

Katarzyna JEDYNAK¹, Dariusz WIDEŁ¹, Wiesław SURGA¹, Małgorzata Anna JÓŹWIAK²
Jerzy CHOMA³

¹ Uniwersytet Jana Kochanowskiego, Instytut Chemii, ul. Świętokrzyska 15 G, 25-406 Kielce

² Uniwersytet Jana Kochanowskiego, Katedra Ochrony i Kształtowania Środowiska

ul. Świętokrzyska 15 G, 25-406 Kielce

³ Wojskowa Akademia Techniczna, Instytut Chemii, ul. gen. S. Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa

Synteza i badanie właściwości adsorpcyjnych mezoporowatych kompozytów węglowo-płatynowych

Opisano sposób otrzymywania jednorodnych mezoporowatych kompozytów węglowo-płatynowych. W syntezie wykorzystano rezoreynol i formaldehyd jako prekursory węglowe oraz trójblokowy kopolimer $\text{EO}_{101}\text{PO}_{56}\text{EO}_{101}$ jako miękką matrycę. Kwasu heksachloroplatinowego dodawano podczas syntezy kompozytu w takiej ilości, aby w finalnym materiale było ok. 1%, 5%, 10% lub 20% wag. metalicznej platyny. Otrzymane w ten sposób kompozytowe materiały węglowo-płatynowe charakteryzują się dużą powierzchnią właściwą (od 560 do ponad 750 m^2/g), dużą całkowitą objętością porów (od ok. 0,5 do ponad 0,7 cm^3/g) oraz średnim wymiarem mezoporów ok. $7\div 17$ nm. Procentowy udział mezoporowatości jest znaczący i wynosi ok. 60÷75%. Wyniki badań szerokokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego XRD oraz analiza termogravimetryczna dowodzą obecności cząstek metalicznej platyny w matrycy węglowej. Ponadto badania TG wykazują, że tylko część platyny udało się wprowadzić do struktury węglowej (od ok. 1 do 4% wag. Pt), a także, iż badane materiały charakteryzują się znaczną termiczną trwałością w atmosferze powietrza. Zdjęcia ze skaningowej elektronowej mikroskopii (SEM) wskazują na znaczne zróżnicowanie kształtów i wymiarów cząstek platyny. Wymiary tych cząstek zmieniają się w dość szerokim przedziale od kilkudziesięciu nanometrów do kilku mikrometrów. Cząstki platyny są rozproszone w całej strukturze materiału kompozytowego, choć trudno uznać to rozproszenie za jednorodne. Warto podkreślić, że otrzymane kompozytowe materiały węglowe z cząstkami platyny o bardzo dobrych właściwościach adsorpcyjnych i kontrolowanej strukturze mikro- i mezoporów mogą być użyteczne w wybranych procesach adsorpcyjnych i katalitycznych.

Słowa kluczowe: mezoporowate materiały kompozytowe, synteza, metoda miękkiego odwzorowania, kopolimer trójblokowy, cząstki platyny, adsorpcja, XRD, SEM, TG

Wstęp

W ostatniej dekadzie bardzo dużym zainteresowaniem cieszą się nanoporowate materiały węglowe, w tym w szczególności mezoporowate uporządkowane węgle, ze względu na ich wielorakie zastosowania w adsorpcji, katalizie, elektrochemii, separacji, przechowywaniu gazów itp. Wciąż najważniejszą rolę odgrywają one w adsorpcji z uwagi na to, że są wykorzystywane do oczyszczania wody, powietrza i gazów przemysłowych, rozdzielania mieszanin ciekłych i gazowych, a także do

odzyskiwania rozpuszczalników. Jak się wydaje, nanoporowate materiały węglowe odgrywają i odgrywać będą ogromną rolę w przemyśle i życiu codziennym [1-4]. Szczególna rola w tym względzie przypada otrzymanym niedawno po raz pierwszy uporządkowanym, mezoporowatym węglom, które już dziś wykorzystywane są w katalizie, do magazynowania gazów i energii, w procesach separacji dużych cząsteczek, w chromatografii czy elektrochemii (jako materiały elektrodowe), jako sensory, składniki membran itp. [1, 4].

Intensywne badania związane z tą grupą nowych materiałów o regularnej strukturze, termicznej stabilności, chemicznej trwałości oraz bardzo dobrych właściwościach adsorpcyjnych zapoczątkowane zostały w 1999 r., kiedy Ryoo i inni [5] po raz pierwszy otrzymali uporządkowany, mezoporowaty węgiel CMK-1 metodą twardego odwzorowania uporządkowanej mezoporowatej krzemionki MCM-48 [6-11].

Niewiele lat później w literaturze pojawiły się informacje na temat syntezy mezoporowatych kompozytowych materiałów węglowych z nanocząstkami metali i tlenków metali [12, 13]. Uporządkowane porowate kompozytowe materiały węglowe, składające się z mezoporowatego, uporządkowanego węgla z rozproszonymi w jego strukturze nanocząstkami metali lub tlenków metali, przyciągają szczególną uwagę z powodu wyjątkowych właściwości związanych z wymiarami ich porów (od 2 do 50 nm) oraz obecnością w ich strukturze nanocząstek metali lub ich tlenków [14].

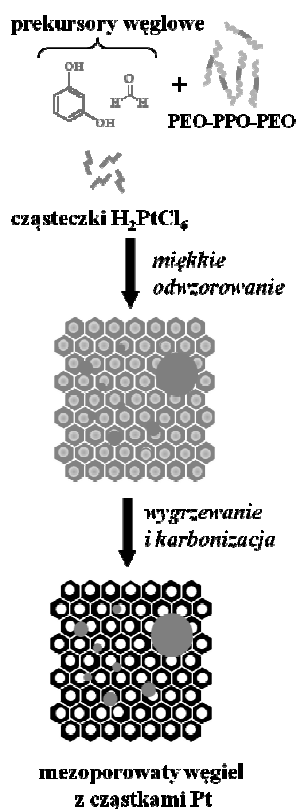
Obecnie pojawia się coraz więcej prac, których autorzy podejmują próby otrzymywania mezoporowatych kompozytowych materiałów węglowo-metalicznych. Kompozyty węglowo-platynowe z uwagi na ich ciekawe właściwości, np. elektrokatalityczne, cieszą się coraz większym zainteresowaniem środowiska naukowego. Platyna i jej związki są dość często wykorzystywane do otrzymywania kompozytowych materiałów węglowych. Na przykład ciekawy sposób otrzymywania mezoporowatego węgla z naniesionymi nanocząstkami platyny został zaproponowany przez Wilkandera i innych [15]. Wykorzystano w tym celu metodę twardego odwzorowania. Uporządkowaną mezoporowatą krzemionkę KIT-6 zastosowano jako twardą matrycę. Nanocząstki platyny na mezoporowatym węglu osadzano w wyniku redukcji kwasu heksachloroplatynowego H_2PtCl_6 za pomocą tetrahydroboranu sodu $NaBH_4$. Lee i inni [16] również wykorzystali metodę twardego odwzorowania do otrzymywania mezoporowatych węgli z nanocząstkami platyny. W tej syntezie mezoporowaty uporządkowany materiał węglowy, zawierający siarkę (S-OMC), otrzymano z uporządkowanej krzemionki MSU-H i kwasu p-toluenosulfonowego. Dalej ten mezoporowaty węgiel impregnowano kwasem heksachloroplatynowym, po czym wygrzewano w temperaturze 200°C przez 2 h w atmosferze przepływającego wodoru i azotu. W efekcie końcowym uzyskano nanocząstki platyny o wymiarach 3,14 nm, naniesione na powierzchnię materiału węglowego w ilości 60% wag. Z kolei Yang i inni [17] zastosowali metodę twardego odwzorowania do otrzymania mikro-mezoporowatego węgla zawierającego wysoce zdyspergowane nanocząstki platyny o wymiarach od 1 do 6 nm. Węgiel otrzymano w wyniku odwzorowania zeolitu NaY. Zeolit zaimpregnowano azota-

nem tetraaminaplatyny $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$, po czym nasycano propylenem i w wyniku pirolizy tego związku otrzymano węgiel osadzony na zeolicie. Kolejnym krokiem było rozpuszczenie zeolitu za pomocą 40% kwasu fluorowodorowego. W wyniku tego procesu otrzymano mikro-mezoporowate węgle zawierające od 1 do 40% wag. Pt. Scholz i inni [18] otrzymali mezoporowate materiały węglowe z wysoko rozproszonymi nanocząstkami Pt w wyniku jednoetapowej syntezy metodą twardego odwzorowania. Handlowej mezoporowatej krzemionki użyto jako twardej matrycy, którą impregnowano wodnym roztworem sacharozy i sześciowodzianu kwasu heksachloroplatynowego ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), następnie suszono w temperaturze 100°C w ciągu 12 h i poddano wygrzewaniu w temperaturze 160°C w ciągu 6 h w strumieniu powietrza. Karbonizację otrzymanego kompozytu węglowo-platynowego przeprowadzono w atmosferze przepływającego azotu w temperaturze 800°C w ciągu 3 h, natomiast późniejszą redukcję katalizatorów Pt/C przeprowadzono w atmosferze wodoru w temperaturze 300°C w ciągu 3 h. W końcowym etapie wytrawiono krzemionkę za pomocą kwasu fluorowodorowego, przemyto próbki kompozytu węglowo-platynowego wodą i suszono w temperaturze 80°C . Autorzy pracy wykorzystali te materiały w procesie utleniania glukozy ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) do kwasu glukonowego ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$) w fazie ciekłej w celu oznaczenia katalitycznej aktywności tych kompozytów. Katalizatory Pt/C miały bardzo dobrą aktywność katalityczną. Zhou i inni [19] otrzymali uporządkowany mezoporowaty węgiel, zawierający metaliczne nanocząstki niklu i platyny, a następnie zaproponowali jego wykorzystanie jako katalizatora w procesie elektrouhleniania metanolu. W pracy [20] autorzy otrzymane uporządkowane, mezoporowate węgle z nanocząstkami Pt zastosowali jako katalizatory w reakcji elektrouhleniania wodoru. Podczas syntezy kompozytowych materiałów dodawano bromku cetylotrimetyloaminowego (CTAB) w celu poprawienia zwilżalności oraz lepszego rozproszenia nanocząstek Pt w strukturze węgla. Wykazano, że nanocząstki te miały jednorodne wymiary oraz były bardzo dobrze rozproszone w matrycy węglowej. Badania ujawniły, że najlepsze elektrokatalityczne właściwości utleniania wodoru mają węgle z nanocząstkami Pt z dodatkiem CTAB. Elektrochemiczna aktywność powierzchni właściwej Pt/C z CTAB ($70,2 \text{ m}^2/\text{g}$) była dwa razy większa niż Pt/C. Lei i inni [21] zsyntezowali mezoporowaty, uporządkowany kompozyt węglowo-platynowy zawierający azot metodą twardego odwzorowania uporządkowanej krzemionki SBA-15 z wykorzystaniem aniliny jako prekursora węglowego. Zawierający 20% wag. platyny (w postaci nanocząstek) kompozyt zastosowano jako katalizator elektrochemicznego utleniania metanolu. Cui i inni [22] otrzymali grafityzowane mezoporowate węgle z wbudowanymi nanocząstkami Pt i Pt/Co, które zastosowali jako katalizatory w procesie elektrouhleniania metanolu. Przeprowadzone badania wykazały, że mezoporowate kompozyty węglowe miały dużą pojemność adsorpcyjną i bardzo dobre właściwości elektrochemiczne. Mezoporowate kompozyty zawierające 20% wag. Pt lub 20% wag. nanocząstek Pt/Co wykazały odpowiednio o ok. 26% oraz o ok. 97% większą elektrochemiczną aktywność katalityczną w procesie utleniania metanolu w po-

równaniu z handlowym katalizatorem zawierającym 20% wag. Pt, osadzonej na nieporowatym węglu.

W niniejszej pracy zaprezentowano sposób otrzymywania (metodą miękkiego odwzorowania) mezoporowatych kompozytów węglowych zawierających cząstki platyny, które powstały w wyniku rozkładu kwasu heksachloroplatynowego (H_2PtCl_6), dodawanego w procesie syntezy mezoporowatego kompozytu węglowego.

Schematyczną ilustrację otrzymywania mezoporowatych kompozytów węglowo-platynowych metodą miękkiego odwzorowania przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Ilustracja metody otrzymywania mezoporowatych węgli z nanocząstkami platyny

Fig. 1. Synthesis of mesoporous carbons with embedded platinum nanoparticles

Zasadniczym celem prezentowanej pracy było otrzymanie mezoporowatych węgli z nanocząstkami platyny wbudowanymi w matrycę węglową. Istotną częścią tej pracy była również charakterystyka właściwości adsorpcyjnych tych materiałów na podstawie niskotemperaturowych izoterm adsorpcji azotu. Badano także te materiały za pomocą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD) i skaningowej elektronowej mikroskopii (SEM), aby potwierdzić obecność cząstek platyny oraz określić morfologię i porowatość wspomnianych kompozytów węglowych.

Przeprowadzono również badania termogravimetryczne w celu uzyskania informacji o termicznej trwałości oraz ilości nieorganicznych cząstek w strukturze otrzymanych kompozytów węglowych.

1. Metodyka badań

1.1. Część doświadczalna

Do otrzymywania kompozytowych, mezoporowatych materiałów węglowych z cząstkami platyny wykorzystano metodę miękkiego odwzorowania w środowisku kwasowym. Zaproponowany sposób otrzymywania mezoporowatych materiałów z cząstkami Pt był zbliżony do przepisu zaproponowanego przez autorów pracy [23]. W syntezie tej użyto następujących odczynników: rezorcynolu (Sigma-Aldrich, Niemcy) i formaldehydu cz.d.a. (Chempur, Polska) jako prekursorów węglowych. Lutrol F127 ($\text{EO}_{101}\text{PO}_{56}\text{EO}_{101}$, Mcz = 12 600 u) (BASF, Niemcy) w charakterze miękkiej matrycy, kwas heksachloroplatynowy ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, Niemcy) jako prekursor cząstek platyny, kwas solny (HCl 35÷38% cz.d.a., Chempur, Polska) jako katalizator polimeryzacji oraz odczynnik ułatwiający tworzenie uporządkowanej, miękkiej matrycy, a także etanol (96% cz.d.a., Chempur, Polska) i woda zdejonizowana jako rozpuszczalniki.

Przebieg typowej syntezy był następujący: 2,5 g kopolimeru trójblokowego Lutrol F127 i 2,5 g rezorcynolu rozpuszczono w 11,9 cm³ etanolu i 6,6 cm³ wody zdejonizowanej. Po całkowitym rozpuszczeniu do roztworu dodano kwasu heksachloroplatynowego ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) w ilości 0,021 g, 0,105 g, 0,21 g lub 0,42 g (co stanowiło odpowiednio 1% wag., 5% wag., 10% wag. lub 20% wag. Pt masy finalnych kompozytów) i intensywnie mieszano w ciągu 30 min. Dalej wkroplono pipetą 2,2 cm³ stęż. kwasu solnego i mieszano przez 30 min. Następnie wkroplono 2,5 cm³ formaldehydu i mieszano do momentu, aż mieszanina przybrała mleczne zabarwienie. Później wyjęto mieszadło magnetyczne i pozostawiono mieszaninę do rozdzielenia na 3,5÷4 godziny. Warstwę organiczno-polimerową wylano na płytkę Petriego, a warstwę wodno-alkoholową usunięto. Płytkę z polimerem umieszczono pod dygestorium do momentu powstania jednorodnego filmu. Następnie film na płycie przeniesiono do suszarki laboratoryjnej i ogrzewano w temp. 100°C w ciągu 24 h. Proces dalszego ogrzewania (według przepisu Strek i innych [4]) prowadzono w piecu rurowym w atmosferze przepływającego azotu (20 dm³/h) od temperatury pokojowej do 180°C z szybkością ogrzewania 2°C/min i w tej temperaturze wygrzewano próbkę jeszcze przez 5 h, następnie z szybkością 2°C/min od temperatury 180 do 400°C i 5°C/min od temperatury 400 do 850°C. W temperaturze 850°C próbki wygrzewano jeszcze przez 2 godz. W trakcie procesu temperaturowej obróbki kwas heksachloroplatynowy rozłożył się, dając cząstki metalicznej platyny. Mezoporowaty materiał węglowy bez cząstek platyny oznaczono symbolem ST-A, natomiast kompozyty węglowo-platynowe oznaczono symbolami: ST-A-Pt-1%, ST-A-Pt-5%, ST-A-Pt-10% i ST-A-Pt-20%.

1.2. Pomiary

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

Pomiary szerokokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego wykonano aparatem PANalytical X'Pert PRO MPD X-ray diffraction firmy PANalytical Inc. (Westborough, MA, USA) z wykorzystaniem promieniowania Cu K α (40 kV, 40 mA). Wszystkie pomiary przeprowadzono, stosując krok $0,02^{\circ}$ i 4 s na każdy stopień w przedziale $20^{\circ} < 2\theta < 80^{\circ}$.

Pomiary termogravimetryczne dla badanych materiałów węglowych wykonano za pomocą analizatora termogravimetrycznego TA Instrument TGA Q500 od temperatury 20 do 800°C w atmosferze powietrza z szybkością ogrzewania $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Zdjęcia mikroskopowe badanych materiałów wykonano za pomocą wysokorozdzielczego skaningowego elektronowego mikroskopu (SEM) Quanta 250 FEG (FEI Company) z działem elektronowym z emisją polową (emiter Schottky'ego), wykorzystując napięcie $25\div 30\text{ kV}$. Przed pomiarem próbki napylono złotem.

1.3. Obliczenia

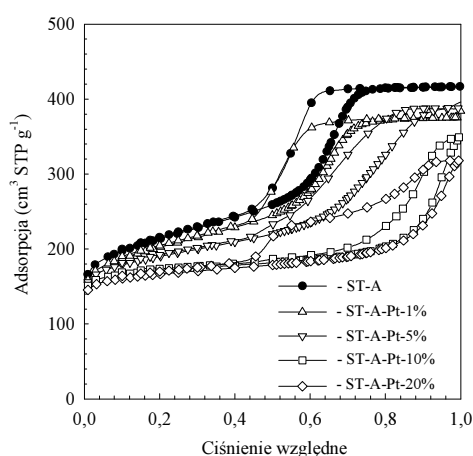
Na podstawie doświadczalnych, niskotemperaturowych (-196°C) izoterm adsorpcji azotu dla badanych mezoporowatych kompozytów węglowych bez cząstek platyny (ST-A) i z cząstkami platyny (ST-A-Pt-1%, ST-A-Pt-5%, ST-A-Pt-10% i ST-A-Pt-20%) wyznaczono standardowe parametry charakteryzujące strukturę porowatą tych węgli [24-28, 30]. Powierzchnię właściwą badanych mezoporowatych kompozytów węglowych wyznaczono metodą Brunauera-Emmetta-Tellera (BET) S_{BET} w przedziale ciśnień względnych od 0,05 do 0,2, uwzględniając powierzchnię zajmowaną przez pojedynczą cząsteczkę azotu w monowarstwie adsorpcyjnej (powierzchnię „siadania”) jako równą $0,162\text{ nm}^2$ [24]. Całkowitą objętość porów (V_t), będącą sumą objętości mikroporów (V_{mi}) i mezoporów (V_{me}), wyznaczono z jednego punktu izoterm adsorpcji azotu odpowiadającego ciśnieniu względnemu p/p_0 równemu 0,99 [25]. Funkcje rozkładu objętości porów mezoporowatych kompozytów wyznaczono na podstawie krzywej adsorpcyjnej izoterm adsorpcji-desorpcji azotu za pomocą metody Kruka-Jarońca-Sayari (KJS) [29]. Metoda ta oparta jest na metodzie Barretta-Joynera-Halendy (BJH) [30]. Maksima funkcji rozkładu objętości porów mezoporowatych kompozytów węglowych wyznaczone metodą KJS posłużyły do określenia wymiaru mikroporów (w_{mi}) i mezoporów (w_{me}).

2. Wyniki badań i dyskusja

Schemat procesu otrzymywania mezoporowatych węgli metodą miękkiego odwzorowania z cząstkami platyny przedstawiono na rysunku 1. Stosując tę metodę, można otrzymywać mezoporowate kompozyty węglowe zawierające metaliczne

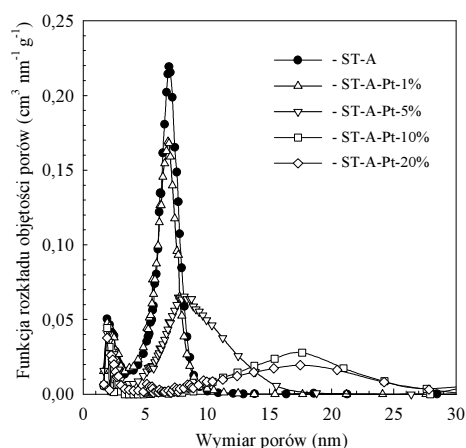
cząstki substancji nieorganicznych, w tym przypadku cząstki platyny. W metodzie tej wykorzystuje się kopolimery trójblokowe jako miękkie matryce oraz żywice fenolowe jako prekursory węglowe. Natomiast cząstki platyny wprowadza się do struktury węglowej w celu modyfikacji właściwości adsorpcyjno-katalitycznych kompozytu. W procesie syntezy tych materiałów niezbędny jest etap karbonizacji, w wyniku którego następuje zwęglenie żywicy fenolowej, poprzedzone rozkładem cząsteczek kopolimeru trójblokowego w temperaturze ok. 400°C i opróżnienie wnętrza mezoporów. Ma to istotne znaczenie w zastosowaniach tych materiałów jako adsorbentów lub katalizatorów.

Doświadczalne izotermy adsorpcji-desorpcji azotu dla mezoporowatego węgla ST-A (niezawierającego cząstek platyny) i czterech próbek tego węgla z 1, 5, 10 i 20% wag. zawartością cząstek platyny, odpowiednio oznaczonych jako ST-A-Pt-1%, ST-A-Pt-5%, ST-A-Pt-10% i ST-A-Pt-20%, są przedstawione na rysunku 2.



Rys. 2. Niskotemperaturowe izotermy adsorpcji azotu dla mezoporowatych materiałów bez cząstek platyny (ST-A) i z cząstkami platyny w ilości 1%, 5%, 10% i 20% wag. (ST-A-Pt-1%, ST-A-Pt-5%, ST-A-Pt-10%, ST-A-Pt-20%)

Fig. 2. Low-temperature nitrogen adsorption isotherms for mesoporous materials without Pt particles (ST-A), and with 1%, 5%, 10% and 20 wt.% of Pt particles (ST-A-Pt-1%, ST-A-Pt-5%, ST-A-Pt-10%, ST-A-Pt-20%)



Rys. 3. Funkcje rozkładu objętości porów mezoporowatych materiałów bez cząstek platyny (ST-A) i z cząstkami platyny w ilości 1%, 5%, 10% i 20% wag. (ST-A-Pt-1%, ST-A-Pt-5%, ST-A-Pt-10%, ST-A-Pt-20%)

Fig. 3. Pore size distribution functions for mesoporous materials without Pt particles (ST-A), and with 1%, 5%, 10% and 20 wt.% of Pt particles (ST-A-Pt-1%, ST-A-Pt-5%, ST-A-Pt-10%, ST-A-Pt-20%)

Zgodnie z klasyfikacją IUPAC [31], wszystkie izotermy były IV typu z pewnym udziałem mikroporowatości oraz ze znacznie większym udziałem mezoporowatości z wyraźnie zaznaczonym charakterystycznym skokiem kondensacji kapilarnej, związanym z obecnością jednorodnych mezoporów. Typowe pętle histerezy H1 potwierdziły występowanie w badanych mezoporowatych kompozytowych

węglach jednorodnych mezoporów. Parametry strukturalne obliczone na podstawie izoterm adsorpcji azotu za pomocą metod opisanych powyżej są przedstawione w tabeli 1.

Tabela 1. Parametry struktury porowatej mezoporowatych materiałów węglowych wyznaczone na podstawie niskotemperaturowych izoterm adsorpcji azotu

Table 1. Structural parameters of mesoporous carbon materials calculated from low-temperature nitrogen adsorption isotherms

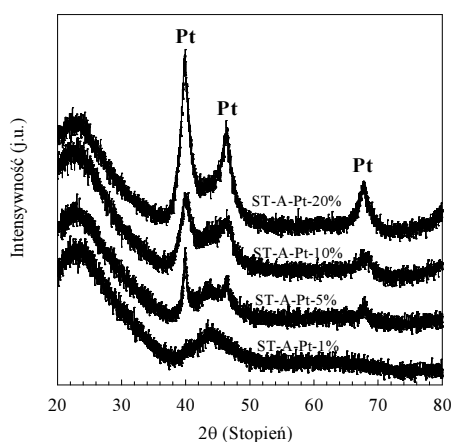
Materiał węglowy	S_{BET} m^2/g	V_t cm^3/g	V_{mi} cm^3/g	V_{me} cm^3/g	S_{zew} m^2/g	w_{mi} nm	w_{me} nm	Udział mezoporowatości %
ST-A	734	0,64	0,16	0,48	0,5	1,92	6,91	75
ST-A-Pt-1%	694	0,58	0,15	0,43	0,5	1,93	6,82	74
ST-A-Pt-5%	649	0,60	0,19	0,41	1,3	1,92	8,14	75
ST-A-Pt-10%	577	0,53	0,23	0,30	4,5	1,91	17,6	57
ST-A-Pt-20%	562	0,49	0,22	0,27	5,7	1,93	17,5	55

Oznaczenia: S_{BET} - powierzchnia właściwa materiału wyznaczona metodą BET, V_t - całkowita objętość porów dla $p/p_0 = 0,99$, V_{mi} - objętość mikroporów wyznaczona metodą α_s w przedziale α_s od 0,8 do 1,2, V_{me} - objętość mezoporów wyznaczona z różnicy całkowitej objętości porów V_t i objętości mikroporów V_{mi} , S_{zew} - powierzchnia zewnętrzna wyznaczona metodą α_s , w_{mi} - wymiar mikroporów dla maksimum funkcji rozkładu (w przedziale mikroporów) wyznaczonej metodą KJS, w_{me} - wymiar mezoporów dla maksimum funkcji rozkładu (w przedziale mezoporów) wyznaczonej metodą KJS, Udział mezoporowatości - udział procentowy objętości mezoporów V_{me} w całkowitej objętości porów V_t

Badane mezoporowate kompozyty węglowe z cząstkami platyny charakteryzują się dużą powierzchnią właściwą S_{BET} zawartą w przedziale od 562 m^2/g (węgiel ST-A-Pt-20%) do 734 m^2/g (węgiel ST-A). Również całkowita objętość porów V_t tych materiałów osiągnęła duże wartości w przedziale od 0,49 cm^3/g (węgiel ST-A-Pt-20%) do 0,64 cm^3/g (węgiel ST-A). Analizując wykresy izoterm adsorpcji przedstawione na rysunku 2 i parametry struktury porowatej tych kompozytów zamieszczone w tabeli 1, należy stwierdzić, że dodatek ok. 1%, 5%, 10%, jak też 20% wag. platyny powoduje sukcesywne zmniejszenie adsorpcji tych materiałów względem azotu na skutek wytworzenia się nieporowatych cząstek platyny z kwasu heksachloroplatynowego na etapie syntezy mezoporowatych kompozytów. Obecność tych nieporowatych cząstek metalicznej platyny o dużej gęstości prowadziła do zmniejszenia ilości porowatego węgla na gram próbki. Izotermy adsorpcji dla mezoporowatych kompozytów węglowo-platynowych w całym przedziale ciśnień względnych (od małych, poprzez średnie, do dużych) są położone wyraźnie niżej w porównaniu z wyjściowym węglem ST-A bez cząstek platyny. Oczywiście takie położenie izoterm adsorpcji ma swoje odzwierciedlenie w wartościach parametrów struktury porowatej, tj. S_{BET} , V_t , V_{me} czy V_{mi} porównywanych materiałów. Jak podkreślono to wyżej, wartości tych parametrów uległy zmniejszeniu. Warto podkreślić również, analizując wartości objętości porów (tab. 1), że obecność cząstek platyny nie powodowała właściwie zmian objętości mikroporów (V_{mi}), natomiast obserwowano zmniejszenie się objętości mezoporów (V_{me}).

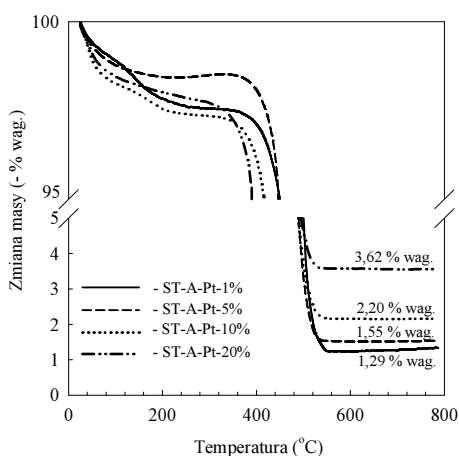
Na rysunku 3 przedstawiono funkcje rozkładu objętości porów badanego węgla ST-A oraz węglowych kompozytów z cząstkami platyny (ST-A-Pt-1%, ST-A-Pt-5%, ST-A-Pt-10%, ST-A-Pt-20%). Funkcje rozkładu składają się z dwóch pików: jeden w przedziale mikroporów i drugi w przedziale mezopororów. Piki odpowiadające mikroporom mają mniejszą dyspersję niż piki charakteryzujące mezopory. Maksima pików odpowiadających mikroporom są położone w pobliżu 2 nm, natomiast maksima pików odpowiadających mezoporom są położone w przedziale od 6,82 nm (węgiel ST-A-Pt-1%) do ok. 17,5 nm (węgiel ST-A-Pt-10% i ST-A-Pt-20%). Zmiany położenia maksimum pików dla mezopororów są wyraźnie widoczne. Obecność cząstek platyny wpłynęła także na dyspersję rozkładu, która była większa od dyspersji rozkładu dla czystego węgla. Dokładne wartości położenia maksimum pików, odpowiadające mikroporom (w_{mi}) i mezoporom (w_{me}), zostały przedstawione w tabeli 1, w której w ostatniej kolumnie zamieszczono także procentowy udział mezoporowatości w całkowitej porowatości materiałów węglowych. Okazuje się, że badane materiały węglowe charakteryzują się znacznie większą objętością mezopororów niż objętością mikroporów. Udział mezoporowatości w całkowitej porowatości badanych materiałów zmienia się w przedziale od 55 do 75%.

Na rysunku 4 przedstawiono widma szerokokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego otrzymane dla mezoporowatych kompozytów węglowo-platynowych. Wyniki pomiarów wykazały, że finalne kompozyty, otrzymywane metodą miękkiego odwzorowania z dodatkiem H_2PtCl_6 , zawierały metaliczną platynę. Piki potwierdzające obecność cząstek platyny oznaczono symbolem tego pierwiastka - Pt.



Rys. 4. Widma szerokokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego XRD dla kompozytowych materiałów z cząstkami platyny (ST-A-Pt-1%, ST-A-Pt-5%, ST-A-Pt-10%, ST-A-Pt-20%)

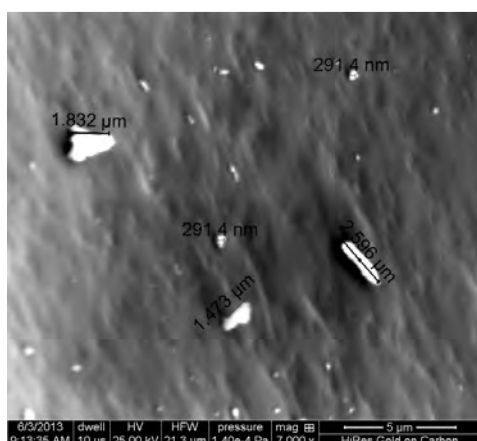
Fig. 4. Wide-angle XRD patterns of the composite materials with Pt particles (ST-A-Pt-1%, ST-A-Pt-5%, ST-A-Pt-10%, ST-A-Pt-20%)



Rys. 5. Termogravimetryczne krzywe zmiany masy kompozytowych materiałów z cząstkami platyny (ST-A-Pt-1%, ST-A-Pt-5%, ST-A-Pt-10%, ST-A-Pt-20%)

Fig. 5. Thermogravimetric profiles of weight change of composite materials with Pt particles (ST-A-Pt-1%, ST-A-Pt-5%, ST-A-Pt-10%, ST-A-Pt-20%)

Na rysunku 5 przedstawiono krzywe termograwimetryczne zmiany masy próbek ST-A-Pt-1%, ST-A-Pt-5% i ST-A-Pt-10% oraz ST-A-Pt-20% w trakcie ich wygrzewania w przedziale temperatur od 20 do 800°C w atmosferze przepływającego powietrza. Pozostałość próbek w % wag. oznaczono nad krzywymi odpowiadającymi badanym próbkom. Dla węgla o planowanej zawartości platyny 1%, 5%, 10% i 20% wag. pozostałość po procesie spalania próbek wynosi odpowiednio 1,29%, 1,55%, 2,20% oraz 3,62% wag. Wartości te wskazują, że tylko część platyny udało się wprowadzić do matrycy węglowej. Oznacza to również, że dla węgla otrzymywanych metodą miękkiego odwzorowania część nanocząstek platyny stracono na etapie syntezy tych materiałów oraz że platyna nie została jednorodnie rozprowadzona w matrycy węglowej. Analizując krzywe TG, obserwujemy, że badane mezoporowate materiały węglowe z cząstkami Pt były stabilne w atmosferze powietrza do temperatury około 400°C. Powyżej tej temperatury następowało utlenianie kompozytów. Proces kończył się w temperaturze ok. 530°C (ST-A-Pt-1% i ST-A-Pt-5%) oraz ok. 550°C (ST-A-Pt-10% i ST-A-Pt-20%).



Rys. 6. Zdjęcie ze skaningowego elektronowego mikroskopu (SEM) cząstek platyny w matrycy kompozytu węglowo-platynowego z 1% wag. Pt (ST-A-Pt-1%)

Fig. 6. SEM image of platinum particles in carbon matrix of carbon-platinum composite with 1 wt.% of Pt (ST-A-Pt-1%)



Rys. 7. Zdjęcie ze skaningowego elektronowego mikroskopu (SEM) cząstek platyny w matrycy kompozytu węglowo-platynowego z 10% wag. Pt (ST-A-Pt-10%)

Fig. 7. SEM image of platinum particles in carbon matrix of carbon-platinum composite with 10 wt.% of Pt (ST-A-Pt-10%)

Przeprowadzono również badania morfologii kompozytów węglowo-platynowych. W tym celu wykorzystano skaningową elektronową mikroskopię (SEM). Na rysunkach 6 i 7 przedstawiono wybrane zdjęcia SEM kompozytów węglowo-platynowych. Jak wynika z analizy tych zdjęć, cząstki platyny mają bardzo różne kształty i dość zróżnicowane wymiary. Dostrzec można cząstki o kształcie kulistym, pałeczkowatym, a także o kształcie nieregularnym. Wymiary

tych cząstek zmieniają się w dość szerokim przedziale od kilkudziesięciu nanometrów do kilku mikrometrów. Cząstki platyny są rozproszone w całej strukturze materiału kompozytowego, choć trudno uznać to rozproszenie za jednorodne. Warto również zwrócić uwagę na fakt, że cząstki Pt w kompozycie węglowym występują w formie pojedynczych cząstek oraz w postaci agregatów złożonych z dwóch i większej liczby tych cząstek.

Podsumowanie

Z powodzeniem zsyntezowano metodą miękkiego odwzorowania mezoporowate węgle z cząstkami platyny w jednoetapowym procesie, wykorzystując rezorcynol i formaldehyd jako prekursory węglowe, trójblokowy kopolimer Lutrol F127 jako miękką matrycę oraz kwas heksachloroplatynowy jako źródło cząstek metalicznej platyny. Otrzymane mezoporowate kompozyty węglowe zawierające od ok. 1 do ok. 4% wag. platyny miały duże powierzchnie właściwe (od ok. 550 do ok. 700 m²/g) i duże objętości porów (od ok. 0,5 do ok. 0,6 cm³/g) ze znacznym udziałem mezoporów, wynoszącym ponad 70%. Wymiar tych mezoporów w zależności od rodzaju kompozytu zmieniał się w przedziale od ok. 7 do ok. 17 nm. Badania XRD wskazały obecność cząstek metalicznej platyny w mezostrukturze kompozytów węglowo-platynowych. Analiza wyników otrzymanych metodą termograwimetryczną wykazała, że tylko część platyny udało się wprowadzić do struktury węglowej. Znaczną część platyny utracono na etapie syntezy węgla metodą miękkiego odwzorowania. Tym niemniej otrzymano kompozyty węglowo-platynowe zawierające od ok. 1 do ok. 4% wag. platyny. Badania TG wykazały również, że otrzymane materiały charakteryzowały się dość znaczną termiczną trwałością w atmosferze powietrza. Zdjęcia ze skaningowej elektronowej mikroskopii (SEM) wykazały znaczne zróżnicowanie kształtów i wymiarów cząstek platyny. Zaobserwowano zarówno nanocząstki, jak i mikrocząstki platyny, dość dobrze rozproszone w matrycy węglowej. W związku z tym, że otrzymane kompozytowe mezoporowate materiały węglowo-platynowe mają bardzo dobrze rozwiniętą strukturę porowatą i stosunkowo dużą zawartość cząstek platyny, mogą być one z powodzeniem wykorzystywane w odpowiednich procesach adsorpcyjnych i katalitycznych.

Podziękowanie

KJ i DW - Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2012/05/N/ST5/00246 oraz ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego jako grant BS 612 490.

JC - Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2011/03/N/ST5/04444.

Literatura

- [1] Li J., Gu J., Li H., Liang Y., Hao Y., Sun X., Wang L., Synthesis of highly ordered Fe-containing mesoporous carbon materials using soft templating route, *Micropor. Mesopor. Mater.* 2010, 128, 144-149.
- [2] Choma J., Kloske M., Zawisławski A., Jaroniec M., Synteza i właściwości mezoporowatych węgla otrzymanych z żywicy fenolowych w obecności polimerów blokowych, *Ochr. Środ.* 2007, 29, 1, 3-9.
- [3] Choma J., Jaroniec M., Zawisławski A., Mezoporowate węgle: synteza i właściwości, *Wiad. Chem.* 2008, 61, 373-402.
- [4] Streck L., Górka J., Jaroniec M., Polymer-templated mesoporous carbons with nickel nanoparticles, *Colloids & Surfaces* 2010, 362, 20-27.
- [5] 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.
- [6] Fuertes A.B., Synthesis of ordered nanoporous carbons of tunable mesopore size by templating SBA-15 silica materials, *Micropor. Mesopor. Mater.* 2004, 67, 273-281.
- [7] Kim C.H., Lee D.K., Pinnavaia T.J., Graphitic mesostructured carbon prepared from aromatic precursors, *Langmuir* 2004, 20, 5157-5159.
- [8] Lee J., Kim J., Hyeon T., Recent progress in the synthesis of porous carbon materials, *Adv. Mater.* 2006, 18, 2073.
- [9] Kruk M., Jaroniec M., Kim T.W., Ryoo R., Synthesis and characterization of hexagonally ordered carbon nanotubes, *Chem. Mater.* 2003, 15, 2815-2823.
- [10] Yang H., Yan Y., Liu Y., Zhang F., Zhang R., Meng Y., Li M., Xie S., Tu B., Zhao D., A simple melt impregnation method to synthesize ordered mesoporous carbon and carbon nanofiber bundles with graphitized structure from pitches, *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 17320-17328.
- [11] Song H., Li L., Che X., The synthesis of ordered mesoporous carbons via a template method, *New Carbon Mater.* 2006, 21, 374-383.
- [12] Cao Y.L., Chang X., Synthesis of silver nanoparticles within ordered CMK-3 mesoporous carbon, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2005, 156, 423-426.
- [13] Zhu S., Zhou H., Hibino M., Honma I., Ichihara M., Synthesis of MnO₂ nanoparticles confined in ordered mesoporous carbon using a sonochemical method, *Funct. Mater.* 2005, 15, 381-386.
- [14] Sun J., Bao X., Textural manipulation of mesoporous materials for hosting of metallic nanocatalysts, *Chem. Eur. J.* 2008, 14, 7478-7488.
- [15] Wikander K., Hungria A.B., Midgley P.A., Palmqvist A.E.C., Holmberg K., Thomas J.M., Incorporation of platinum nanoparticles in ordered mesoporous carbon, *J. Colloid Interface Sci.* 2007, 305, 204-208.
- [16] Lee H.I., Joo S.H., Kim J.H., You D.J., Kim J.M., Park J.-N., Chang H., Pak Ch., Ultrastable Pt nanoparticles supported on sulfur-containing ordered mesoporous carbon via strong metal-support interaction, *J. Mater. Chem.* 2009, 19, 5934-5939.
- [17] Yang Y.-X., Bourgeois L., Zhao Ch., Zhao D., Chaffee A., Webley P.A., Ordered micro-porous carbon molecular sieves containing well-dispersed platinum nanoparticles for hydrogen storage, *Micropor. Mesopor. Mater.* 2009, 119, 39-46.
- [18] Scholz K., Scholz J., McQuillan A.J., Wagner G., Klepel O., Partially embedded highly dispersed Pt nanoparticles in mesoporous carbon with enhanced leaching stability, *Carbon* 2010, 48, 1788-1798.
- [19] Zhou J., He J., Wang T., Sun D., Zhao G., Chen X., Wang D., Di Z., NiCl₂ assisted synthesis of ordered mesoporous carbon and a new strategy for a binary catalyst, *J. Mater. Chem.* 2008, 18, 5776-5781.

- [20] Zhou J.-H., He J.-P., Ji Y.-J., Dang W.-J., Liu X.-L., Zhao G.-W., Zhang C.-X., Zhao J.-S., Fu Q.-B., Hu H.-P., CTAB assisted microwave synthesis of ordered mesoporous carbon supported Pt nanoparticles for hydrogen electro-oxidation, *Electrochim. Acta* 2007, 52, 4691-4695.
- [21] Lei Z., An L., Dang L., Zhao M., Shi J., Bai S., Cao Y., Highly dispersed platinum supported on nitrogen-containing ordered mesoporous carbon for methanol electrochemical oxidation, *Micropor. Mesopor. Mater.* 2009, 119, 30-38.
- [22] Cui X., Shi J., Zhang L., Ruan M., Gao J., PtCo supported on ordered mesoporous carbon as an electrode catalyst for methanol oxidation, *Carbon* 2009, 47, 186-194.
- [23] Wang X., Liang C., Dai S., Facile synthesis of ordered mesoporous carbons with high thermal stability by self-assembly of resorcinol-formaldehyde and block copolymers under highly acidic conditions, *Langmuir* 2008, 24, 7500-7505.
- [24] Brunauer S., Emmett P.H., Teller E., Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.* 1938, 60, 309-319.
- [25] Gregg S.J., Sing K.S.W., Adsorption, Surface Area and Porosity, 2nd Ed., Academic Press, New York 1982.
- [26] Jaroniec M., Kaneko K., Physicochemical foundations for characterization of adsorbents by using high-resolution comparative plots, *Langmuir* 1997, 13, 6589-6596.
- [27] Choma J., Jaroniec M., Nowe metody opisu struktury porowatej węgla aktywnych na podstawie danych adsorpcyjnych, *Ochr. Środ.* 1999, 21, 3, 13-17.
- [28] Kruk M., Jaroniec M., Gadkaree K.P., Nitrogen adsorption studies of novel synthetic active carbons, *J. Col. Inter. Sci.* 1997, 192, 250-256.
- [29] Kruk M., Jaroniec M., Sayari A., Application of large pore MCM-41 molecular sieves to improve pore size analysis using nitrogen adsorption measurements, *Langmuir* 1997, 13, 6267-6273.
- [30] Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.P., The determination of pore volume and area distribution in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms, *J. Am. Chem. Soc.* 1951, 73, 373-380.
- [31] Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Mascou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemienińska T., Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure Appl. Chem.* 1985, 57, 603-619.

Synthesis and Study of Adsorption Properties of Mesoporous Carbon-Platinum Composites

A relatively simple way of mesoporous carbon composites with platinum particles obtention was proposed. Soft templating in the acidic environment method was used. Also resorcinol and formaldehyde were used as carbon precursors, triblock copolymer Lutrol F127 as the soft matrix and chloroplatinic acid as the source of metallic platinum particles. Four different, relatively small and large (1, 5, 10 and 20 wt.%) portions of platinum were embedded into the carbon matrix.

Physicochemical properties of mesoporous carbon-platinum composites were investigated. Based on the low-temperature nitrogen adsorption isotherms total surface area, total pore volume, volume of micro and mesopores, exterior surface and the pore size distribution function (using the Kruk-Jaroniec-Sayari method - KJS) and average pore size of tested composites were determined. Wide-angle X-ray diffraction (XRD) research allowed us to confirm the presence of platinum particles in the structure of carbon materials studied. SEM photos allowed to determine the morphology of these materials. However, thermogravimetric measurements provided an answer to the question of the thermal stability of mesoporous carbon-platinum composites and the platinum particle content in the carbon matrix.

Nevertheless, the presence of nonporous platinum particles of a large mass deteriorates the adsorption properties of mesoporous carbon-platinum composites, the obtained carbon-platinum composite materials showed high specific surface areas (in the range of 560 to

700 m²/g) as well as large total pore volumes (in the range of 0.5 to 0.6 cm³/g), with the contribution of mesoporosity volume between 55-75%. Pore size distribution functions showed presence of micropores with 2 nm width and mesopores with width between 7÷17 nm. XRD and thermogravimetric measurements confirmed the presence of platinum particles in carbon composites. SEM photos indicate noticeable differences of platinum particles size and shape. It has been observed that both nanoparticles and microparticles of platinum are covering entire analyzed area, but it is hardly homogeneous dispersion. Well-developed porous structure of the carbon-platinum composites gives an opportunities for the application of those materials to specific adsorption, catalytic processes and especially in water treatment processes.

Keywords: mesoporous composite materials, synthesis, soft-template method, triblock copolymer, platinum particles, adsorption, XRD, SEM, TG