater.* 2009, 117, 257-267.
- [31] Aniba M., Moradi S.E., Adsorption of naphthalene-derived compounds from water by chemically oxidized nanoporous carbon, *Chem. Engin. J.* 2009, 148, 452-458.
- [32] Liang X., Li J., Zhu W., Zhu Y., Sun X., Shen J., Han W., Wang L., Synthesis of nanoscale zero-valent iron/ordered mesoporous carbon for adsorption and synergistic reduction of nitrobenzene, *Chemosphere* 2012, 87, 655-660.
- [33] Wan Y., Cui X., Wen Z., Ordered mesoporous carbon coating on cordierite: Synthesis and application as an efficient adsorbents, *J. Hazardous Mater.* 2011, 198, 216-223.
- [34] Liang C., Dudney N.J., Howe J.Y., Hierarchically structured sulfur/carbon nanocomposite material for high-energy lithium battery, *Chem. Mater.* 2009, 21, 4724-4730.
- [35] Ramasamy E., Chun J., Lee J., Soft-templating synthesized ordered mesoporous carbon counter electrodes for dye-sensitized solar cell, *Carbon* 2010, 48, 4556-4577.
- [36] Zhai Y., Dou Y., Liu X., Park S.S., Ha C.S., Zhao D., Soft-templating synthesis of ordered mesoporous carbon/nanoparticle nickel composites with a high surface area, *Carbon* 2011, 49, 545-555.

- [37] Yoon S., Oh S.M., Lee C., Direct template synthesis of mesoporous carbon and its application to supercapacitor electrodes, *Mater. Research Bull.* 2009, 44, 1663-1669.
- [38] Choma J., Zastosowanie nanoporowatych materiałów do oczyszczania wody, *Ochr. Środ.* 2011, 33, 4, 15-22.
- [39] Ambrosio E.P., Dumitrescu M.A., Francia C., Gerbaldi C., Spinelli P., Ordered mesoporous carbons as catalyst support for PEM fuel cells, *Fuell Cells* 2009, 9, 197-200.
- [40] Xia K.S., Gao Q.M., Wu C.D., Song S.Q., Ruan M.L., Activation, characterization and hydrogen storage properties of the mesoporous carbon CMK-3, *Carbon* 2007, 45, 1989-1996.

Micro-mesoporous Carbons: Synthesis, Properties, Application

Mesoporous carbonaceous materials are widely used in everyday life and industry because they possess very high surface area, pore volume and unique physicochemical properties, including adsorption characteristics. This article presents a survey of literature devoted to new methods of synthesis, characterization and application of mesoporous carbonaceous materials. One of major topics reviewed in this work is the synthesis of ordered mesoporous carbons (OMCs) with help of ordered mesoporous silicas (OMSs), colloidal silica and colloidal silica crystals as hard templates. A special emphasis was placed on the method, which employs monolithic siliceous templates obtained by pressing colloidal silica followed by their impregnation with oxalic acid (catalyst), resorcinol and formaldehyde (carbon precursors), polymerization of carbon precursors, carbonization and template removal. Since the pore volumes for the mesoporous carbon monoliths studied are quite large (4.26 and 3.25 cm³/g), the film-type replication occurred; note that in the case of a complete filling of pores with carbon (having the true density of 2.1 g/cm³) the pore volume of the inverse carbon replica should not exceed 1.36 cm³/g. This method affords carbons with uniform spherical mesopores as well as carbon composites with inorganic nanoparticles (e.g., silver), which after additional activation (e.g., with KOH) lead to micro and mesoporous carbons of superior structural characteristics.

Another important topic reviewed in this article is the synthesis of mesoporous carbons from thermosetting polymers (e.g., phenolic resins) used as carbon precursors in the presence of block copolymers used as soft templates. This new synthesis strategy affords mesoporous carbons in the form of monoliths, fibers and films and permits to scale up this process. Soft-templating is a simple and effective method for controlling the mesoporous structure of carbons; for instance, pH of the synthesis mixture influences the average pore size of the resulting carbons. The initial synthesis conditions, basic or acidic, affect the average pore size (which is about 4 or 8 nm, respectively) as well as the cross-linking and thickness of pore walls that determine chemical, mechanical, and thermal stability of the resulting carbons. Tetraethyl orthosilicate was introduced to the system in order to develop microporosity. After silica dissolution the expected increase in microporosity was observed; interestingly, the mesoporosity was also improved. Post-synthesis activation with KOH at 973 K was proposed as an alternative approach to develop additional microporosity. The treatment resulted in the increased microporosity; however, this time the mesoporosity significantly decreased. Both methods were effective and led to the formation of additional microporosity.

This paper presents an overview of recent literature on the application of ordered mesoporous carbons for water treatment involving the removal of dyes, phenols and other organic pollutants.

Keywords: mesoporous carbons, synthesis, activation, properties, porous structure, application