

OTRZYMYWANIE MEZOPOROWATYCH MATERIAŁÓW WĘGLOWYCH I ICH ZASTOSOWANIE W ADSORPCJI I KATALIZIE

Streszczenie

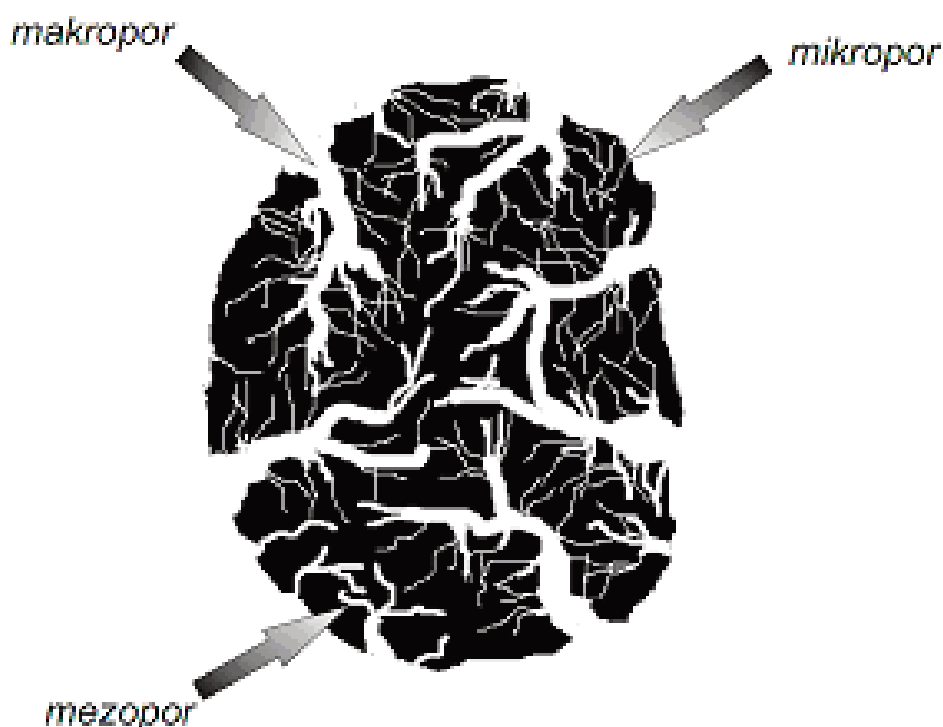
W niniejszej pracy zebrano najważniejsze informacje na temat mezoporowatych materiałów węglowych. W rozdziale pierwszym zwięźle scharakteryzowano najpopularniejsze adsorbenty węglowe (węgle aktywne, węglowe sita molekularne, węglowe włókna aktywowane, nanorurki węglowe). Następne rozdziały w pełni zostały poświęcone mezoporowatym materiałom węglowym. W rozdziale drugim przybliżono metody otrzymywania tych materiałów z wykorzystaniem „twardych” oraz „miękkich” matryc, a także matryc w postaci roztworu koloidalnej krzemionki). Rozdział trzeci opisuje wykorzystanie mezoporowatych materiałów węglowych jako adsorbentów jonów metali ciężkich, barwników oraz biomolekuł, zaś w rozdziale czwartym opisano zastosowanie mezoporowatych węgli w katalizie.

1. Przegląd i zastosowanie najważniejszych adsorbentów węglowych

1.1 Węgiel aktywny

Węgiel towarzyszył człowiekowi od zarania dziejów a pierwsze doniesienia o jego zastosowaniu przypadają już na rok 1500 p.n.e., gdzie na egipskim papirusie uwieczniono posypywania węglem gnijących ran w celu usunięcia nieprzyjemnego zapachu rozkładającej się tkanki. Około roku 400 p.n.e. grecki lekarz Hipokrates nazywany „ojcem medycyny”, używał węgla otrzymanego z drewna jako leku na wiele chorób. Podobnie Pliniusz Starszy, który w swojej *Historii Naturalnej* (dziele przedstawiającym ogół wiedzy przyrodniczej z czasów rzymskich), przedstawił węgiel jako remedium na wiele dolegliwości, między innymi padaczkę, anemię czy zawroty głowy. Dopiero w pierwszej połowie XIX wieku zaczęto produkować węgiel aktywny na skalę przemysłową w celu oczyszczaniu cukru [1, 2]. Początek XX wieku był okresem udoskonalania właściwości stosowanych węgli, wówczas zaczęto powszechnie stosować metody aktywacyjne: przy użyciu pary (Ostreijko) [3] lub chemicznej (Bayer) [4]. Okres wojenny będący doskonałym czasem dla dynamicznego rozwoju przemysłu sprawił, iż podczas I wojny światowej zastosowano węgiel pochodzący z łupin kokosów w roli filtrów w maskach przeciwgazowych. Natomiast

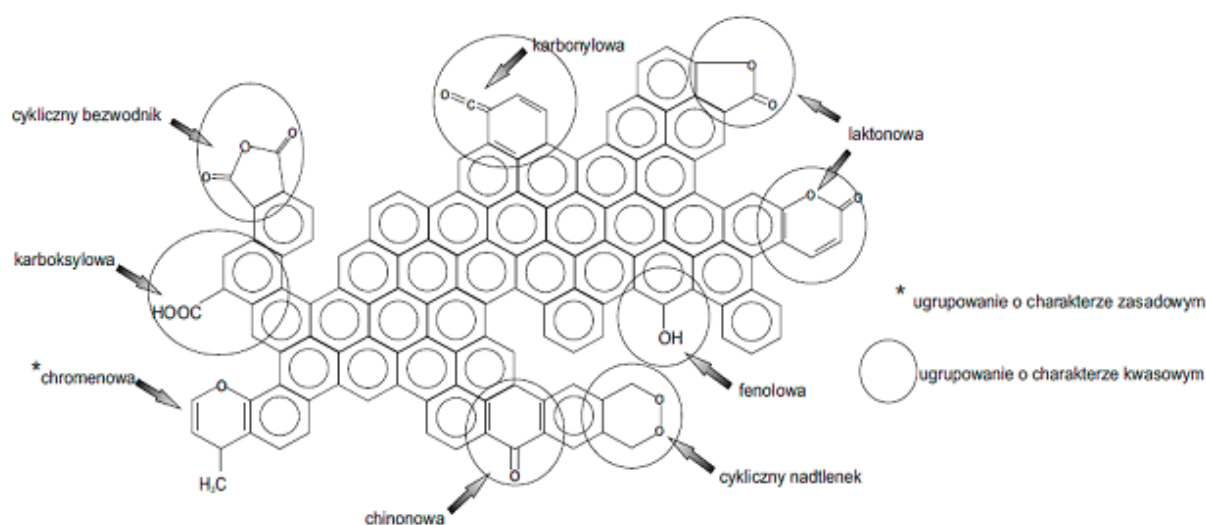
zaraz po II wojnie światowej Calgon Corporation USA otrzymał stabilne mechanicznie aktywne węgle granulowane [5]. Tak szerokie wykorzystanie węgle aktywne zawdzięczają wyjątkowej strukturze tj. dużej porowatości, silnie rozwiniętej powierzchni właściwej oraz specyficznej chemii powierzchni [6]. Przez chemię powierzchni rozumiany jest rodzaj oraz ilość grup funkcyjnych bądź kompleksów zawierających heteroatomy, w szczególności zaś tlenowych grup powierzchniowych zarówno o charakterze kwasowym jak i zasadowym. Grupy te mogą powstawać w procesie aktywacji oraz wskutek chemisorpcji tlenu na powierzchni tych preparatów. Szkielet węgla aktywnych zbudowany jest z nieregularnie ułożonych sieci sześciocząłonowych pierścieni węglowych, do których przyłączone są heteroatomy takie jak tlen, wodór, azot tworzące powierzchniowe grupy funkcyjne. Grupy te mogą mieć charakter kwasowy lub zasadowy, przy czym istota zasadowych miejsc adsorpcyjnych i przyczyny zasadowości węgla aktywnych nie są do końca wyjaśnione [7]. Struktura porowata tego typu materiałów jest dość skomplikowana: odznacza się przede wszystkim występowaniem nieregularnie ułożonych mikroporów, a także (w mniejszym stopniu) mezo- oraz makroporów.



Rys. 1. Struktura węgla aktywnych.

Łatwa dostępność węgla aktywnych wiąże się z nieskomplikowanym procesem produkcji wykorzystującym naturalne jak i syntetyczne materiały zawierające w swojej polimerycznej budowie atomy węgla. Najpopularniejszymi materiałami naturalnymi, z których otrzymuje się obecnie węgle aktywne są między innymi: torf, lignina, pestki owoców, skorupy orzechów, natomiast do materiałów syntetycznych wykorzystywanych w tym celu zalicza się polimery takie jak: polichlorek winylidenu czy alkohol polifurfurylowy. Proces wytwarzania węgla aktywnych składa się z dwóch etapów: karbonizacji oraz aktywacji mającej na celu rozwinąć strukturę porowatą węgla. Początkowo surowce poddawane są obróbce termicznej prowadzonej w wysokiej temperaturze bez dostępu powietrza w celu utworzenia karbonizatu. Z powodu słabo rozwiniętej struktury porowatej karbonizat poddawany jest dalszej obróbce – tzw. aktywacji, w wyniku której otrzymywany jest system mikroporów a także powierzchniowe grupy funkcyjne nadające produktowi pożądane właściwości sorpcyjne. Podczas syntezy węgla aktywnych bardzo ważny

jest etap aktywacji przeprowadzanej na drodze fizycznej lub chemicznej. Podczas aktywacji fizycznej rozwój struktury porowatej odbywa się dzięki zastosowaniu gazów utleniających takich jak para wodna czy dwutlenek węgla przy wysokiej temperaturze reakcji (800-1000°C). Zastosowanie aktywacji fizycznej umożliwi łatwą modyfikację struktury węgla aktywnych na przykład poprzez zmianę temperatury czy czasu pirolizy. Przeprowadzana w niższej temperaturze (600°C) aktywacja chemiczna wykorzystująca natomiast reagenty chemiczne (np. chlorek cynku, wodorotlenek potasu lub sodu) jest procesem bardziej wydajnym, lecz wymagającym usunięcia użytych do aktywacji substancji chemicznych poprzez ich wymycie. Obecnie w celu otrzymania węgla aktywnych o pożądanych właściwościach stosuje się często aktywację łączoną, wykorzystującą zarówno procesy fizyczne jak i chemiczne [8, 9]. Węgłe aktywne są powszechnie stosowanymi adsorbentami, jednak ich wykorzystanie jest ograniczone do adsorpcji z fazy gazowej lub adsorpcji niewielkich cząsteczek z fazy ciekłej, co spowodowane jest występowaniem w ich strukturze głównie mikroporów.



Rys. 2. Przykłady tlenowych grup funkcyjnych obecnych na powierzchni węgla aktywnego.

1.2 Molekularne sита węglowe

Pochodnymi tradycyjnych węgla aktywnych o bardziej jednorodnym rozkładzie porów są molekularne sита węglowe (CMS – Carbon Molecular Sieves). CMS to porowate materiały posiadające właściwości zatrzymywania w wewnętrznych obszarach swojej struktury adsorbowanych molekuł o odpowiednio dopasowanych rozmiarach [10]. Dzięki nim możliwy jest rozdział cząsteczek o różnej wielkości lub kształcie. Pierwsze syntezy CMS opracowano w latach 70 XX wieku [11]. Sorbenty tego typu otrzymuje się w wyniku kontrolowanej karbonizacji oraz aktywacji materiałów węglowych – głównie antracenu. CMS można także otrzymać poprzez naniesienie koksu lub polimeru termoosadzalnego do wnętrza porów węgla aktywnego lub innego skarbonizowanego materiału zmodyfikowanego wcześniej poprzez zmieszanie go ze smołą albo żywicą. Możliwe jest uzyskanie CMS także poprzez osadzanie metodą chemiczną par (CVD) różnych materiałów organicznych wewnątrz porów, co prowadzi do ich zmniejszenia. Powyższe metody prowadzą do otrzymania amorficznych materiałów charakteryzujących się wąską dystrybucją mikroporów o średnicy 0,3-1,2 nm i powierzchnią właściwą zawierającą się w granicach od 300 do 1500 m²/g. Molekuły mogą być rozdzielane dzięki różnicom w wielkości równowagowej adsorpcji, ale przede wszystkim poprzez różnicę w szybkościach dyfuzji cząste-

czek przez zwężenia porów (efekt kinetyczny). Takie sorbenty umożliwiają zastosowanie CMS w procesach rozdzielu opartych na mechanizmie kształtoselektywnym; wykorzystuje się je np. do adsorpcji etylenu [12]

1.3 Aktywowane włókna chemiczne

W 1957 roku Bacon z Union Carbide Parma Technical Center doniósł o wytworzeniu pierwszych włókien węglowych z nylonu; jednakże posiadały one słabe właściwości mechaniczne i niewielką ilość węgla [13]. W roku 1977 otrzymano wysokowytrzymałe włókna o dobrym przewodnictwie cieplnym. Pochodnymi tradycyjnych włókien węglowych są włókna aktywowane [11, 14]. Aktywowane włókna węglowe (ACF – Active Carbon Fibers) są otrzymanymi w wyniku karbonizacji i aktywacji włókien węglowych (naturalnych oraz sztucznych) lub pozostałości węglowych (np. paku naftowego) adsorbentami posiadającymi strukturę włóknistą. Materiały tego typu odznaczają się wąską i jednolitą dystrybucją mikroporów oraz dużą powierzchnią właściwą (700-2500 m²/g) dzięki czemu stosowane są często w roli adsorbentów. Dodatkowo, łatwość regeneracji adsorbentów ACF rozszerza jeszcze obszar ich potencjalnych zastosowań. Średnica pojedynczego ACF wynosząca około ~ 10µm wspomaga dodatkowo kinetykę prowadzenia procesów adsorpcji dzięki zminimalizowaniu oporów dyfuzyjnych i oporów przepływu. Oprócz dobrych właściwości sorpcyjnych ACF odznaczają się także dobrym przewodnictwem elektrycznym dzięki dość dużej grafityzacji (większej niż w przypadku węgla aktywnych). ACF zostały wykorzystane między innymi do usuwania lotnych związków organicznych [15], a dzięki swej wysokiej rozciągliwości z jednoczesnym zachowaniem wytrzymałości mechanicznej ACF są także materiałami, z których wykonuje się tkaniny wykazujące dobre właściwości sorpcyjne w stosunku do wielu jonów metali (np. kadmu, niklu, ołowiu) [16].

1.4 Nanorurki węglowe

Po odkryciu w 1985 roku przez Kroto [17] nowych, alotropowych odmian węgla – fullerenów stopniowo zainteresowanie węglami aktywnymi zaczęło spadać na rzecz nowszych materiałów węglowych, między innymi nanorurek. Odkryte w 1991 roku przez Iijimę [18] nanorurki węglowe to nowoczesne materiały stosowane często także jako selektywne sorbenty. Pod względem budowy nanorurki to walcowate struktury zbudowane z warstw grafenowych. Można wyróżnić nanorurki jednowarstwowe (SWNT – Single-Wall Nanotubes) – posiadające średnicę zawierającą się w granicach od 1,2 do 2 nm oraz nanorurki wielowarstwowe (MWNT – Multi-Wall Nanotubes) o średnicy do 25 nm, których właściwości zależą od ilości warstw grafenowych [19]. Powierzchnie właściwe nanorurek mogą osiągać nawet 1600 m²/g [20], przeważnie jednak wartości te nie przekraczają kilkuset m²/g [21]. Dzięki małym średnicom nanorurek możliwe jest także wciąganie przez nie cieczy do ich wnętrza dzięki siłom kapilarnym [22]. Nanorurki są efektywnymi sorbentami dla cząsteczek benzenu, metanolu [23] oraz gazów takich jak CO [24] oraz CO₂ [25].

2. Otrzymywanie mezoporowatych materiałów węglowych

Początek lat dziewięćdziesiątych XX wieku był czasem rozwoju uporządkowanych sorbentów krzemionkowych [26], na bazie których powstały pierwsze mezoporowate uporządkowane materiały węglowe. Uporządkowane mezoporowate materiały węglowe dzięki obecności mezoporów i wysokiemu stopniowi hydrofobizacji powierzchni mogą być stosowane w adsorpcji makrocząsteczek, w tym biomolekuł [64-71] co jest nie możliwe w przypadku węgla aktywnych posiadających głównie mikropory. Uporządkowane materiały węglowe stanowią także dosko-

nałe nośniki dla nanocząstek metali katalizujących wiele reakcji i przemian chemicznych [72-78]. Oprócz tego, mezoporowate materiały węglowe, wyróżniające się dobrym przewodnictwem elektrycznym, stanowią materiał do wytwarzania baterii jonowo-litowych, a także przewodników, nadprzewodników oraz elementów kondensatorów. Dokładniejszy opis zastosowań mezoporowatych materiałów węglowych znaleźć można w wielu pracach przeglądowych [27, 28].

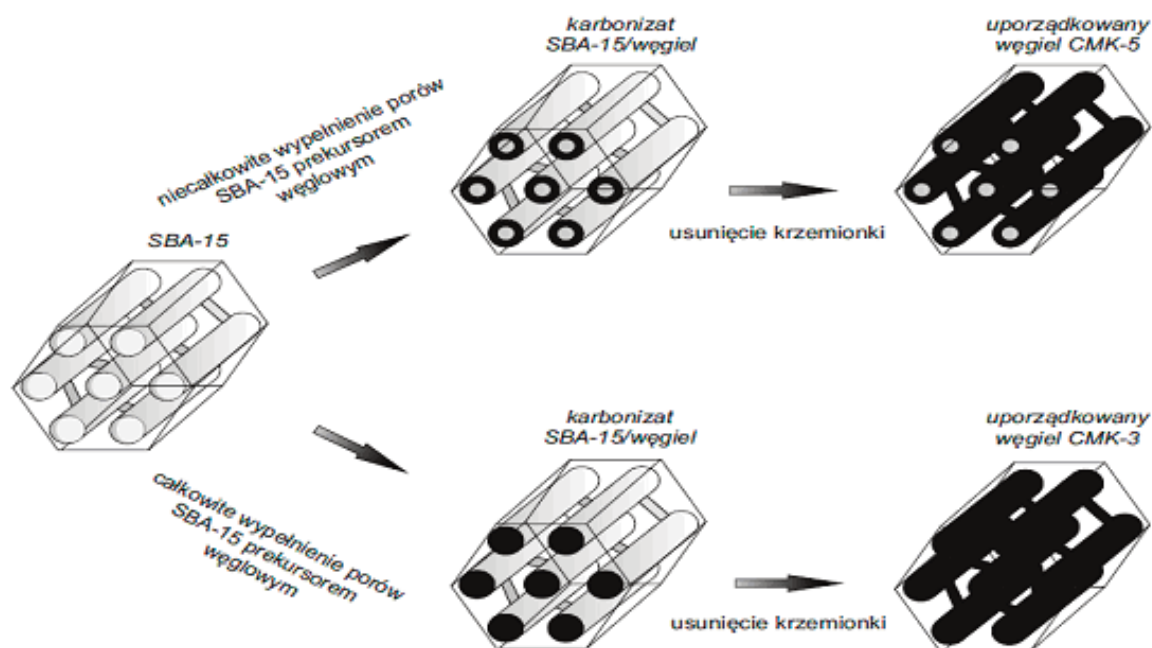
2.1 Otrzymywanie uporządkowanych mezoporowatych materiałów węglowych z wykorzystaniem „twardych” matryc krzemionkowych

Synteza uporządkowanych mezoporowatych materiałów węglowych (OMC – Ordered Mesoporous Carbon) z wykorzystaniem stałej („twardej”) matrycy krzemionkowej jest metodą opierającą się na odwzorowaniu struktury uporządkowanej mezoporowatej krzemionki (OMS – Ordered Mesoporous Silica). W efekcie otrzymany zostaje porowaty materiał węglowy, w którym pory powstają w wyniku wytrawienia ścianek krzemionkowego templat (matrycy), a węglowy szkielet w postaci prętów lub rurek jest skutkiem wypełnienia porów matrycy prekursorem węglowym będącym źródłem węgla. Finalnie, powstaje więc odwrotna replika pierwotnego materiału bazowego. Metoda ta, zapewniająca wśród wszystkich metod tworzenia regularnej i uporządkowanej nanostruktury węglowej najwyższy stopień uporządkowania, składa się z kilku niezbędnych etapów:

1. Otrzymanie uporządkowanej mezoporowatej krzemionki o połączonym systemie porów.
2. Impregnacja (wysycenie) porów OMS prekursorem węglowym.
3. Karbonizacja prekursora węglowego, w wyniku której otrzymywana zostaje sztywna struktura węglowa.
4. Usunięcie matrycy krzemionkowej przy użyciu wodno-etanolowego roztworu zasady sodowej lub kwasu fluorowodorowego.

Otrzymanie pierwszych uporządkowanych materiałów krzemionkowych na początku lat pięćdziesiątych ubiegłego stulecia zapoczątkowało dynamiczny rozwój badań nad materiałami nanoporowatymi, co zaowocowało także zsyntezowaniem pierwszych uporządkowanych materiałów węglowych posiadających budowę odpowiadającą strukturze bazowej krzemionki. W 1999 roku dwie niezależne grupy badawcze zaprezentowały po raz pierwszy materiały tego typu. Grupa Ryoo [29] otrzymała OMC wykorzystując znaną już wcześniej uporządkowaną krzemionkę MCM-48 o strukturze regularnej (symetria: $Ia3d$) zawierającą połączone mezoporowate o bardzo wąskiej funkcji rozkładu objętości. Jako źródła węgla w reakcji syntezy OMC użyto sacharozy (wprowadzonej w postaci wodnego roztworu zawierającego również kwas siarkowy (VI) będący katalizatorem reakcji polimeryzacji cukru), którą impregnowano porowatą krzemionkę. Tak przygotowaną mieszaniną nasączono próbkę mezoporowatej krzemionki, a następnie suszono (początkowo w temperaturze 100°C a następnie zwiększono temperaturę do 160°C). Impregnację powtórzono wykorzystując ponownie roztwór sacharozy z dodatkiem katalizatora. Aby niemal całkowicie zwęglić cukier wypełniający mezopory krzemionki przeprowadzono karbonizację w wysokiej temperaturze w atmosferze gazu obojętnego uniemożliwiającego utlenienie próbki. Końcowo, zbędny już szkielet matrycy krzemionkowej usunięto z karbonizatu przy użyciu wodno-etanolowego roztworu zasady sodowej lub kwasu fluorowodorowego. Tak otrzymany materiał nazwano CMK-1 (Carbon Mesostructured by KAIST); analiza XRD wykazała zachowanie struktury krzemionkowej bazy, lecz odmienną symetrię ($I4_1/a$) co spowodowane było połączeniem się dwóch węglowych sieci następującym po etapie usunięcia krzemionki, czego skutkiem jest także powiększenie porów (średnica porów węgla CMK-1 osiągnęła około 3 nm, przy czym grubość ścianki krzemionkowego templat wyniosła około 1,3 nm). Nowo otrzymany materiał cechował się wyjątkowo dużą powierzchnią właściwą wynoszącą około $1400\text{ m}^2/\text{g}$ [29].

Równocześnie grupa badawcza Lee [30] otrzymała OMC wykorzystując stałą matrycę glinokrzemionkową oraz żywicę fenolową (polimer fenolowo-formaldehdowy), jako prekursor węglowy. W wyniku wprowadzenia do systemu porów krzemionki atomów glinu otrzymano kwasowe centra, których zadaniem było ułatwienie procesu polimeryzacji prekursora. Fenol oraz formaldehyd wprowadzono do glinokrzemionki w warunkach obniżonego ciśnienia a uzyskany w ten sposób kompozyt następnie karbonizowano w atmosferze obojętnego gazu, by końcowo usunąć krzemionkę przy zastosowaniu kwasu fluorowodorowego. Parametry otrzymanego materiału węglowego (nazwanego SNU-1) były następujące: materiał posiadał dużą powierzchnię właściwą ($1260 \text{ m}^2/\text{g}$) oraz wąski rozkład średnicy porów (około 2 nm). Na bazie najczęściej stosowanej do otrzymywania OMC krzemionki tj. SBA-15 otrzymano najpopularniejszy mezoporowaty uporządkowany węgiel CMK-3 będący dokładnie odwrotną repliką SBA-15. Materiał SBA-15 zbudowany jest z heksagonalnie ułożonych, jednorodnych, cylindrycznych mezoporów połączonych siecią mniejszych niejednorodnych mikroporów [31]. Synteza węgla typu CMK-3 (Rys. 3.) jest analogiczna do syntezy materiału CMK-1, różnicę stanowi tylko rodzaj krzemionkowej bazy. W efekcie, na otrzymany materiał węglowy składają się heksagonalnie ułożone pręty węglowe połączone wzajemnie mniejszymi prętami ułożonymi w sposób nieuporządkowany [32].



Rys. 3. Schemat otrzymywania rurkowego materiału węglowego CMK-5 oraz prętowego materiału węglowego CMK-3.

Ciekawym przykładem uporządkowanego materiału węglowego jest materiał typu CMK-5, który podobnie jak węgiel typu CMK-3 otrzymany został na bazie heksagonalnej krzemionki SBA-15. To, co wyróżnia materiał CMK-5 to budowa rurkowa powstała przez niecałkowite wypełnienie porów krzemionki prekursorem węglowym, czego konsekwencją jest wyścielenie ich tylko węglowym filmem, którego grubość można w łatwy sposób kontrolować. Dzięki temu powierzchnia właściwa węgla typu CMK-5 może zawierać się w szerokich granicach ($1550\text{-}2200 \text{ m}^2/\text{g}$) [33] - rys. 3).

Wpływ na strukturę i właściwości otrzymanego na drodze twardego odwzorowania OMC ma zarówno krzemionkowa baza jak i dobór źródła węgla. Impregnacja matrycy krzemionkowej od-

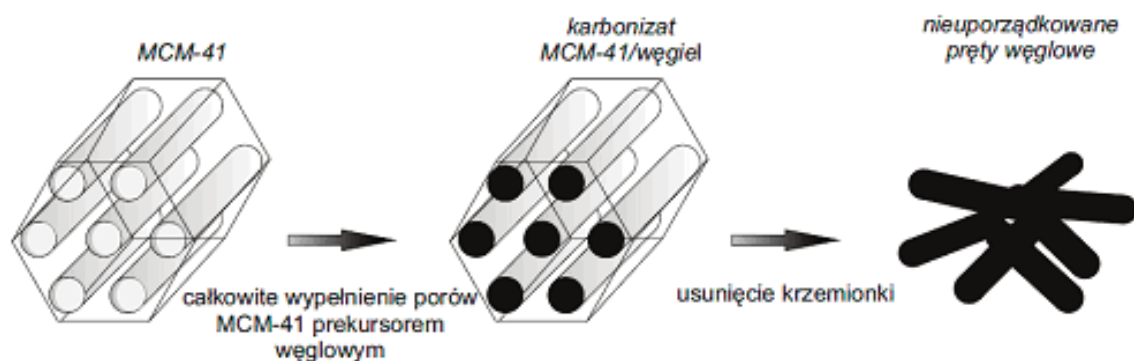
bywa się z wykorzystaniem prekursorów węglowych o różnym charakterze z fazy ciekłej. Niewątpliwie najczęściej stosowanym prekursorem jest tania i ogólnodostępna sacharoza, ale oprócz niej w użyciu są także inne substancje: np. proste cząsteczki (glukoza, alkohol furfurylowy), węglowodory aromatyczne (antracen, smoła węglowa, naftalen), polimery (żywice fenolowe, alkohol polifurfurylowy, polichlorek winylu) czy gazy (propylen, acetylen, etylen). Wybrany prekursor węglowy ma wpływ na otrzymaną wielkość powierzchni właściwej, objętość porów oraz wytrzymałość uzyskanego węgla, co jest istotne dla konkretnego przeznaczenia materiału węglowego [28]. W Tabeli 1 umieszczone zostały przykłady uporządkowanych mezoporowatych węgli wraz z ich krzemionkowymi bazami, typem budowy oraz strukturą.

Jednak nie każda uporządkowana mezoporowata krzemionka może być użyta jako templat w procesie otrzymywania uporządkowanego mezoporowatego węgla. Do tego celu nieodpowiednie są krzemionki nie zawierające połączeń między mezoporami. W tym miejscu warto podać przykład krzemionki MCM-41 o heksagonalnej symetrii, która zawiera podobnie jak SBA-15 system równoległe ułożonych porów, z tym że pory te nie są wzajemnie połączone mniejszymi mikroporami (jak w przypadku krzemionki SBA-15) co uniemożliwia uzyskanie powiązanej porowatej sieci.

Tabela 1. Przegląd materiałów typu CMK-n.

OMC	Struktura OMS	Budowa	Struktura OMC
CMK-1	MCM-48 $Ia3d$	prętowa	$I41/a$
CMK-2	SBA-1 $Pm3n$	prętowa	$Pm3n$
CMK-3	SBA-15 $P6mm$	prętowa	$P6mm$
CMK-4	MCM-48 $Ia3d$	prętowa	$Ia3d$
CMK-5	SBA-15 $P6mm$	rurkowa	$P6mm$
CMK-6	SBA-16 $Im3m$	prętowa	$Im3m$
CMK-7	SBA-16 $Im3m$	rurkowa	$Im3m$
CMK-8	KIT-6 $Ia3d$	prętowa	$Ia3d$
CMK-9	KIT-6 $Ia3d$	rurkowa	$Ia3d$

W konsekwencji niemożliwe staje się stworzenie uporządkowanej struktury węglowej co zostało schematycznie przedstawione na rysunku nr 4 [34].

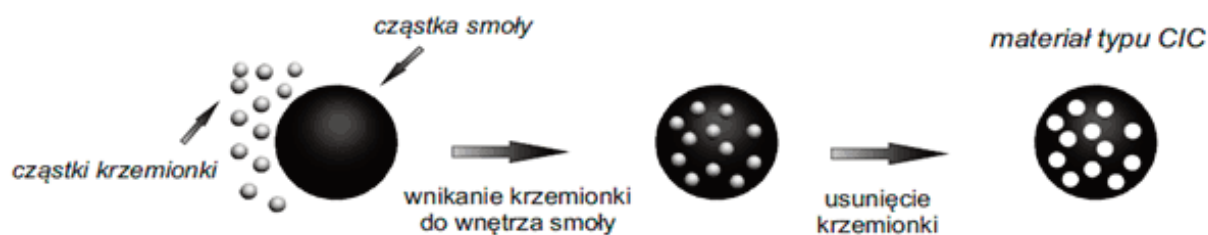


Rys. 4. Schemat otrzymywania nieuporządkowanego węgla na bazie krzemionki MCM-41.

2.2 Otrzymywanie jednorodnych mezoporowatych węgli z wykorzystaniem roztworów koloidalnej krzemionki

Metoda wykorzystująca stałe matryce krzemionkowe nie jest pozbawiona pewnych niedogodności – węgle otrzymane tą drogą cechują najczęściej dość małe mezopory (średnio od 2 do 6 nm), co jest konsekwencją występowania cienkich ścianek krzemionkowych w materiałach typu OMS. W celu uzyskania materiałów węglowych zawierających pory o znacznie większej średnicy optymalną metodą otrzymywania jest synteza z wykorzystaniem ogólnodostępnych roztworów koloidalnych krzemionek o różnych wymiarach cząstek. W metodach tych matrycę stanowi polikrystaliczny agregat otrzymywany z koloidalnego roztworu monodispersyjnej krzemionki, który następnie jest impregnowany roztworem prekursora węglowego lub jest penetrowany przez ten prekursor w przestrzeniach pomiędzy cząstkami krzemionki.

Pierwsze prace, w których opisane zostały materiały OMC otrzymane tą metodą ukazały się w 1999 roku. Pionierską syntezę wykorzystującą komercyjną krzemionkę typu Ludox przedstawił Han i wsp., w której to do syntezy jednorodnego materiału węglowego użyte zostały dwa wodne roztwory krzemionek zawierające odpowiednio cząstki o średnicach 12 nm oraz 8 nm. W celu stabilizacji cząstek krzemionkowych do roztworów dodano kationowego surfaktantu – bromku cetylotrimetyloamoniowego (CTAB). Po pewnym czasie do powyższej mieszaniny dodano prekursora węglowego w postaci żelu zawierającego rezorcynę oraz formaldehyd. Aby uzyskać sztywny kompozyt węglowo-krzemionkowy materiał poddano karbonizacji. Ostatecznie niepotrzebne już cząstki krzemionki usunięto przez wmywanie kwasem fluorowodorowym. Analiza struktury otrzymanych węgli wykazała obecność porów o rozmiarach odpowiadających rozmiarom cząstek w użytych roztworach krzemionek (12 nm oraz 8 nm) [35]. Roztwory koloidalnych krzemionek zostały również użyte w celu otrzymania tak zwanych koloidalnie odwzorowanych węgli (CIC – Colloidal Imprinted Carbon) opisanych przez Jarońca i wsp. [36]. Według opisu jako źródła węgla użyto miękkiej ciekłokrystalicznej smoły, penetrowanej przez cząstki krzemionki o znacznie mniejszym rozmiarze. Po dokładnym wymieszaniu prekursora węglowego ze swoistą bazą krzemionkową oraz po podniesieniu temperatury do nieznacznie wyższej od wartości, w której smoła mięknie możliwe stało się wnikanie do wnętrza cząstek smoły mniejszych cząstek krzemionki, w wyniku czego powstał kompozyt: prekursor-baza. Kompozyt poddano karbonizacji w wysokiej temperaturze w obecności azotu oraz wycięciu cząstek koloidalnej krzemionki przy zastosowaniu roztworu NaOH. Otrzymany materiał porowaty charakteryzował się wąskim rozkładem średnicy porów, których rozmiar korespondował z rozmiarami cząstek użytej koloidalnej krzemionki (około 24 nm). Dość mała powierzchnia właściwa otrzymanego materiału (420 m²/g) jest skutkiem małej liczby mikroporów w strukturze (Rys. 5).

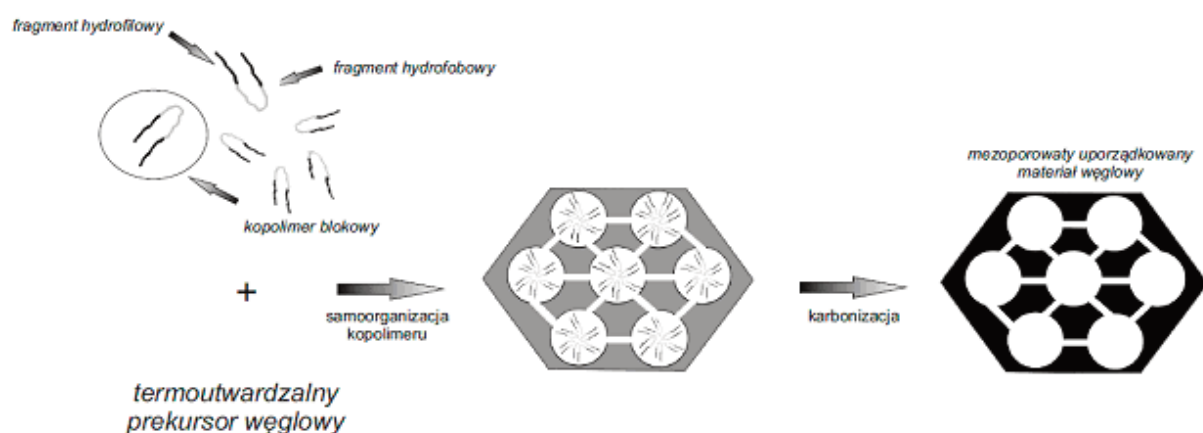


Rys. 5. Schemat otrzymywania mezoporowatych materiałów węglowych typu CIC.

W 2009 roku ukazała się interesująca praca Chomy i wsp., w której do uzyskania mezoporowatego materiału węglowego metodą koloidalnego odwzorowania użyto prekursora węglowego w postaci kopolimeru chlorku winylidenu oraz chlorku winylu znanego pod nazwą handlową – Saran, bazą natomiast był wodny roztwór krzemionki koloidalnej Ludox. Sposób syntezy mezoporowatego węgla był analogiczny do zaproponowanego przez Jarońca i wsp., natomiast to, co odróżnia otrzymane węgle to struktura końcowego materiału węglowego – w przypadku użycia kopolimeru jako prekursora otrzymana zostaje mikro-mezoporowata struktura (tak jak w poprzednim przypadku mezopory powstały poprzez usunięcie roztworem zasady sodowej koloidalnej krzemionki, natomiast mikroporowatość uzyskana została w wyniku rozkładu prekursora węglowego w wysokiej temperaturze procesu karbonizacji) [37]. Jang i Lim [38] wykorzystali wodne roztwory koloidalnej krzemionki do otrzymania materiałów węglowych w postaci mezoporowatych pianek oraz nanokapsulek. Pierwszym etapem syntezy tego typu ciekawych materiałów jest hydrofobizacja hydrofilowej powierzchni krzemionki poprzez użycie winylodimetylochlorosilanu. Następnie do tak zmodyfikowanego materiału dodano surfaktantu mającego pełnić rolę stabilizatora. Kolejnym krokiem była adsorpcja diwinylobenzenu na zmodyfikowanej powierzchni cząstek koloidalnej krzemionki, a w wyniku jego polimeryzacji uzyskany polidwinylobenzen szczelnie otoczył krzemionkę. Po karbonizacji i usunięciu krzemionki otrzymana została mezoporowata węglowa pianka. Natomiast, aby uzyskać nanokapsułki na etapie polimeryzacji diwinylobenzenu dodano metakrylanu metylu, którego zadaniem było zapobieganie sieciowaniu sąsiednich warstw powstającego polidwinylobenzenu. Było to możliwe, ponieważ monomery diwinylobenzenu oraz metakrylanu metylu ulegały wzajemnej, spontanicznej polimeryzacji. Powstały kompozyt krzemionka-polidwinylobenzen/polimetakrylan metylu poddano karbonizacji, podczas której polimetakrylan metylu uległ temperaturowej degradacji. Końcowy produkt otrzymany został po wymyciu koloidalnej krzemionki w wyniku rozpuszczenia jej przez roztwór zasady sodowej. Otrzymane produkty charakteryzowały się średnicą porów wynoszącą w przybliżeniu 22 nm oraz węglowymi ściankami o grubości około 4 nm [38].

2.3 Synteza uporządkowanych mezoporowatych węgli z wykorzystaniem „miękkich” matryc

Mezoporowate uporządkowane węgle można otrzymać także na drodze tzw. miękkiego odwzorowania, wykorzystującej jako matryce surfaktanty lub kopolimery blokowe.



Rys. 6. Schemat otrzymywania mezoporowatych materiałów węglowych z wykorzystaniem metody „miękkiego” odwzorowania.

Metoda ta opiera się na zjawisku samoorganizacji tych substancji w danym środowisku w wyniku czego otrzymane zostają micelle. Dzięki oddziaływaniom natury hydrofobowej możliwe jest uzyskanie kompozytu, który poddawany jest następnie karbonizacji. Prekursorami węglowymi w przypadku syntezy mezoporowatych węgli na drodze „miękkiego” odwzorowania są termoutwardzalne polimery (najczęściej żywice fenolowe), które pod wpływem wysokiej temperatury występującej podczas karbonizacji tworzą mocny szkielet węglowy. Struktura porowata natomiast jest otrzymywana w wyniku degradacji niestabilnych termicznie kopolimerów lub surfaktantów. Liang i jego grupa badawcza z powodzeniem zsyntezowali pierwszy uporządkowany mezoporowaty węgiel na drodze „miękkiego” odwzorowania. W reakcji zamiast surfaktantu użyto kopolimeru blokowego Pluronic 123 jako templaty oraz mieszaniny floroglucyny i formaldehydu jako polimeryzującego w wysokiej temperaturze węglowego prekursora. Reagenty w środowisku kwaśnym ulegały polimeryzacji, co skutkowało otrzymaniem żywicy fenolowej. Powstały kompozyt poddano karbonizacji, której skutkiem był rozpad nietrwałych miceli, dzięki czemu uzyskano uporządkowaną mezoporowatą strukturę [39].

3. Utlenienie mezoporowatych materiałów węglowych

Mezoporowate materiały węglowe posiadają szerokie zastosowanie (adsorpcja, kataliza), lecz ze względu na dość ubogą chemię powierzchni ze znacznie ograniczoną ilością grup funkcyjnych wymagają często wstępnej modyfikacji. Utlenianie mezoporowatych materiałów węglowych prowadzi do uzyskania powierzchniowych grup funkcyjnych zawierających tlen (przede wszystkim grup karboksylowych oraz hydroksylowych, ale także laktonowych, karbonylowych czy eterowych). Jest to najczęściej pierwszy etap dalszej modyfikacji mającej na celu wprowadzenie innych, finalnych grup funkcyjnych. Ogólnie procesy utlenienia możemy podzielić ze względu na sposób prowadzenia reakcji na: suchą, moką, elektrochemiczną oraz przy użyciu plazmy. Suche utlenienie polega na ogrzewaniu próbki w obecności katalizatora oraz utleniających gazów takich jak: tlen, ozon, dwutlenek węgla. Utlenianie mokre wykorzystuje głównie kwasy (azotowy, siarkowy, fosforowy) wśród których najczęściej używanym reagentem utleniającym jest kwas azotowy – zarówno stężony jak i rozcieńczony. Utlenianie za pomocą tego odczynnika jest efektywne a sam proces może być łatwo kontrolowany na zasadzie odpowiedniego doboru stężenia kwasu oraz temperatury oksydacji. Typowy proces utlenienia z wykorzystaniem kwasu azotowego przedstawił w swojej pracy Calvillo i wsp., w której to zmodyfikowane mezoporowate węgle były nośnikami katalizatorów platynowych. Do utlenienia próbki węglowej wykorzystano zarówno stężony jak i rozcieńczony kwas azotowy (V). Próbki refluxowano w roztworach kwasu o różnych stężeniach [40]. Pradhan i wsp. natomiast, w celu utlenienia węglowy materiał ogrzewali początkowo w kwasie azotowym (V) przez 24 godziny, a następnie przez kolejnych kilka godzin w wodzie [41]. Inną procedurę oksydacji zaproponował Bazula i wsp. – umieszczone w kolbach wypełnionych kwasem azotowym próbki węgla mezoporowatego refluxowano w różnych zakresach czasu oraz różnych temperaturach [42]. Mniej pracochłonny sposób modyfikacji przedstawia praca Juna i wsp. – zastosowano w niej krótkie ogrzewanie w wysokiej temperaturze węgla CMK-3 oraz CMK-5 w stężonym roztworze kwasu azotowego (V) [43]. Szerszym źródłem informacji na temat oksydacji przy użyciu kwasu azotowego, a także jej wpływu na strukturę uporządkowanych materiałów węglowych (CMK-3, CMK-5, CMK-8) jest praca Nitza [44].

Wadami związanymi z utlenianiem prowadzonym przy użyciu kwasu azotowego (V) są: zmniejszenie powierzchni właściwej, degradacja uporządkowanej struktury mezoporów, generacja toksycznych tlenków azotu. Za mniej „ingerujący” reagent uważa się nadsiarczan amonu

(APS), który nie zaburza uporządkowania struktury. Wu i wsp. ogrzewali materiał węglowy w różnych temperaturach oraz w różnych zakresach czasu stosując nadsiarcezan amonu rozpuszczony w kwasie siarkowym [45]. Podobne procedury wykorzystali Sawant i wsp., który w temperaturze pokojowej mieszał taki sam roztwór APS z mezoporowatym węglem przez kilka godzin [46] oraz grupa badawcza Vinu, która badała proces utlenienia przy pomocy APS w różnych temperaturach oraz czasach [47]. Rzadko używanym utleniaczem w przypadku mezoporowatych uporządkowanych materiałów węglowych jest 30% roztwór nadtlenu wodoru. Powodem tego jest zbyt wysoka ingerencja w węglową strukturę, która powoduje degradację materiału [48].

4. Zastosowanie mezoporowatych materiałów węglowych w procesach adsorpcji

Materiały porowate dzięki swej charakterystycznej budowie umożliwiają wykorzystanie w wielu dziedzinach przemysłu i ochrony środowiska. Szczególnie istotne jest zastosowanie tego typu substancji w procesach adsorpcji. Mezoporowate materiały węglowe dzięki swojej hydrofobowej powierzchni wyjątkowo dobrze sprawdzają się jako sorbenty dla dużych organicznych cząsteczek, lecz także, głównie za zasługą modyfikacji powierzchni, mogą być używane jako adsorbenty sorbatów o innym charakterze, na przykład jonów metali ciężkich.

4.1 Adsorpcja metali ciężkich

Wysocetoksyczne jony rtęci stanowią poważne zagrożenie dla zdrowia i życia organizmów żywych, dlatego tak istotne jest ich jak najefektywniejsze usuwanie ze środowiska. Mezoporowate materiały węglowe znalazły zastosowanie i w tej dziedzinie. Strategię sorpcji jonów rtęci wykorzystującą mezoporowaty węgiel zaproponował Shin, w której to do syntezy węglowego sorbentu użyto typowej „twardej” matrycy krzemionkowej – SBA-15, natomiast prekursorem węglowym był stabilny termicznie tiofeno-2-metanol. Przed wysyceniem porów mezoporowata krzemionka poddana została reakcji z chlorkiem glinu oraz utlenieniu w celu nadania powierzchni odpowiedniej kwasowości. Następnym etapem była impregnacja porów źródłem węgla, ogrzewanie oraz karbonizacja powstałej mikstury. Otrzymany ciemnobrazowy proszek (kompozyt węglowo-krzemionkowy) poddano działaniu kwasu fluorowodorowego w celu usunięcia nieorganicznego templat. W efekcie, końcowy materiał posiadał dużą powierzchnię właściwą, zawierał mezopory o średnicy wynoszącej około 3,5 nm, a zawartość siarki w tak zsyntezowanym sorbencie wyniosła 4%. Zbadana została również stabilność otrzymanego materiału w szerokim zakresie pH (1-13) dając doskonałe wyniki (nie byłoby to możliwe w przypadku mezoporowatych krzemionek, których rozkład obserwowany jest przy pH około 10). Uzyskany sorbent wykazywał również bardzo dobre właściwości sorpcyjne dla jonów rtęci [49]. Jony rtęci z powodzeniem były usuwane z roztworów wodnych także przy użyciu uporządkowanego mezoporowatego węgla z powierzchnią modyfikowaną surfaktantem. W pracy [50] użyto kationowego surfaktantu SDS, którego zadaniem było wyścielenie porów węgla. Wysokie wartości adsorpcji jonów rtęci dla tych materiałów spowodowane były najprawdopodobniej elektrostatycznym oddziaływaniem ujemnie naładowanej głowy surfaktantu z kationami metalu. Odnotowano sukcesywną sorpcję jonów w pH poniżej 6. Także Zhu i wsp. uznali mezoporowaty materiał węglowy za godny uwagi adsorbent dla jonów rtęci. W celu adsorpcji jonów metalu początkowo węgiel poddano utlenieniu przy użyciu kwasu azotowego (V) w wyniku czego uzyskano na powierzchni grupy karboksylowe. Następnie utleniony materiał aktywowano w reakcji z chlorkiem tionylu – uzyskana wówczas grupa

chlorku kwasowego stanowiła miejsce przyłączenia dla cząsteczek etylenodiaminy. W efekcie uzyskany adsorbent zawierał grupy aminowe koordynujące jony rtęci [51]. W 2011 roku ukazała się praca Zolfaghaj i wsp., w której opublikowano wyniki dla procesu adsorpcji jonów rtęci oraz ołowiu z roztworów wodnych. Jako sorbentu użyto zmodyfikowanego tlenkiem cynku utlenionego węgla CMK-3. Mezoporowaty sorbent w krótkim czasie był w stanie usunąć 99% jonów rtęci z roztworu wodnego [52].

Mezoporowate materiały węglowe stosowane mogą być również jako adsorbenty dla jonów kadmu. Badania Yazdankhah i wsp. wykazały, iż sorpcję jonów kadmu znacznie poprawiała modyfikacja powierzchni mezoporowatych węgli przy pomocy reakcji z surfaktantami (użyto: kationowego surfaktantu – chlorku cetylopirydyny, niejonowego – Tritonu-X oraz anionowego – laurylosiarczanu sodu). W optymalnych warunkach możliwe było usunięcie z roztworu nawet 94,5% jonów kadmu (węgiel modyfikowany chlorkiem cetylopirydyny). Nieco gorsze właściwości sorpcyjne wykazywał węgiel modyfikowany surfaktantem niejonowym – usunął 88,4% jonów kadmu oraz surfaktant kationowy (84%). Należy także dodać, iż najmniej efektywnym sorbentem wobec jonów kadmu był niemodyfikowany węgiel mezoporowaty, który był w stanie usunąć 68% jonów metalu z roztworu [53].

Także jony arsenu mogą być sukcesywnie adsorbowane przez mezoporowate węglowe sorbenty. Jednym ze sposobów usuwania jonów arsenu(III) jest metoda zaproponowana przez Gu wykorzystująca fakt silnego oddziaływania pomiędzy żelazem a jonami arsenu, dzięki któremu sorpcja zachodzi z wysoką wydajnością. W tym celu mezoporowaty węgiel, otrzymany na matrycy krzemionkowej MCM-48 impregnowano żelazem. Sorbent charakteryzował się wysoką pojemnością sorpcyjną dla jonów kadmu wynoszącą 5,96 mg/g [54, 55]. Li i współp. Efektywnie usuwali jony arsenu na mezoporowatym węglowym adsorbencie impregnowanym cząstkami tlenku żelaza [56].

Ukazały się także prace poświęcone adsorpcji uranu (VI) na uporządkowanych adsorbentach węglowych. Praca Wang i wsp. porównuje efektywność procesu adsorpcji przeprowadzonego na surowym materiale CMK-3 oraz na materiale CMK-3 poddanym wcześniejszemu utlenieniu. W pracy przedstawione zostały zależności wydajności procesu usuwania uranu od wartości pH, stężenia metalu oraz czasu [57]. Pojemność sorpcyjna materiału CMK-5 (czystego oraz modyfikowanego) dla uranu została zbadana również przez Tiana i wsp. [58]

W 2009 roku ukazała się praca poświęcona adsorpcji jonów ołowiu przez utleniony mezoporowaty węgiel. Przedstawione wyniki mogą świadczyć o potencjalnym wykorzystaniu tego typu materiałów w procesach oczyszczania roztworów wodnych z jonów ołowiu [59].

4.2 Adsorpcja barwników

Mezoporowate materiały węglowe bez konieczności modyfikacji spełniają się najlepiej w roli sorbentów dla cząsteczek organicznych, na przykład barwników chemicznych obecnych powszechnie w ściekach przemysłowych. Jednym z takich barwników jest rozpuszczalny w wodzie oranż G. Barwnik ten posiada działanie toksyczne na organizmy żywe, dlatego ważne jest sukcesywne usuwanie tego związku ze ścieków poprodukcyjnych. Kaveh i wsp. adsorbowali ten barwnik na surowym węglu CMK-3. Stwierdzono iż równowaga procesu sorpcji osiągnięta została już po 60 minutach, a maksymalna pojemność sorpcyjna wyniosła 189 mg/g [60].

Możliwe jest także zastosowanie OMC do usuwania szeroko stosowanej w przemyśle tekstylnym zieleni malachitowej. Związek ten działa toksycznie na tkanki ssaków a jego kumulacja w organizmie przyczynia się do rozwoju raka nerek. Anbia i wsp. w celu usunięcia cząsteczek tego barwnika z roztworu wodnego użył węgla CMK-1 jako sorbentu. Warunki najefektywniejszej sorpcji dla zieleni malachitowej były następujące: pH zawierające się w granicach 7-9, w takich warunkach uzyskano sorpcję wynoszącą 476 mg/g węgla [61]. Yuan i wsp. z powo-

dzeniem sorbowali błękit metylenowy na sorbencie węglowym otrzymanym na bazie krzemionki SBA-15. Pojemność sorpcyjna węgla CMK-3 dla tego barwnika wynosiła 287 mg/g [62]. Praca autorstwa Hao i wsp. porównywała właściwości adsorpcyjne dwóch mezoporowatych materiałów: prętowego CMK-3 oraz rurkowego CMK-5 dla kilku barwników. Dla każdego z węgli badano potencjalną moc usuwania dla kilku powszechnie stosowanych barwników. Materiał CMK-5 posiadający unikalnie dużą powierzchnię właściwą, którą zawdzięcza rurkowej budowie okazał się znacznie skuteczniejszy w usuwaniu dużych cząsteczek barwników (pojemność sorpcyjna tego OMC zawierała się w granicach 700-1400 mg/g). Otrzymane wyniki były znacznie lepsze niż dla powszechnie dostępnych i przebadanych wcześniej adsorbentów. Zbadano również możliwość odzysku sorbentu usuwając z jego porowatej struktury cząsteczki barwnika poprzez ekstrakcję w etanolu (odzyskano 51% barwnika) lub wygrzewanie w 600°C (odzyskano 77% barwnika). Analizując otrzymane wyniki można stwierdzić, iż węgiel CMK-5 może znaleźć zastosowanie jako efektywny sorbent dla barwników nawet przy ich dużych stężeniach w roztworach wodnych [63].

4.3 Adsorpcja biomolekuł

Obecnie, największe zainteresowanie budzi potencjalne wykorzystanie mezoporowatych materiałów węglowych jako sorbentów dla biomolekuł [64-71]. Mezoporowate materiały węglowe dzięki dość dużemu rozmiarowi porów, który można dodatkowo w łatwy sposób „zaprojektować” są odpowiednie dla wiązania dużych, organicznych cząsteczek, w tym cząsteczek biologicznie czynnych. Dzięki temu możliwe jest zastosowanie tych materiałów w biotechnologii, technologii medycznej, technologii żywienia, katalizie enzymatycznej, budowie biosensorów czy przemyśle farmaceutycznym. Ważne jest, aby wybrany sorbent odznaczał się strukturą zawierającą odpowiednio dobrane rozmiary pory, posiadał odpowiednie grupy funkcyjne oraz pożądany stopień hydrofobizacji. Jeżeli rozmiar porów użytego sorbentu będzie mniejszy od rozmiarów średnicy biomolekuły wówczas oddziaływanie adsorbat-adsorbent wystąpi na zewnętrznej powierzchni sorbentu, będzie więc słabe i niestabilne. W przypadku gdy średni rozmiar porów jest większy od rozmiaru adsorbowanej cząsteczki zachodzi możliwość penetracji kanałów mezoporów co zaowocuje trwalszym wiązaniem molekuly. Także natura oddziaływania pomiędzy porowatym adsorbentem a substancją adsorbowaną odgrywa ważną rolę: jeżeli następuje sorpcja fizyczna sorbatu (na zasadzie występowania wiązania wodorowego, oddziaływań hydrofobowych lub elektrostatycznych) skutkuje to najczęściej nietrwałym połączeniem, natomiast wystąpienie wiązań kowalencyjnych sprzyja trwałości procesu sorpcji. Sorbenty węglowe dzięki swej hydrofobowej naturze oraz braku ładunku powierzchniowego są lepszymi sorbentami np. dla enzymów niż mezoporowate krzemionki, których silanolowa grupa może oddziaływać w sposób elektrostatyczny z resztami aminokwasów [64].

Lizozym jest jednym z enzymów, który był sorbowany na węglach CMK-3 oraz CMK-1. Miyahara i wsp. badali adsorpcję tego niewielkiego globularnego białka o właściwościach enzymatycznych (rozkład peptydoglikanu ścian bakteryjnych) z roztworów o różnym pH (6,5-12). Badania wykazały, iż ilość związanego enzymu zależna była od wartości pH (maksymalna wartość zaadsorbowanego białka przypadała na pH w okolicach punktu izoelektrycznego lizozymu) oraz od rozmiaru porów sorbentu [65, 66]. Także same aminokwasy mogą być w łatwy sposób sorbowane przy użyciu mezoporowatych sorbentów węglowych. Vinu i wsp. badali wydajność procesu adsorpcji L-histydyny z roztworów o różnym pH na kilku typach materiałów porowatych (z uwzględnieniem mezoporowatej krzemionki SBA-15 oraz zbudowanego na jej matrycy węgla CMK-3, a także zwykłego węgla aktywnego). Interpretacja wyników wykazała, iż najefektywniejszym sorbentem spośród przeanalizowanych był węgiel CMK-3, którego pojemność sorpcyjna wyniosła 1350 µg/g sorbentu. Pojemność sorpcyjna SBA-15 natomiast oka-

zała się być aż dwunastokrotnie niższa. Fakt ten można wytłumaczyć występowaniem oddziaływań hydrofobowych pomiędzy łańcuchem aminokwasu a powierzchnią węglowego adsorbentu (analiza wyników badania adsorpcji/desorpcji azotu wskazywała na ściśle przyleganie aminokwasu do powierzchni węgla CMK-3) [67].

Przeprowadzono również udane próby wykorzystania mezoporowatych uporządkowanych materiałów węglowych w celu sorpcji witamin. Grupa badawcza pod kierownictwem Wanga zaproponowała wiązanie witaminy B12 na drodze oddziaływania z węglem CMK-5 o rurkowej strukturze, który dzięki charakterystycznej i unikalnej budowie oraz dużej powierzchni właściwej wykazywał dużą pojemność sorpcyjną dla witaminy, a uzyskane rezultaty okazały się znacznie lepsze niż w przypadku użycia komercyjnie dostępnych węgli aktywnych. Przeanalizowano również przebieg uwalniania związanej przez CMK-5 witaminy do sztucznie sporządzonego płynu ustrojowego – zaadsorbowana witamina wykazywała wolne uwalnianie co może przemawiać za potencjalnym wykorzystaniem tego typu OMC w szeroko pojmowanym przemyśle farmaceutycznym [68]. Zmodyfikowane węgle (modyfikacja powierzchni przy pomocy polimetakrylanu metylu) CMK-3 oraz CMK-1 porównano z ich niemodyfikowanymi materiałami pierwotnymi w kontekście zdolności sorpcyjnych dla tej samej witaminy w pracy Guo i wsp. [69]

Uporządkowane mezoporowate węgle CMK-1 oraz CMK-3 zostały wykorzystane przez Hartmanna jako sorbenty wiążące witaminę E z roztworów n-butanolowego lub n-heptanowego. Zaobserwowano zależność sorpcji biomolekuły od użytego rozpuszczalnika (lepsze rezultaty uzyskano dla mniej polarnego n-heptanu) oraz od rozmiarów średnicy porów użytego węgla (większa wydajność procesu została zaobserwowana w przypadku sorbentu CMK-3). Pojemność sorpcyjna dla węgla CMK-3 wyniosła 5,94 mmol/g, dla węgla CMK-1 5,01 mmol/g natomiast dla mikroporowatego węgla aktywnego 4,1 mmol/g [70]. Vinu i wsp. przedstawili w swojej pracy adsorpcji cytochromu C na powierzchni węgla CMK-3 oraz na materiałach krzemionkowych: MCM-41 oraz SBA-15. Maksimum adsorpcji dla węgla CMK-3 wyniosło 18,5 $\mu\text{mol/g}$, dla porównania wartość ta dla MCM-41 wyniosła tylko 1,7 $\mu\text{mol/g}$ a dla SBA-15 6,8 $\mu\text{mol/g}$ [71]. Powyższe przykłady mogą świadczyć o dużym potencjale mezoporowatych materiałów węglowych w dziedzinie sorpcji związków biologicznie czynnych. Adsorpcja biomolekuł na tego rodzaju sorbentach cechuje się szybką kinetyką oraz wysoką wydajnością, a pojemności sorpcyjne mezoporowatych węglowych sorbentów są często większe niż w przypadku mezoporowatych krzemionek.

5. Zastosowanie mezoporowatych materiałów węglowych w katalizie

Obecnie zdecydowana większość procesów chemicznych, zachodzących w różnych gałęziach przemysłu przebiega z użyciem katalizatorów. Jest to podyktowane względami ekonomicznymi jak również rosnącą tendencją do wykorzystywania zasad tak zwanej „zielonej” chemii. Pod względem katalitycznym szczególnie duże zainteresowanie budzą nanocząstki metali. Niestety ich wysoka niestabilność termiczna oraz skłonność do spiekania ogranicza znacznie ich swobodne wykorzystanie. Aby w sposób efektywny wykorzystywać tego typu katalizatory potrzebny jest materiał bazowy pełniący funkcję stabilizatora oraz nośnika. W tej roli dobrze spełniają się uporządkowane mezoporowate materiały węglowe ze względu na swą stabilność, odporność termiczną, dużą powierzchnię właściwą, łatwość w modyfikacji, niską cenę oraz czystość chemiczną. W przypadku zastosowania OMC jako nośnika bardzo ważny jest także wysoki stopień uporządkowania materiału, zapewniający równomierną dyspersję katalizatora, a także występowanie porów o rozmiarach mieszczących się w granicach 2-50 nm. Częstki katalizatora nie blokują w tym przypadku ujść porów co umożliwia swobodną pe-

netrację przez reagenty w katalizowanej reakcji. OMC znalazły zastosowanie jako nośniki takich metali szlachetnych jak: platyna, ruten oraz pallad [72-78].

5.1 Zastosowanie OMC jako nośników dla nanocząstek platyny

Solgado i wsp. wykorzystali katalizator platynowy osadzony na nośniku w postaci mezoporowatego uporządkowanego materiału węglowego CMK-3 w reakcjach utlenienia tlenku węgla oraz metanolu. Przed naniesieniem katalizatora na węglowy nośnik konieczne było wstępne utlenienie jego powierzchni w celu [72]. Alternatywną metodę osadzania nanocząstek platyny na uporządkowanym mezoporowatym węglu przedstawił Zhou i wsp. Metoda ta opierała się na poprawie zwilżalności OMC poprzez dodanie do materiału węglowego roztworu surfaktantu kationowego – CTAB, co ulepszyło jeszcze dyspersję katalizatora wewnątrz porowatego nośnika. Tak osadzony katalizator znalazł zastosowanie w procesie elektROUTLENIE WODORU [73]. Także w konwersji nitrobenzenu do p-aminofenolu wykorzystany został z powodzeniem katalizator platynowy osadzony na OMC, co zostało przedstawione w pracy Mina i wsp. Platyna została osadzona na węglu CMK-3 oraz CMK-1 a także dla porównania na węglu aktywnym. Ze względu na wysoki stopień dyspersji metalu mezoporowaty nośnik okazał się znacznie lepszy od węgla aktywnego pod względem efektywności katalizy [74]. Ambrosio z powodzeniem zastosowała nanocząstki platyny naniesione na węgiel CMK-3 w roli katalizatora w procesie redukcji tlenu w ogniwoch paliwowych zawierających polimerowy elektrolit [75].

5.2 Zastosowanie OMC jako nośników dla nanocząstek palladu

Obecnie trwają próby zastępowania drogich katalizatorów platynowych tańszymi nanocząstkami palladu co niesie za sobą badania nad skutecznym nanoszeniem tego metalu na różnego typu nośnikach – w tym uporządkowanych mezoporowatych węglach. W celu hydrogenacji β -sisterolu do β -siostanolu Chen i wsp. wykorzystali katalizator palladowy naniesiony na OMC oraz dla porównania wydajności procesu nanocząstki palladu osadzone na węglu aktywnym. Ze względu na większą średnicę porów skuteczniejszy okazał się mezoporowaty nośnik [76]. Proces utwardzania olejów roślinnych może być katalizowany przez nanocząstki trzech metali: palladu, niklu oraz miedzi. Niestety nanocząstki niklu oraz miedzi mają tendencję do rozpadu w oleju co skutkuje otrzymaniem soli odpowiedzialnych za utlenianie i powstanie toksycznych produktów. Simakova w celu uwodornienia olejów wykorzystywała nanocząstki palladu osadzone na OMC. Wysoce uporządkowany, porowaty materiał zapewniał doskonałą dyspersję palladu, dzięki czemu użycie dużej ilości katalizatora było niepotrzebne [77].

5.3 Zastosowanie OMC jako nośników dla nanocząstek rutenu

Uporządkowane mezoporowate materiały węglowe stanowią także nośnik dla nanocząstek rutenu. Kobayoshi opublikował wyniki badań dla reakcji hydrolizy celulozy katalizowanej rutenem osadzonym na węglach CMK-1 oraz CMK-3. Wyniki otrzymane dla OMC porównano z wynikami uzyskanymi dla innych nośników: węgla aktywnego, fullerenów oraz sadzy, a ich interpretacja wykazała, iż największa wydajność reakcji zachodziła w przypadku wykorzystania węgla mezoporowatych – w tym przypadku sam nośnik katalizuje rozkład celulozy do oligosacharydów, ruten natomiast katalizuje reakcję rozkładu oligosacharydów do glukozy [78].

5.4 Inne przykłady wykorzystania OMC w katalizie

Zastosowanie OMC w katalizie nie ogranicza się bynajmniej do wykorzystania ich tylko w roli nośników dla nanocząstek metali. Modyfikowane OMC są także efektywnymi katalizatorami w przypadku katalizy kwasowej. Przykładem jest węgiel CMK-5 funkcjonalizowany grupami sulfonowymi (poprzez ich kowalencyjne związanie). CMK-5/SO₃H używany był w katalizowaniu reakcji estryfikacji kwasu octowego etanolem. Porównując tak otrzymany katalizator z analogicznym, lecz powstałym na bazie uporządkowanej mezoporowatej krzemionki okazało się, iż węglowy katalizator jest stabilniejszy i odporniejszy na procesy hydrolizy. Katalizator ten nie traci także swej aktywności po jednokrotnym użyciu [79]. OMC z wbudowanymi grupami sulfonowymi były także z powodzeniem wykorzystywane przy procesie produkcji paliwa typu biodiesel. Możliwe było w tym przypadku kilkukrotne wykorzystanie tego samego katalizatora [80]. Sulfonowane uporządkowane materiały węglowe znalazły również zastosowanie jako katalizatory reakcji estryfikacji kwasów tłuszczowych – wysoka aktywność katalityczna tego katalizatora obserwowana była nawet po kilkukrotnym jego użyciu [81].

Podsumowanie

Od momentu odkrycia mezoporowatych materiałów węglowych obserwowany jest stały wzrost zainteresowania tą grupą materiałów. Dzięki swoim wyjątkowym właściwościom takim jak m.in. duża powierzchnia właściwa, duża objętość porów, stabilność chemiczna, uniwersalność syntezy oraz łatwość modyfikacji mezoporowate materiały węglowe są coraz częściej testowane w wielu zastosowaniach, z których dużą część opisano w niniejszej pracy.

Potencjalne zastosowania tych materiałów obejmują przede wszystkim procesy adsorpcyjne i katalityczne, produkcję ogniw paliwowych i materiałów elektrodowych czy magazynowanie nośników energii (metan, wodór). Materiały te zostały także przetestowane w ogniwach paliwowych, np. w procesie utleniania metanolu, jako materiały elektrodowe, czy wypełnienia chromatograficzne. Powyższe przykłady pokazują jak szeroki może być obszar wykorzystania tego typu materiałów już w niedalekiej przyszłości. Warto wspomnieć, iż pomimo znacznego postępu w dziedzinie syntezy i charakterystyki uporządkowanych mezoporowatych węgla badania nad tymi strukturami powinny być nadal – i zdaniem autorów z pewnością będą – kontynuowane w przyszłości.

Podziękowanie

Autorzy pragną podziękować Narodowemu Centrum Nauki za finansowanie badań nad nanoporowatymi uporządkowanymi materiałami węglowymi w ramach grantu N N204 272639.

Literatura

- [1] R.C. Bansal, M. Goyal, *Activated Carbon Adsorption*, Taylor & Francis Group, Florida, 2005
- [2] F. Çeçen, in: *Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment: Integration of Adsorption and Biological Treatment* (F. Çeçen, Ö. Aktaş, Eds.), Wiley-VCH, 2011, p. 1
- [3] T.H. Usmani, M.T. Motan, A.H.K. Yousufzai, *J. Chem. Soc. Pak.*, **22** (2000) 7
- [4] A. Dąbrowski, in: *Studies in Surface Science and Catalysis* (A. Dąbrowski, Ed.), Vol. 120, *Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection*, Vol. I, *Applications in Industry*, 1999, p. 3
- [5] <http://www.calgoncarbon.com/about/CCCHistoricTimeline.html>
- [6] K.S.W. Sing, *Carbon*, **27** (1989) 5
- [7] H.P. Boehm, *Carbon*, **40** (2002) 145

- [8] T. Borowiecki, J. Kijeński, J. Machnikowski, M. Ściążko, *Czysta energia, produkty chemiczne i paliwa z węgla – ocena potencjału rozwojowego*, IChPW, Zabrze, 2008
- [9] T.J. Barton, L.M. Bull, W.G. Klemperer, D.A. Loy, B. McEnaney, M. Misono, P.A. Monson, G. Pez, G.W. Scherer, J.C. Vartuli, O.M. Yaghir, *Chem. Mater.*, **11** (1999) 305
- [10] H.C. Foley *Micropor. Mesopor. Mater.*, **4** (1995) 407
- [11] P.L. Walker, Jr, L.G. Austin, S.P. Nandi, in: *Chemistry and Physics of Carbon* (P.L. Walker, Ed.), Vol. 2, Marcel Dekker, New York, 1966
- [12] M. Inagaki, *New Carbons: Control of Structure and Functions*, Elsevier, Amsterdam, 2000
- [13] R. Bacon *J. Appl. Phys.*, **31** (1960) 283
- [14] J. Choma, M. Jaroniec, M. Kloske, A. Zawislak, *Ochr. Śr.*, **30** (2008) 3
- [15] D. Dar, V. Gaur, N. Verma, *Carbon*, **42** (2004) 2949
- [16] K. Kadirvelu, C. Faur-Brasquet, P. Le Cloirec, *Langmuir*, **16** (2000) 8404
- [17] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, *Nature*, **318** (1985) 162
- [18] S. Iijima, *Nature* **354** (1991) 56
- [19] H.W. Zhu, C.L. Xu, D.H. Wu, B.Q. Wei, R. Vajtai, P.M. Ajayan, *Science*, **296** (2002) 884
- [20] M. Cinke *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **365** (2002) 69
- [21] C.M. Yang *et al.*, *Nano Lett.*, **2** (2002) 385
- [22] E. Dujardin, T.W. Ebbsen, H. Hiura, K. Tanigaki, *Science*, **265** (1994) 1850
- [23] M. Eswaramoorthy, R. Sen, C.N.R. Rao, *Chem. Phys. Lett.*, **304** (1999) 207
- [24] S. Santucci *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **119** (2003) 10904
- [25] M. Cinke *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **376** (2003) 761
- [26] T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature*, **359** (1992) 710
- [27] A. Stein, Z. Wang, M. Fierke, *Adv. Mater.* **21** (2009) 265
- [28] J. Choma, M. Jaroniec, A. Zawislak, *Wiad. Chem.*, **61** (2008) 373
- [29] R. Ryoo, S. H. Joo, S. Jun, *J. Phys. Chem. B*, **103** (1999) 7743
- [30] J. Lee, S. Yoon, T. Hyeon, S.M. Oh, K.B. Kim, *Chem. Commun.*, (1999) 2177
- [31] J. Choma, M. Jaroniec, *Ochr. Śr.*, **2** (2007) 3
- [32] S. Jun, S.H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **122** (2000) 10712
- [33] R. Ryoo, S.H. Joo, S. Jun, T. Tsubakiyama, O. Terasaki, in: *Studies in Surface Science and Catalysis* (A. Galarneau, F. Fajula, F. Di Renzo, J. Viedrine, Eds.), Vol. 135, *Zeolites and Mesoporous Materials at the dawn of the 21st century*, Proceedings of the 13th International Zeolite Conference, Montpellier, 2001, p. 150
- [34] J. Choma, M. Jaroniec, A. Jedynak, *Ochr. Śr.*, **4** (2003) 13
- [35] S. Han, T Hyeon, *Chem. Commun.*, (1999) 1955
- [36] Z. Li, M. Jaroniec, *J. Am. Chem. Soc.*, **21** (2001) 9208
- [37] J. Choma, M. Jaroniec, A. Zawislak, J. Górka, *Ochr. Śr.*, **31** (2009) 3
- [38] J. Jang, B. Lim, *Adv. Matter.*, **14** (2002) 1390
- [39] C. Liang, S. Dai, *J. Am. Chem. Soc.*, **128** (2006) 5316
- [40] L. Calvillo, M.J. Lazaro, E. Garcia- Bordeje, R. Moliner, P.L. Cabot, I. Esparbe, E. Pastor, J.J. Quinatana., *J. Power Sources*, **169** (2007) 59
- [41] B.K. Pradhan, N.K. Sandle, *Carbon*, **37** (1999) 1323
- [42] P.A. Bazuła, A. Lu, J. Nitz, F. Schüth, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **108** (2008) 266
- [43] S. Jun, M. Choi, S. Ryu, H. Lee, R. Ryoo, *Studies in Surface Science and Catalysis* (S.E. Park, R. Ryoo, W.S. Ahn, C.W. Lee, J.S. Chang, Eds.), Vol. 146, *Nanotechnology in Mesoporous Materials*, Elsevier, 2003, pp 37-40
- [44] J.-J. Nitz, *Synthesis and functionalization of ordered mesoporous carbons for catalytic applications*, PhD Thesis, Bochum, 2009
- [45] Z. Wu, P.A. Webley, D. Zhao, *Langmuir*, **25** (2010) 10277
- [46] D.P. Sawant, J. Justus, A. Vinu, *Nanopor. Mater.*, 313-322
- [47] A. Vinu, K. Z. Hossian, P. Srinivasu, M. Miyahara, S. Anadan, N. Gokulakrishan, T. Mori, K. Ariga, V.V. Balasubramanian, *J. Mater. Chem.*, **17** (2007) 1819
- [48] A. Lu, W. Li, N. Muratova, B. Spliethoff, F. Schüth, *Chem. Commun.*, (2005) 5184
- [49] Y. Shin, G.E. Fryxell, W. Um, K. Parker, S.V. Mattigod, R. Skaggs, *Adv. Funct. Mater.*, **17** (2007) 2897
- [50] M. Anbia, S. Amirmahmoodi, *Arabian J. Chem.*, in press, doi: 10.1016/j.arabjc.2011.04.004
- [51] J. Zhu, J. Yang J. B. Deng, *J. Hazard. Mater.*, **166** (2009) 866

- [52] G. Zolfaghari, A. Sari, M. Anbia,, H. Younesi, S. Amirmahmoodi, A.G. Nazari, *J. Hazard. Mater.*, **192** (2011) 1046
- [53] A. Yazdankhah, S.E. Moradi, S. Amirmahmoodi, M. Abbasian , S. Esmaeily Shoja, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **133** (2010) 45
- [54] Z. Gu, B. Deng, *Environ. Eng. Sci.* **24** (2007) 113
- [55] Z. Gu, B. Deng, *Appl. Organometal. Chem.*, **21** (2007) 750
- [56] X. Li, L. Li, R. Lee, przedstawiono na *AIChE Annual Meeting*, Conference Proceedings, Salt Lake City, 2007
- [57] Y.Q. Wang, Z.B. Zhang, Y.H. Liu, X.H. Cao, Y.T. Liu, Q. Li, *Chem. Eng. J.*, **198-199** (2012) 246
- [58] G. Tian, J. Geng, Y. Jin, C. Wang, S. Li, Z. Chen, H. Wang, Y. Zhao, S. Li, *J. Hazard. Mater.*, **190** (2011) 442
- [59] M.J. Baniamerian, S.E. Moradi , A. Noori, H. Salahi, *Appl. Surf. Sci.* **256** (2009) 1347
- [60] A. Kaveh, G. A. Behdad, H. A. K. Amirhossein, *J. Inorg. Mater.*, **27** (2012) 660
- [61] M. Anbia, A. Ghaffari, *J. Iran. Chem. Soc.*, **8** (2011) 67
- [62] X. Yuan, S.P. Zhuo, W. Xing, H.Y. Cui, X.D. Dai, Z.F. Yan, *J. Colloid Interface Sci.*, **310** (2007) 83
- [63] G.P. Hao, W.C. Li, S. Wang, S. Zhang, A.H. Lu, *Carbon*, **48** (2010) 3330
- [64] A. Vinu, M. Miyahara, V. Sivamurugan, T. Mori, K. Ariga, *J. Mater. Chem.*, **15** (2005) 5122
- [65] M. Miyahara, A. Vinu, T. Nakanishi, K. Ariga, *Japanese J. Polym. Sci. Tech.*, **61** (2004) 623
- [66] A. Vinu, M. Miyahara, K.Z. Hossain, T. Nakanishi, K. Ariga, in: *Studies in Surface Science and Catalysis* (A. Sayari, M. Jaroniec, Eds.), Vol. 156, *Nanoporous Materials IV*, Proceedings of the 4th International Symposium on Nanoporous Materials, Ontario, 2005, p. 637
- [67] A. Vinu, K.Z. Hossain, G.S. Kumar, K. Ariga, *Carbon*, **44** (2006) 530
- [68] X.R. Wang, G.P. Hao, A.H. Lu, W.C. Li, *Acta Phys. Chim. Sin.*, **27** (2011) 2239
- [69] Z. Guo, G. Zhu, B. Gao, D. Zhang, G. Tian, Y. Chen, W. Zhang, S. Qiu, *Carbon*, **43** (2005) 2344
- [70] M. Hartmann, A. Vinu, G. Chandrasekar, *Chem. Mater.*, **17** (2005) 829
- [71] A. Vinu, C. Streb, V. Murugesan, M. Hartmann, *J. Phys. Chem. B*, **107** (2003) 8297
- [72] J.R.C. Salgado, J.J. Quintana, L. Calvillo, M.J. Lazaro, P.L. Cabot, I. Esparbe, E. Pastor, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10** (2008) 6796
- [73] J.H. Zhou, J.P. He, Y.J. Ji, W.J. Dang, X.L. Liu, G.W. Zhao, C.X. Zhang, J.S. Zhao, Q.B. Fu, H.P. Hu, *Electrochim. Acta*, **52** (2007) 4691
- [74] K.I. Min, J.S. Choi, Y.M. Chung, W.S. Ahn, R. Ryoo, P. K. Lim, *Appl. Catal. A: Gen.*, **337** (2008) 97
- [75] E.P. Ambrosio, C. Francia, M. Manzoli, N. Penazzia, P. Spineli, *Int. J. Hydrogen Energy*, **33** (2008) 3142
- [76] H. Chen, L. Dai, J. Xie, Z. Bai, M. Jia, J. Shen, *Chin. J. Catal.*, **32** (2011) 1777
- [77] I. Simakova, I. Deliy, O. Simakova, A. Simakov, D. Murzin, *Science of Central Asia*, **1** (2010) 24
- [78] H. Kobayashi, T. Komanoya, K. Hara, A. Fukuoka, *ChemSusChem*, **3** (2010) 440
- [79] X. Wang, R. Liu, M.M. Waje, Z. Chen, Y. Yan, K.N. Bozhilov, P. Feng, *Chem. Mater.*, **19** (2007) 2395
- [80] R. Liu, X. Wang, X. Zhao, P. Feng, *Carbon*, **46** (2008) 1664
- [81] L. Peng, A. Philippaerts, X. Keb, J. Van Noyen, F. De Clippel, G. Van Tendeloo, P.A. Jacobs, B.F. Sels, *Catal. Today*, **150** (2010) 140