

Jerzy CHOMA<sup>1</sup>, Marcin KLOSKE<sup>1</sup>, Aleksandra DZIURA<sup>1</sup>, Kamila STACHURSKA<sup>1</sup>  
Mietek JARONIEC<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Wojskowa Akademia Techniczna, Instytut Chemii  
ul. gen. S. Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa

<sup>2</sup> Kent State University, Department of Chemistry and Biochemistry  
Kent, OH 44 242, USA  
e-mail: jerzy.choma@wat.edu.pl

## Otrzymywanie i badanie właściwości adsorpcyjnych mikroporowatych kul węglowych

### Preparation and Studies of Adsorption Properties of Microporous Carbon Spheres

The modified Stöber method involving a one-step simultaneous calcination and activation was used to obtain highly microporous carbon spheres. Resorcinol and formaldehyde were used as carbon precursors, potassium oxalate was employed as an activating agent and carbon source, and ammonia was used as a polymerization catalyst. The resulting spherical phenolic resins containing potassium salt were subjected to simultaneous carbonization and activation at 600°C for 4 hours in flowing nitrogen. However, non-activated carbon spheres (without potassium oxalate) were carbonized at 600°C for 2 hours in flowing nitrogen. The simultaneous carbonization and activation of polymeric spheres afforded carbon spheres with much higher microporosity than that in the spheres obtained without potassium salt. In the case of activated spheres each the specific surface area, the total pore volume and the micropore volume increased about twice. The obtained carbon spheres featured the specific surface area of 1490 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, total pore volume of 0.74 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, the ultramicropore volume of 0.38 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> and the micropore volume of 0.61 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>. A well-developed microporosity, in particular ultramicroporosity (pores of sizes below 1.0 nm), has an essential influence of adsorption of CO<sub>2</sub>. The activated spheres adsorbed 7.67 mmol g<sup>-1</sup> at 0°C and 1 atm. These spheres featured also high working capacity with respect to CO<sub>2</sub> equal 4.23 mmol g<sup>-1</sup> estimated as the difference between the gas uptake at 30°C and 1 atm and the gas uptake at 60°C and 0.0013 atm. The pore size distributions calculated from nitrogen adsorption isotherms at -196°C and from CO<sub>2</sub> adsorption isotherms at 0°C by using the density functional theory for heterogeneous surfaces, 2D-NLDFT, are also shown. These distributions confirmed a significant development of microporosity in the activated carbon spheres. Also, the isosteric heat of CO<sub>2</sub> adsorption was calculated by using CO<sub>2</sub> adsorption isotherms measured in the temperature range from 0 to 60°C. The isosteric heat of adsorption on activated carbon spheres varies from 40 kJ mol<sup>-1</sup> to about 25 kJ mol<sup>-1</sup>. This study shows that a simultaneous carbonization and activation of phenolic resin spheres affords carbon spheres with high microporosity suitable for CO<sub>2</sub> capture at ambient conditions.

**Keywords:** microporous carbon spheres, porosity, CO<sub>2</sub> adsorption

### Wstęp

Wysoce porowate materiały węglowe w istotny sposób przyczyniają się do rozwiązywania problemów związanych z magazynowaniem energii czy ochroną

środowiska. Wynika to z ich wyjątkowych fizykochemicznych właściwości: bardzo dużej powierzchni właściwej, dużej objętości porów, możliwości modyfikacji powierzchni, dodawania heteroatomów, znacznej odporności chemicznej i termicznej, małej gęstości oraz niskich kosztów ich otrzymywania [1-4]. W szczególności wśród potencjalnych zastosowań nanoporowatych materiałów węglowych, wynikających z ich właściwości adsorpcyjnych, uwzględnić należy wychwytywanie i magazynowanie dwutlenku węgla, metanu i wodoru [4-7]. Zainteresowanie adsorpcją pierwszego z tych gazów wynika z potrzeby ograniczenia emisji CO<sub>2</sub>, globalnego ocieplenia oraz zmian klimatycznych. Nadmiar CO<sub>2</sub> w atmosferze jest spowodowany spalaniem paliw kopalnianych. Natomiast potrzeba skutecznego magazynowania wodoru wynika przede wszystkim z jego zastosowania w ogniwach paliwowych oraz innych potrzeb energetycznych [1, 3]. W celu adsorpcji CO<sub>2</sub>, oprócz nanoporowatych materiałów węglowych, bada się również takie porowate materiały, jak: zeolity [8], modyfikowane krzemionki [9], organokrzemionki [10], porowate polimery [11] czy materiały metaloorganiczne [12]. Tym niemniej wydaje się, że w celu adsorpcji CO<sub>2</sub> ciągle wiodącą rolę odgrywają nanoporowate materiały węglowe. Adsorbenty te są najczęściej otrzymywane z powszechnie dostępnych i niedrogich prekursorów, takich jak: węgiel, pak naftowy, drewno oraz różne biomasy. Ostatnio bardzo mikroporowate węgle otrzymywano w wyniku karbonizacji soli organicznych [13, 14]. Węgłe te zaproponowano jako dobre adsorbenty CO<sub>2</sub> z uwagi na ich bardzo dobrze rozwiniętą strukturę mikroporowatą. Atkinson i Rood [15] karbonizowali octany litu, sodu oraz potasu i otrzymali bardzo mikroporowate węgle o powierzchni właściwej osiągającej wartość 740 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, całkowitej objętości porów równej 0,51 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> i objętości mikroporów równej 0,44 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>. Mikroporowatość tych węgli stanowiła ponad 70% całkowitej porowatości. Sevilla i Fuertes [16] pokazali, że w wyniku karbonizacji glukonianów, cytrynianów i alginianów sodu, potasu i wapnia też można otrzymywać porowate węgle o powierzchni właściwej równej 1960 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, całkowitej objętości porów równej 1,08 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> i objętości mikroporów równej 0,85 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>.

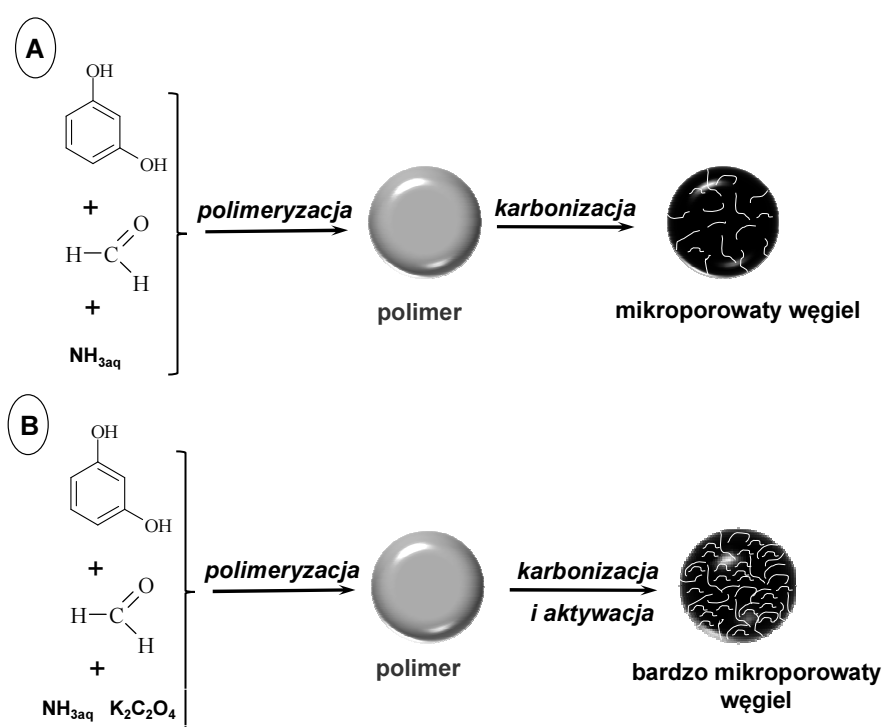
Dość często, w celu dodatkowego rozwinięcia powierzchni i porowatości, a w konsekwencji poprawienia właściwości adsorpcyjnych węgli, stosuje się proces ich posyntezywej aktywacji zarówno fizycznej, jak i chemicznej. Wcześniejsze badania Jarońca i innych [17-19] pokazały, że proces aktywacji węgli otrzymanych z żywicy fenolowej przy użyciu CO<sub>2</sub>, pary wodnej, KOH oraz K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> i K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> prowadzi do znacznego rozwinięcia mikroporowatości.

Możliwy jest też proces jednoetapowej karbonizacji i aktywacji. Ludwinowicz i Jaroniec [20] otrzymali bardzo mikroporowate kule węglowe, stosując zmodyfikowaną metodę Stöbera [21]. Do syntezy mikroporowatych kul użyto formaldehydu i rezorcyny jako prekursorów węglowych, amoniaku jako katalizatora reakcji polimeryzacji żywicy oraz szczawianu potasu jako czynnika aktywującego. Podobny sposób postępowania zastosowano w niniejszej pracy. Zmodyfikowaną metodą Stöbera otrzymano nieaktywowane i aktywowane kule węglowe o znacząco rozwiniętej mikroporowatości oraz zbadano ich właściwości adsorpcyjne, szczególnie względem dwutlenku węgla w szerokim przedziale temperatur.

## 1. Część doświadczalna

### 1.1. Synteza nieaktywowanych i aktywowanych kul węglowych

Nieaktywowane i aktywowane kule węglowe otrzymywano według nieznacznie zmodyfikowanego przepisu przedstawionego przez Ludwinowicz i Jarońca [20]. Schemat ilustrujący sposób otrzymywania nieaktywowanych kul węglowych (ścieżka A) i aktywowanych kul węglowych (ścieżka B) przedstawiono na rysunku 1. W kolbie okrągłodennej o poj. 100 ml wyposażonej w mieszadło magnetyczne przygotowano roztwór wodno-alkoholowy, składający się z 20 ml wody dejonizowanej i 8 ml etanolu (Chempur, Polska), który podgrzano do temperatury 30°C. Do tego roztworu dodano 0,2 ml wodnego roztworu amoniaku (25% wag.) (Chempur, Polska) oraz 0,2 g rezorecyiny (Sigma-Aldrich, Niemcy) (ścieżka A na rysunku 1).



Rys. 1. Schemat syntezy nieaktywowanych (A) i aktywowanych (B) mikroporowatych kul węglowych

Fig. 1. Scheme illustrating synthesis of the non-activated (A) and activated (B) microporous carbon spheres

W przypadku otrzymywania aktywowanych kul węglowych (ścieżka B na rysunku 1) dodawano także 1,65 g jednowodnego szczawianu potasu (Chempur, Polska) jako aktywatora, a następnie mieszano przez 30 min. Po tym czasie do kolby wkroplono 0,28 ml 37% wag. roztworu formaldehydu (Chempur, Polska) i mieszano 24 godziny. W ciągu tych 24 godz. mieszanina najpierw zmętniała,

a następnie zmieniała zabarwienie od białego poprzez jasnoróżowe aż do ciemno-pomarańczowego w miarę wzrostu powstających cząstek. Po 24 godzinach mieszaninę przeniesiono do szczelnie zakręcanej probówki teflonowej o poj. 50 ml, którą następnie umieszczono w stalowym autoklawie. Autoklaw wstawiono do suszarki laboratoryjnej i ogrzewano w temp. 100°C w ciągu 24 godz., prowadząc w ten sposób obróbkę hydrotermiczną. Po 24 godz. autoklaw wraz z zawartością schłodzono do temperatury pokojowej, a następnie otrzymany produkt wielokrotnie przemywano świeżymi porcjami alkoholu etylowego i wirowano za pomocą wirówki laboratoryjnej z prędkością 2000 obr. min<sup>-1</sup>. Po odwirowaniu produkt przenoszono na szalkę Petriego i suszono w suszarce laboratoryjnej w ciągu 12 godz. Otrzymany materiał polimerowy (ok. 0,2 g) był drobnoziarnistym proszkiem o barwie pomarańczowobrunatnej. Polimer przeniesiono do łożeczki kwarcowej i umieszczono w rurze kwarcowej pieca elektrycznego typ PRC 35HM firmy Czylok, Polska. Karbonizację (ścieżka A na rysunku 1) lub karbonizację z aktywacją (ścieżka B na rysunku 1) prowadzono w atmosferze przepływającego azotu z szybkością 15 dm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> według następującego programu temperaturowego: ogrzewanie od temperatury pokojowej do temperatury 350°C z szybkością 1°C min<sup>-1</sup>, a następnie ogrzewanie w tej temperaturze przez 2 godz.; dalej ogrzewanie od temperatury 350°C do temperatury 600°C z szybkością 1°C min<sup>-1</sup>, a następnie ogrzewanie w tej temperaturze węgla nieaktywowanego przez 2 godz., a aktywowanego przez 4 godz. Po czym materiał węglowy schłodzono do temperatury pokojowej w atmosferze przepływającego azotu. Materiał ten przemywano najpierw kilkakrotnie 0,01 M roztworem kwasu solnego (Chempur, Polska), a następnie wodą dejonizowaną aż do pH przesącza równego 7. Ostatecznie materiał suszono w temperaturze 100°C przez 12 godz. Nieaktywowane kule węglowe oznaczono symbolem K, natomiast aktywowane kule węglowe symbolem K-A.

## 1.2. Pomiary

Zdjęcia mikroskopowe badanych materiałów węglowych wykonano za pomocą skaningowego elektronowego mikroskopu (SEM) Zeiss Ultra Plus (Niemcy), wykorzystując napięcie 2 kV.

Izotermie adsorpcji: N<sub>2</sub> w temperaturze -196°C oraz CO<sub>2</sub> w temperaturze: 0, 10, 20, 25, 30, 40, 50 i 60°C wyznaczono za pomocą objętościowego analizatora powierzchni i porowatości ASAP 2020 wyprodukowanego przez firmę Micromeritics Instrument Corp., Norcross, GA, USA.

## 1.3. Obliczenia

Do obliczeń standardowych parametrów charakteryzujących strukturę porowatą badanych materiałów węglowych wykorzystano niskotemperaturowe (-196°C) izotermie adsorpcji azotu. Powierzchnię właściwą ( $S_{\text{BET}}$ ) wyznaczono za pomocą równania Brunauera-Emmetta-Tellera (BET) w przedziale ciśnień względnych od 0,05 do 0,2, stosując powierzchnię zajmowaną przez pojedynczą cząsteczkę azotu

w monowarstwie  $0,162 \text{ nm}^2$  [22]. Całkowitą objętość porów  $V_t$  obliczono, przekształcając wartość adsorpcji odpowiadającą ciśnieniu względnemu równemu  $0,99$  w objętość ciekłego azotu (w warunkach eksperymentu) równą właśnie objętości porów wypełnionych tym adsorbentem [23]. Funkcję rozkładu objętości porów obliczono na podstawie gałęzi adsorpcyjnej izotermy adsorpcji azotu, wykorzystując metodę z teorii funkcjonału gęstości dla niejednorodnej powierzchni węglowej 2D-NLDFT opracowaną przez Jagiełłę i Oliviera [24, 25]. Do obliczeń wykorzystano program numeryczny SAIEUS napisany przez Jagiełłę. Objętość ultramikroporów ( $V_{\text{ultra}}$ , tj. porów o wymiarach mniejszych od  $1,0 \text{ nm}$ ), objętość mikroporów ( $V_{\text{mikro}}$ , tj. porów o wymiarach mniejszych od  $2 \text{ nm}$ ) oraz objętość mezoporów ( $V_{\text{mezo}}$ , tj. porów o wymiarach zawartych w przedziale od  $2$  do  $50 \text{ nm}$ ) obliczono na podstawie funkcji rozkładu objętości porów wyznaczonej metodą 2D-NLDFT.

Izosteryczne ciepło adsorpcji  $\text{CO}_2$  ( $q_{\text{st}}$ ) obliczono na podstawie izoterm adsorpcji  $\text{CO}_2$  w temperaturze:  $0, 10, 20, 25, 30, 40, 50$  i  $60^\circ\text{C}$  za pomocą równania Clausiusa-Clapeyrona [26]:

$$q_{\text{st}} = RT^2 \left( \frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_a \quad (1)$$

gdzie  $R$  jest uniwersalną stałą gazową,  $T$  jest temperaturą adsorpcji,  $p$  jest ciśnieniem równowagowym i  $a$  jest wartością adsorpcji.

## 2. Wyniki badań i dyskusja

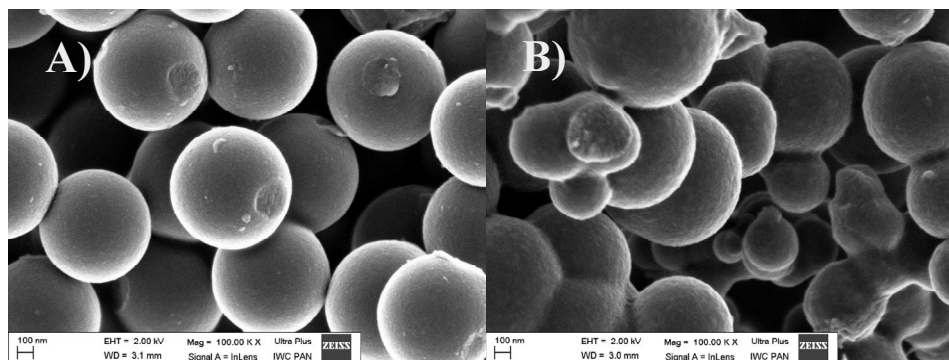
Najważniejszym celem niniejszej pracy było otrzymanie z żywicy rezorcynowo-formaldehidowej nieaktywowanych i aktywowanych materiałów węglowych o kulistej morfologii oraz o dobrze rozwiniętej strukturze porowatej, zapewniającej dobre właściwości adsorpcyjne, szczególnie w stosunku do  $\text{CO}_2$ .

### 2.1. Charakterystyka badanych materiałów węglowych na podstawie zdjęć SEM

Morfologię otrzymanych materiałów węglowych badano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego SEM. Na rysunku 2 przedstawiono zdjęcia SEM nieaktywowanych kul węglowych (A) oraz aktywowanych kul węglowych (B). Zdjęcia te przedstawiono dla powiększenia  $100\,000$  razy.

Jak wynika z przedstawionych zdjęć, nieaktywowane kule węglowe były regularne, a ich średnica mieściła się w przedziale od ok.  $700$  do ok.  $800 \text{ nm}$ . Natomiast aktywowane kule węglowe były bardzo nieregularne i najmniejsze z nich miały średnice ok.  $400 \text{ nm}$ , a największe ok.  $900 \text{ nm}$ . Warto również zauważyć, że o ile niektóre z aktywowanych kul węglowych były posklejane, to nieaktywowane kule węglowe były wyraźnie odseparowane od siebie. Te różnice wpływające na wymiary kul i ich niejednorodność mogły wynikać z efektów wytrącania się kul

w procesie polimeryzacji, dodawania szczawianu potasu oraz różnic w wartościach pH dla obu procesów.



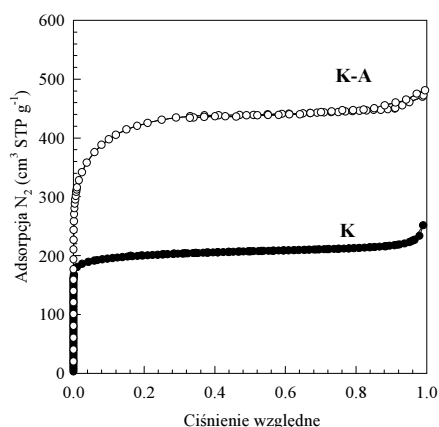
Rys. 2. Zdjęcia SEM nieaktywowanych (A) i aktywowanych (B) kul węglowych

Fig. 2. SEM images of the non-activated (A) and activated (B) carbon spheres

Warto podkreślić, że kulista morfologia otrzymanych materiałów węglowych, niezwykle ważna w niektórych zastosowaniach, została zachowana w obu procesach, zarówno karbonizacji, jak i jednoetapowej karbonizacji i aktywacji po dodaniu szczawianu potasu. Wydaje się, że szczawian potasu został równomiernie rozprowadzony w kulach żywicy fenolowej na etapie ich formowania. Ponadto dodatek tej soli, zawierającej aniony szczawianowe, nieznacznie zwiększył ilość węgla po procesie karbonizacji i aktywacji prekursorów organicznych. Stało się tak dlatego, że sól aktywująca (szczawian potasu) została bezpośrednio wbudowana do matrycy polimerowej, pozwalając na jednoczesną karbonizację i aktywację. Taka strategia pozwoliła na otrzymanie kulistych materiałów węglowych o bardzo dobrze rozwiniętej strukturze porowatej, co zostanie przedstawione w dalszej części pracy.

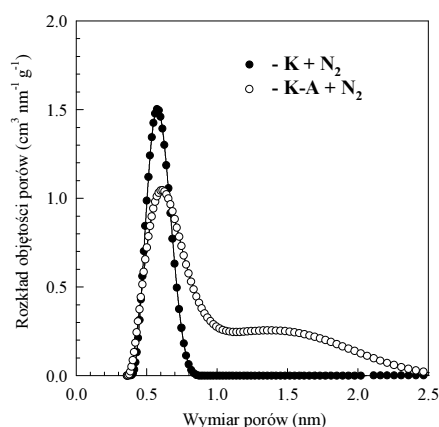
## 2.2. Charakterystyka badanych materiałów na podstawie adsorpcji $N_2$

Parametry charakteryzujące strukturę porowatą badanych materiałów wyznaczono na podstawie niskotemperaturowych ( $-196^\circ\text{C}$ ) izoterm adsorpcji azotu, które pokazano na rysunku 3A. Obie izotermy można uważać, pod względem kształtu, za klasyczne izotermy I typu według klasyfikacji IUPAC z minimalnymi pętlami histerezy, tak że gałęzie desorpcyjne niemal pokrywają się z gałęziami adsorpcyjnymi. Właściwości adsorpcyjne węgla K-A względem azotu były ponad dwukrotnie większe od właściwości adsorpcyjnych węgla K, co ilustruje przebieg obu izoterm. Na podstawie tych izoterm wyznaczono powierzchnię właściwą  $S_{\text{BET}}$ , całkowitą objętość porów  $V_t$ , objętość ultramikroporów  $V_{\text{ultra}}$ , mikroporów  $V_{\text{mikro}}$  i mezoporów  $V_{\text{mezo}}$ , a także mikroporowatość obu badanych węgli.



Rys. 3A. Izotermy adsorpcji-desorpcji azotu wyznaczone w temp.  $-196^{\circ}\text{C}$  dla nieaktywowanego węgla K i aktywowanego węgla K-A

Fig. 3A. Nitrogen adsorption-desorption isotherms measured at  $-196^{\circ}\text{C}$  for non-activated carbon K and activated carbon K-A



Rys. 3B. Funkcje rozkładu objętości porów dla nieaktywowanego węgla K i aktywowanego węgla K-A obliczone na podstawie izoterm adsorpcji azotu

Fig. 3B. Pore size distribution functions for non-activated carbon K and activated carbon K-A calculated by using nitrogen adsorption isotherms

W tabeli 1 przedstawiono wartości tych parametrów dla obu analizowanych węgli. Wartości te dowodzą skuteczności aktywacji za pomocą szczawianu potasu. Powierzchnia właściwa  $S_{\text{BET}}$  istotnie wzrosła z  $680 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (K) do  $1490 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (K-A), całkowita objętość porów  $V_t$  wzrosła z  $0,39 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  (K) do  $0,74 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  (K-A), objętość ultramikroporów  $V_{\text{ultra}}$  z  $0,31 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  (K) do  $0,38 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  (K-A), a objętość mikroporów  $V_{\text{mikro}}$  wzrosła z  $0,32 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  (K) do  $0,61 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  (K-A). Objętość mezoporów  $V_{\text{mezo}}$  wzrosła z  $0,07$  do  $0,13 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , natomiast mikroporowatość nie zmieniła się i wynosiła 82%.

Tabela 1. Parametry struktury porowatej badanych nanoporowatych kul węglowych wyznaczone na podstawie niskotemperaturowej ( $-196^{\circ}\text{C}$ ) adsorpcji azotu

Table 1. Structural parameters calculated on the basis of low-temperature ( $-196^{\circ}\text{C}$ ) nitrogen adsorption data for nanoporous carbon spheres studied

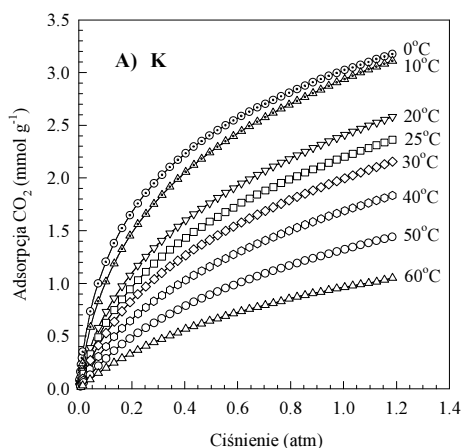
Nanoporowate kule	$S_{\text{BET}}$ $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	$V_t$ $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	$V_{\text{ultra}}$ $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	$V_{\text{mikro}}$ $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	$V_{\text{mezo}}$ $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	Mikroporowatość, %
K	680	0,39	0,31	0,32	0,07	82
K-A	1490	0,74	0,38	0,61	0,13	82

$S_{\text{BET}}$  - powierzchnia właściwa obliczona metodą Brunauera-Emmetta-Tellera na podstawie izotermy adsorpcji azotu w przedziale ciśnień względnych  $0,05 \div 0,2$ ;  $V_t$  - całkowita objętość porów wyznaczona na podstawie pojedynczego punktu na izotermie adsorpcji azotu dla ciśnienia względnego równego ok. 0,99;  $V_{\text{ultra}}$  - objętość ultramikroporów o wymiarach mniejszych od 1,0 nm obliczona w wyniku całkowania funkcji rozkładu objętości porów metodą 2D-NLDFT;  $V_{\text{mikro}}$  - objętość mikroporów o wymiarach mniejszych od 2 nm obliczona w wyniku całkowania funkcji rozkładu objętości porów metodą 2D-NLDFT;  $V_{\text{mezo}}$  - objętość mezoporów o wymiarach od 2 do 50 nm obliczona z różnicy całkowitej objętości porów  $V_t$  i objętości mikroporów  $V_{\text{mikro}}$ ; Mikroporowatość - stosunek objętości mikroporów  $V_{\text{mikro}}$  do całkowitej objętości porów  $V_t$  wyrażony w %

Na rysunku 3B przedstawiono funkcje rozkładu objętości porów obliczone na podstawie gałęzi adsorpcyjnych izoterm adsorpcji azotu, wykorzystując metodę z teorii funkcjonału gęstości dla niejednorodnej powierzchni 2D-NLDFT. Funkcje te potwierdzają istotny wpływ aktywującego szczawianu potasu na rozwinięcie struktury porowatej kul węglowych. Obserwowano znaczące rozwinięcie struktury mikroporowatej kul węglowych K-A w porównaniu z kulami węglowymi K. Świadczy o tym szeroki pik występujący w przedziale od ok. 1,0 do ok. 2,5 nm.

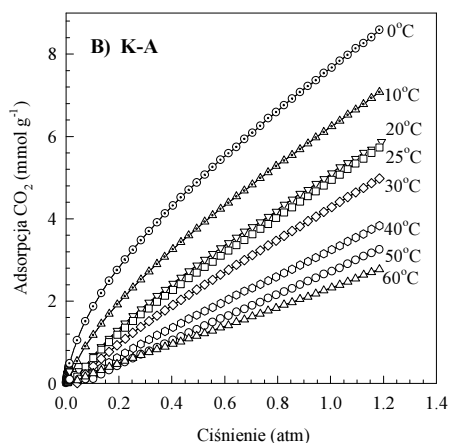
### 2.3. Charakterystyka badanych materiałów na podstawie adsorpcji CO<sub>2</sub>

Adsorpcję CO<sub>2</sub> na kulistych węglach K i K-A mierzono w szerokim przedziale temperatur od 0 do 60°C w funkcji ciśnienia zmieniającego się od 0 do ok. 1,2 atm. Autorom zależało na zbadaniu wpływu rozwijania mikroporowatości materiału węglowego na wielkość adsorpcji CO<sub>2</sub> w różnych temperaturach. Na rysunkach 4A i 4B pokazano izotermy adsorpcji CO<sub>2</sub> (w mmol g<sup>-1</sup>) w funkcji ciśnienia (w atm) odpowiednio dla węgla K oraz węgla K-A.



Rys. 4A. Izotermy adsorpcji CO<sub>2</sub> wyznaczone w temp. 0, 10, 20, 25, 30, 40, 50 i 60°C dla nieaktywowanego węgla K

Fig. 4A. CO<sub>2</sub> adsorption isotherms measured for non-activated carbon K at 0, 10, 20, 25, 30, 40, 50 and 60°C



Rys. 4B. Izotermy adsorpcji CO<sub>2</sub> wyznaczone w temp. 0, 10, 20, 25, 30, 40, 50 i 60°C dla aktywowanego węgla K-A

Fig. 4B. CO<sub>2</sub> adsorption isotherms measured for activated carbon K-A at 0, 10, 20, 25, 30, 40, 50 and 60°C

Jak wynika z porównania izoterm przedstawionych na obu rysunkach, zdecydowanie lepszą adsorpcją CO<sub>2</sub> charakteryzował się węgiel K-A, czego zresztą należało się spodziewać. Izotermy adsorpcji CO<sub>2</sub> wyznaczone w różnych temperaturach od 0 do 60°C wykorzystano po pierwsze do wyznaczenia zależności temperaturowej maksymalnej ilości CO<sub>2</sub> zaadsorbowanego pod ciśnieniem 1 i 0,0013 atm, po drugie do wyznaczenia roboczej pojemności adsorpcyjnej CO<sub>2</sub> obu badanych węgli i wreszcie po trzecie do wyznaczenia izosterycznego ciepła adsorpcji CO<sub>2</sub> na obu



adsorbentach. W tabeli 2 przedstawiono maksymalne ilości CO<sub>2</sub> zaadsorbowanego w temperaturach od 0 do 60°C dla dwóch różnych ciśnień 1 i 0,0013 atm dla obu badanych węgli K i K-A. Maksymalna ilość CO<sub>2</sub> zaadsorbowanego na węglu K-A była bliska 7,7 mmol g<sup>-1</sup> w temperaturze 0°C i pod ciśnieniem 1 atm.

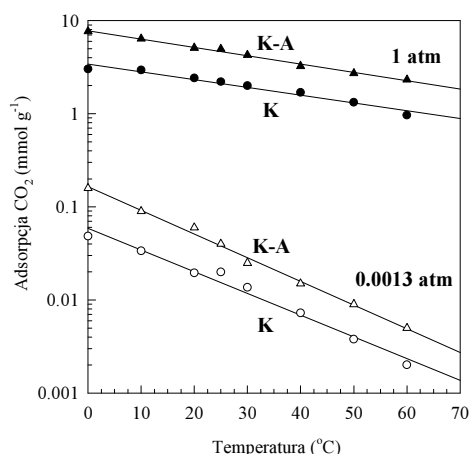
Tabela 2. Maksymalne ilości CO<sub>2</sub> zaadsorbowanego w temperaturach od 0 do 60°C i pod ciśnieniem 1 i 0,0013 atm na nieaktywowanych K i aktywowanych K-A kulach węglowych

Table 2. Values of the CO<sub>2</sub> uptake for the non-activated carbon spheres K and activated carbon spheres K-A at different temperatures (0÷60°C) and pressure 1 and 0.0013 atm

Temperatura °C	K (1 atm) mmol/g	K (0,0013 atm) mmol/g	K-A (1 atm) mmol/g	K-A (0,0013 atm) mmol/g
0	3,03	0,05	7,67	0,16
10	2,94	0,03	6,38	0,09
20	2,41	0,02	5,11	0,06
25	2,20	0,02	4,95	0,04
30	2,00	0,01	4,23	0,03
40	1,69	0,007	3,25	0,03
50	1,32	0,004	2,72	0,009
60	0,96	0,002	2,33	0,005

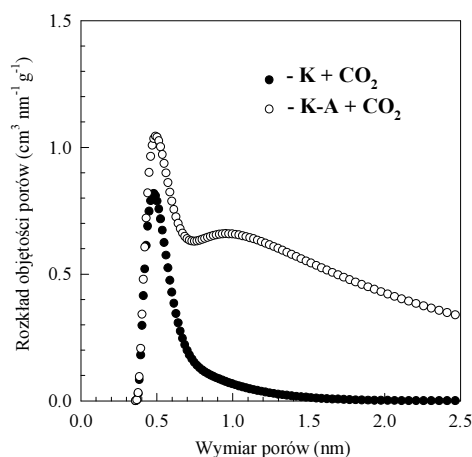
Na rysunku 5A przedstawiono zależność maksymalnej ilości CO<sub>2</sub> zaadsorbowanego w mmol g<sup>-1</sup> w skali logarytmicznej w funkcji temperatury zmieniającej się w przedziale od 0 do 60°C dla dwóch różnych wartości ciśnienia adsorbentu 1 i 0,0013 atm. Maksymalne ilości zaadsorbowanego CO<sub>2</sub> wykazują bardzo dobrą eksponencjalną zależność od temperatury. Dla wszystkich linii prostych na rysunku 5A współczynniki korelacji są większe od 0,98. Taką eksponencjalną zależność po raz pierwszy pokazali Ludwinowicz i Jaroniec [20].

Pojemność roboczą danego materiału węglowego względem CO<sub>2</sub> można wyznaczyć na podstawie różnicy maksymalnej adsorpcji CO<sub>2</sub> w temperaturze 30°C (pod ciśnieniem 1 atm) oraz maksymalnej adsorpcji CO<sub>2</sub> w temperaturze 60°C (pod ciśnieniem 0,0013 atm) [27]. Dla kulistego materiału węglowego K pojemność robocza wynosiła 2,00 mmol g<sup>-1</sup>, a dla kulistego materiału węglowego K-A 4,23 mmol g<sup>-1</sup>. W prezentowanej pracy posłużono się takim samym sposobem wyznaczania pojemności roboczej materiałów węglowych, jaki zaproponowano, w pewien arbitralny sposób, w pracach [20] i [27]. Oczywiście, w literaturze znaleźć można inne sposoby wyznaczania tej pojemności. Wydaje się, że wykorzystany sposób wyznaczania pojemności roboczej jest do przyjęcia z uwagi na niezbyt drastyczne praktyczne warunki ciśnienia i temperatury. Wartość pojemności roboczej danego porowatego materiału ma ogromne znaczenie w zastosowaniu tego materiału w zmiennociśnieniowej adsorpcji (PSA). Im większa wartość tej pojemności roboczej, tym lepiej.



Rys. 5A. Maksymalne ilości CO<sub>2</sub> zaadsorbowanego pod ciśnieniem 0,0013 i 1 atm w funkcji temperatury dla węgla K i K-A; oś rzędnych jest w skali logarytmicznej

Fig. 5A. CO<sub>2</sub> uptakes at 0.0013 and 1 atm for K and K-A materials as functions of temperature plotted using logarithmic adsorption axis



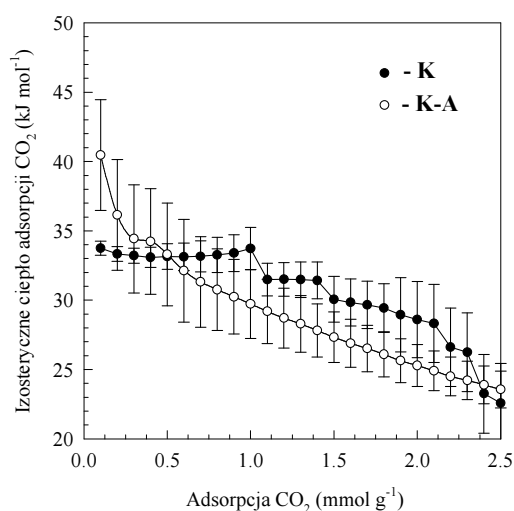
Rys. 5B. Funkcje rozkładu objętości porów dla nieaktywowanego węgla K i aktywowanego węgla K-A obliczone na podstawie izoterm adsorpcji CO<sub>2</sub> w temp. 0°C

Fig. 5B. Pore size distribution functions for non-activated carbon K and activated carbon K-A calculated on the CO<sub>2</sub> adsorption isotherms at 0°C

Doświadczalne izotermy adsorpcji CO<sub>2</sub> w temperaturze 0°C mogą być wykorzystane jeszcze w jednym celu. Otóż za pomocą tych izoterm można wyznaczyć funkcje rozkładu objętości porów w zależności od ich wymiarów. Do obliczeń tych funkcji wykorzystano najnowszą wersję programu SAIEUS, napisanego przez Jagiełłę z firmy Micromeritics, USA. Na rysunku 5B pokazano funkcje rozkładu objętości porów (w cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> nm<sup>-1</sup>) dla badanych mikroporowatych kul węglowych w zależności od wymiaru porów (w nm). Maksimum rozkładu objętości porów w obszarze ultramikroporowatości jest położone dla wymiaru ok. 0,5 nm dla obu badanych materiałów. Ponadto funkcje te, podobnie jak funkcje rozkładu objętości porów obliczone na podstawie adsorpcji azotu i przedstawione na rysunku 3B, ilustrują zmianę porowatości materiału K-A w porównaniu z materiałem K, wywołaną procesem aktywacji. Widzimy wyraźnie znaczące rozwinięcie mikroporowatości węgla K-A dla porów o wymiarach od ok. 0,8 do ponad 2,5 nm. Funkcje rozkładu przedstawione na rysunku 3B, obliczone na podstawie adsorpcji N<sub>2</sub>, i na rysunku 5B, obliczone na podstawie adsorpcji CO<sub>2</sub>, nie mają identycznego przebiegu choćby z tego powodu, że różne są wymiary cząsteczki N<sub>2</sub> i CO<sub>2</sub> oraz różnie penetrują one najmniejsze pory. Nieco różne mogą być także oddziaływania tych cząsteczek z powierzchnią węglową.

Doświadczalne izotermy adsorpcji CO<sub>2</sub> na badanych materiałach węglowych przedstawione na rysunkach 4A i 4B wykorzystano jeszcze w jednym celu, a mianowicie do obliczenia izosterycznego ciepła adsorpcji ( $q_{st}$ ) CO<sub>2</sub> na obu materiałach. Do obliczeń wykorzystano równanie Clausiusa-Clapeyrona (1) [26]. Na rysunku 6

przedstawiono obliczone ciepło adsorpcji dla kulistych materiałów węglowych K i K-A w funkcji ilości zaadsorbowanego CO<sub>2</sub> na tych materiałach. Zauważalne niewielkie stopnie na wykresie, szczególnie dla materiału K, są spowodowane zmniejszaniem się liczby izoterm wykorzystywanych do obliczania izosterycznego ciepła adsorpcji wraz ze wzrostem adsorpcji CO<sub>2</sub>. Jak wynika z przebiegu obu zależności, izosteryczne ciepło adsorpcji maleje wraz ze wzrostem adsorpcji i dla obu materiałów przebiegi funkcji nieco się różnią. Dla kulistego węgla K izosteryczne ciepło adsorpcji zmienia się w przedziale od ok. 35 do ok. 25 kJ mol<sup>-1</sup>, natomiast dla węgla K-A w przedziale od ok. 40 do ok. 25 kJ mol<sup>-1</sup>.



Rys. 6. Izosteryczne ciepło adsorpcji CO<sub>2</sub> dla nieaktywowanego węgla K i aktywowanego węgla K-A obliczone na podstawie izoterm adsorpcji zmierzonych w temperaturach: 0, 10, 20, 25, 30, 40, 50 i 60°C

Fig. 6. Isosteric heat of CO<sub>2</sub> adsorption for non-activated carbon K and activated carbon K-A calculated from CO<sub>2</sub> adsorption isotherms measured at: 0, 10, 20, 25, 30, 40, 50, and 60°C

Zróżnicowany przebieg zależności izosterycznego ciepła adsorpcji od ilości zaadsorbowanego CO<sub>2</sub> oddaje też zmiany strukturalne wynikające z aktywacji kul węglowych za pomocą szczawianu potasu.

## Wnioski

1. Za pomocą zmodyfikowanej metody Stöbera, wykorzystując rezorcynę i formaldehyd w środowisku zasadowym (NH<sub>3</sub>), otrzymano mikroporowaty materiał węglowy o kulistej morfologii i średnicy kul ok. 700÷800 nm. Otrzymano także aktywowane kule węglowe z wykorzystaniem szczawianu potasu. Kule te były bardziej niejednorodne i miały średnice od ok. 400 do 900 nm, ale również charakteryzowały się bardziej rozwiniętą mikroporowatością.

2. Nieaktywowane kule węglowe miały powierzchnię właściwą równą  $680 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , całkowitą objętość porów  $0,39 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , objętość ultramikroporów  $0,31 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  oraz objętość mikroporów  $0,32 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . Natomiast aktywowane kule węglowe miały powierzchnię właściwą równą  $1490 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , całkowitą objętość porów  $0,74 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , objętość ultramikroporów  $0,38 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  oraz objętość mikroporów  $0,61 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . W przypadku obu materiałów wartość mikroporowatości wynosiła 82%.
3. Znaczące rozwinięcie struktury mikroporowatej miało wpływ na efektywność adsorpcji  $\text{CO}_2$  na badanych materiałach w szerokim przedziale temperatur od 0 do  $60^\circ\text{C}$ . Maksymalna ilość zaadsorbowanego  $\text{CO}_2$  pod ciśnieniem 1 atm na materiale K zmieniała się w przedziale od  $3,03 \text{ mmol g}^{-1}$  (w temp.  $0^\circ\text{C}$ ) do  $0,96 \text{ mmol g}^{-1}$  (w temp.  $60^\circ\text{C}$ ), natomiast dla materiału aktywowanego K-A w przedziale od  $7,67 \text{ mmol g}^{-1}$  (w temp.  $0^\circ\text{C}$ ) do  $2,33 \text{ mmol g}^{-1}$  (w temp.  $60^\circ\text{C}$ ).
4. Badania adsorpcji  $\text{CO}_2$  pozwoliły na wyznaczenie pojemności roboczej nieaktywowanego materiału węglowego K i aktywowanego materiału węglowego K-A. Pojemność ta wynosiła  $2,00 \text{ mmol g}^{-1}$ , a dla materiału K-A  $4,23 \text{ mmol g}^{-1}$ . Wartość tej pojemności decyduje o możliwości wykorzystania danego porowatego materiału w zmiennociśnieniowej adsorpcji. Wydaje się, że materiał K-A mógłby być z powodzeniem wykorzystywany w takim procesie.
5. Dla obu badanych materiałów wyznaczono zależność izosterycznego ciepła adsorpcji w funkcji ilości zaadsorbowanego  $\text{CO}_2$ . Dla węgla K izosteryczne ciepło adsorpcji zmieniało się w przedziale od ok. 35 do ok.  $25 \text{ kJ mol}^{-1}$ , natomiast dla węgla K-A od ok. 40 do ok.  $25 \text{ kJ mol}^{-1}$ .
6. Zaproponowana procedura otrzymywania mikroporowatych węgli o kulistej morfologii na bazie żywicy rezorcynolowo-formaldehidowej stwarza interesującą perspektywę otrzymywania mikroporowatych węgli. Szczególnie dotyczy to węgli aktywowanych w jednoetapowym procesie. Węgłe te mają bardzo dobrze rozwiniętą strukturę porowatą i dlatego mogą być stosowane do adsorpcji  $\text{CO}_2$ .

### Podziękowania

*J.C., A.D. - Praca została częściowo sfinansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2013/09/B/ST5/00076.*

### Literatura

- [1] Yang S.J., Kim T., Im J.H., Kim Y.S., Lee K., Jung H., Park C.R., MOF-derived hierarchically porous carbon with exceptional porosity and hydrogen storage capacity, *Chem. Mater.* 2012, 24, 464-470.
- [2] Kim H.S., Kang M.S., Yoo W.C., Highly enhanced gas sorption capacities of N-doped porous carbon spheres by hot  $\text{NH}_3$  and  $\text{CO}_2$  treatment, *J. Phys. Chem. C* 2015, 119, 28512-28522.

- [3] Wickramaratne N.P., Xu J., Wang M., Zhu L., Dai L., Jaroniec M., Nitrogen enriched porous spheres: Attractive materials for supercapacitor electrodes and CO<sub>2</sub> adsorption, *Chem. Mater.* 2014, 26, 2820-2828.
- [4] Wang L., Yang R.T., Significantly increased CO<sub>2</sub> adsorption performance of nanostructured templated carbon by tuning surface area and nitrogen doping, *J. Phys. Chem. C* 2012, 116, 1099-1106.
- [5] Robertson C., Mokaya R., Microporous activated carbon aerogels via a simple subcritical drying route for CO<sub>2</sub> capture and hydrogen storage, *Micropor. Mesopor. Mater.* 2013, 179, 151-156.
- [6] Wickramaratne N.P., Jaroniec M., Activated carbon spheres for CO<sub>2</sub> adsorption, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2013, 5, 1849-1855.
- [7] Lee J.H., Lee H.J., Lim S.Y., Kim B.G., Choi J.W., Combined CO<sub>2</sub>-philicity and ordered mesoporosity for highly selective CO<sub>2</sub> capture at high temperatures, *J. Am. Chem. Soc.* 2015, 137, 7210-7216.
- [8] Jee S.E., Sholl D.S., Carbon dioxide and methane transport in DDR zeolite: insights from molecular simulations into carbon dioxide separation in small pore zeolites, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 2902-2903.
- [9] Heydari-Gorji A., Belmabkhout Y., Sayari A., Polyethylenimine-impregnated mesoporous silica: effect of amine loading and surface alkyl chains on CO<sub>2</sub> adsorption, *Langmuir* 2011, 27, 12411-12416.
- [10] De Canck E., Ascoop I., Sayari A., Van Der Voort P., Periodic mesoporous organosilicas functionalized with a wide variety of amines for CO<sub>2</sub> adsorption, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013, 15, 9792-9799.
- [11] Patel H.A., Karadas F., Canlier A., Park J., Deniz E., Yung Y., Atihan M., Yavuz C.T., High capacity carbon dioxide adsorption by inexpensive covalent organic polymers, *J. Mater. Chem.* 2012, 22, 8431-8437.
- [12] Liu J., Thallapally P.K., McGrail B.P., Brown D.R., Liu J., Progress in adsorption-based CO<sub>2</sub> capture by metal-organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.* 2012, 41, 2308-2322.
- [13] Xu B., Zheng D., Jia M., Cao G., Yang Y., Nitrogen-doped porous carbon simply prepared by pyrolyzing a nitrogen-containing organic salt for capacitors, *Electrochim. Acta* 2013, 98, 176-182.
- [14] Hines D., Bagreev A., Bandosz T.J., Surface properties of porous carbon obtained from polystyrene sulfonic acid-based organic salts, *Langmuir* 2004, 20, 3388-3397.
- [15] Atkinson J.D., Rood M.J., Preparing microporous carbon from solid organic salt precursors using in situ templating and fixed-bed reactor, *Micropor. Mesopor. Mater.* 2012, 160, 174-181.
- [16] Sevilla M., Fuertes A.B., A general and facile synthesis strategy towards highly porous carbons: carbonization of organic salts, *J. Mater. Chem. A* 2013, 1, 13738-13741.
- [17] Gorka J., Jaroniec M., Hierarchically porous phenolic resin-based carbons obtained by block copolymer-colloidal silica templating and post-synthesis activation with carbon dioxide and water vapor, *Carbon* 2011, 49, 154-160.
- [18] de Souza L.K.C., Wickramaratne N.P., Ello A.S., Costa M.J.F., da Costa C.E.F., Jaroniec M., Enhancement of CO<sub>2</sub> adsorption on phenolic resin-based mesoporous carbons by KOH activation, *Carbon* 2013, 65, 334-340.
- [19] Wickramaratne N.P., Jaroniec M., Importance of small micropores in CO<sub>2</sub> capture by phenolic resin-based activated carbon spheres, *J. Mater. Chem.* 2013, 1, 112-116.
- [20] Ludwinowicz J., Jaroniec M., Potassium salt-assisted synthesis of highly microporous carbon spheres for CO<sub>2</sub> adsorption, *Carbon* 2015, 82, 297-303.
- [21] Stöber W., Fink A., Bohn E., Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range, *J. Colloid Interface Sci.* 1968, 26, 62-69.
- [22] Brunauer S., Emmett P.H., Teller E., Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.* 1938, 60, 309-319.

- [23] Kruk M., Jaroniec M., Gas adsorption characterization of ordered organic-inorganic nanocomposite materials, *Chem. Mater.* 2001, 13, 3169-3183.
- [24] Jagiello J., Olivier J.P., 2D-NLDFT adsorption models for carbon slit-shaped pores with surface energetical heterogeneity and geometrical corrugation, *Carbon* 2013, 55, 70-80.
- [25] Jagiello J., Olivier J.P., Carbon slit pore model incorporating surface energetical heterogeneity and geometrical corrugation, *Adsorption* 2013, 19, 777-783.
- [26] Myers A.L., Thermodynamics of adsorption in porous materials, *AIChE J.* 2002, 48, 145-160.
- [27] Choma J., Stachurska K., Marszewski M., Jaroniec M., Equilibrium isotherms and isosteric heat for CO<sub>2</sub> adsorption on nanoporous carbons from polymers, *Adsorption* 2016, 22, 581-588.

## Streszczenie

Wykorzystując zmodyfikowaną metodę Stöbera, otrzymano, w jednoetapowym procesie karbonizacji z równoczesną aktywacją, wysoce mikroporowate kule węglowe. Rezerocyny i formaldehydu używano jako prekursorów węglowych, szczawianu potasu jako czynnika aktywującego i wody amoniakalnej jako katalizatora. Otrzymane kuliste żywice fenolowe zawierające sól potasową poddawano równocześnie jednoetapowej karbonizacji i aktywacji w temperaturze 600°C w ciągu 4 godzin w atmosferze przepływającego azotu. Natomiast nieaktywowane kule węglowe (bez szczawianu potasu) poddawano procesowi karbonizacji w temperaturze 600°C w ciągu 2 godzin w atmosferze przepływającego azotu. Karbonizacji połączonej z aktywacją kul polimerowych towarzyszyło znaczne rozwinięcie struktury mikroporowatej w porównaniu z kulami otrzymanymi bez soli potasowej. W przypadku aktywowanych kul nastąpił około dwukrotny wzrost powierzchni właściwej, całkowitej objętości porów i objętości mikroporów. Otrzymane kule węglowe charakteryzowały się powierzchnią właściwą równą 1490 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, całkowitą objętością porów 0,74 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, objętością ultramikroporów 0,38 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> oraz objętością mikroporów 0,61 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>. Tak dobrze rozwinięta mikroporowatość, ze szczególnym uwzględnieniem ultramikroporowatości (dotyczącej porów o wymiarach mniejszych od 1,0 nm), miała istotny wpływ na adsorpcję CO<sub>2</sub>. Aktywowane kule adsorbowały CO<sub>2</sub> w ilości 7,67 mmol g<sup>-1</sup> w temperaturze 0°C pod ciśnieniem 1 atm. Kule te charakteryzowały się również dużą pojemnością roboczą względem CO<sub>2</sub> równą 4,23 mmol g<sup>-1</sup>, obliczoną jako różnica adsorpcji CO<sub>2</sub> w temperaturze 30°C pod ciśnieniem 1 atm i w temperaturze 60°C pod ciśnieniem 0,0013 atm. Pokazano też funkcje rozkładu objętości porów obliczone metodą z teorii funkcjonału gęstości dla niejednorodnych powierzchni 2D-NLDFT na podstawie adsorpcji N<sub>2</sub> w temperaturze -196°C i CO<sub>2</sub> w temperaturze 0°C. Funkcje te potwierdziły znaczące rozwinięcie struktury mikroporowatej aktywowanych kul węglowych. Wykorzystując doświadczalne izotermy adsorpcji CO<sub>2</sub> w przedziale temperatur od 0 do 60°C, wyznaczono zależność izosterycznego ciepła adsorpcji. Dla aktywowanych kul węglowych ciepło to zmieniało się w przedziale od ok. 40 do ok. 25 kJ mol<sup>-1</sup>. W tych badaniach pokazano, że równoczesna karbonizacja i aktywacja kul żywicy fenolowej daje kule węglowe o bardzo dobrze rozwiniętej mikroporowatości, odpowiednio do adsorpcji CO<sub>2</sub>.

**Słowa kluczowe:** mikroporowate kule węglowe, charakteryzacja porowatości, adsorpcja CO<sub>2</sub>