

Jerzy Choma, Łukasz Osuchowski, Kamila Stachurska, Mietek Jaroniec

Adsorpcyjne właściwości węgla aktywnych otrzymanych z mezoporowatego kopolimeru styrenowo-dwuwinylbenzenowego

Karbonizacja i aktywacja takich polimerów, jak polietylen (PE), polipropylen (PP), polistyren (PS), poli(chlorek winylu) (PVC), poli(tereftalan etylenu) (PET), poli(metakrylan metylu) (PMMA), poliakrylonitryl (PAN), poliwęglan (PC), kopolimer chlorku winylu i winylidenu (Saran) oraz poli(tereftalano-1,4-fenyloamid) (Kevlar®) pozwala na otrzymanie mikroporowatych węgla aktywnych [1–7], które mogą być wykorzystane w adsorpcji, katalizie, separacji czy oczyszczaniu wody. Jednak struktury mikroporowate nie są optymalne w przypadku takich zastosowań, jak adsorpcja barwników czy preparatyka elektrod, gdzie konieczna jest obecność większych porów (mezoporów) [8]. Dlatego też poszukuje się nowych metod otrzymywania mezoporowatych węgla o coraz lepszych właściwościach adsorpcyjnych. Początkowo mezoporowate materiały węglowe otrzymywano metodą odwzorowania, stosując jako stałą matrycę uporządkowane mezoporowate krzemionki, koloidalne kryształy czy koloidalne cząstki krzemionkowe [9, 10]. W takich sytuacjach niezbędne było otrzymanie najpierw uporządkowanej krzemionki lub nanocząstek krzemionkowych jako stałej matrycy, następnie impregnacja tej matrycy odpowiednim prekursorem węglowym, karbonizacja w atmosferze beztlenowej i wreszcie usunięcie matrycy krzemionkowej poprzez potraktowanie kompozytu krzemionkowo-węglowego roztworem kwasu fluorowodorowego lub wodorotlenku sodu [11].

W odróżnieniu od otrzymywania mezoporowatych materiałów węglowych przy użyciu stałych matryc, zaproponowano syntezę tych materiałów zastępując matryce nieorganiczne tzw. matrycami miękkimi, formowanymi w trakcie syntezy z odpowiednich kopolimerów blokowych [12, 13]. Metoda ta polega na tworzeniu termicznie usieciowanego polimeru (będącego prekursorem węglowym) w obecności samoorganizującego się polimeru blokowego, który w wyższej temperaturze ulega rozkładowi. Proces ten prowadzi do otrzymania uporządkowanego nanokompozytu dwóch polimerów, z których jeden (matryca) pod wpływem ciepła łatwo się rozkłada, podczas gdy drugi (prekursor) łatwo ulega karbonizacji w neutralnej atmosferze, co prowadzi do powstania uporządkowanego węgla mezoporowatego.

Metody te wymagają stosowania specyficznych odczynników, a także ściśle określonych warunków syntezy. Dlatego wydaje się, że otrzymywanie większych ilości mezoporowatych materiałów węglowych wymaga opracowania metod, które nadają się do syntezy węgla na większą skalę. W niniejszej pracy przedstawiono prostą metodę otrzymywania węgla aktywnych z prekursora węglowego – polistyrenowej żywicy Amberlite XAD-4 (Rohm and Haas Comp., Philadelphia, PA, USA).

Część doświadczalna

Otrzymywanie węgla aktywnych

Prekursorem do otrzymywania węgla aktywnych była mezoporowata, kopolimerowa żywica styrenowo-dwuwinylbenzenowa Amberlite XAD-4. W pierwszym etapie 50 g żywicy wysuszono w temp. 100°C w ciągu 4 h, a następnie polimer zalano 125 cm³ 50% kwasu ortofosforowego (H₃PO₄, POCh, Poland), po czym odparowano kwas w temperaturze 180°C w wyparce próżniowej. Żywicę po schłodzeniu do temperatury około 20°C przemyto 250 cm³ wody destylowanej i wysuszono w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 80°C w czasie 75 min. Następnie 5 g tej żywicy poddano karbonizacji w różnych warunkach. Pierwszą próbkę karbonizowano w temperaturze 500°C przez 15 min w atmosferze przepływającego azotu (Messer, Polska) z szybkością 0,9 dm³/min. Otrzymany w ten sposób karbonizat oznaczono symbolem C-XAD-500. Drugą próbkę karbonizowano w temperaturze 700°C przez 15 min w takich samych warunkach jak poprzednio, a drugi otrzymany karbonizat oznaczono symbolem C-XAD-700. W obu przypadkach proces prowadzono w piecu elektrycznym (Czylok, Polska) wyposażonym w rurę kwarcową.

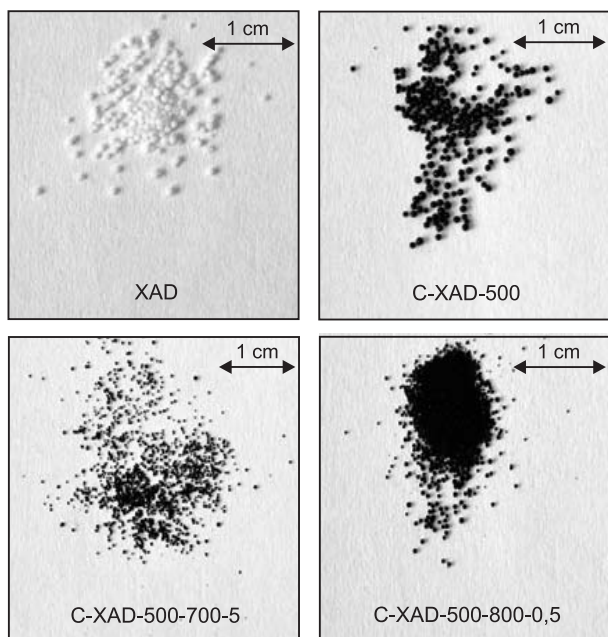
W drugim etapie procesowi aktywacji poddano jedynie karbonizat C-XAD-500. Aktywację za pomocą CO₂ (Messer, Polska) prowadzono w następujący sposób: 1 g karbonizatu umieszczono w rurze kwarcowej pieca elektrycznego, a następnie ogrzewano od temperatury około 20°C kolejno do temperatury 700°C, 750°C lub 800°C z szybkością 20°C/min w atmosferze przepływającego azotu (0,3 dm³/min). Po zamknięciu dopływu azotu, jako gaz aktywujący przez rurę kwarcową przepuszczano CO₂ (0,3 dm³/min) przez 5 h, 3 h i 0,5 h aż do osiągnięcia odpowiedniej temperatury. Po aktywacji zamykano dopływ CO₂ i włączano przepływ N₂ z szybkością 0,3 dm³/min w celu ochłodzenia węgla. Otrzymane w ten sposób węgle aktywne oznaczono symbolami C-XAD-500-700-5, C-XAD-500-750-3 oraz C-XAD-500-800-0,5.

Prof. dr hab. inż. J. Choma, mgr inż. K. Stachurska: Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii, Zakład Chemii, ul. generała Sylwestra Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa
jerzy.choma@wat.edu.pl

Mgr inż. Ł. Osuchowski: Wojskowy Instytut Chemii i Radiometrii, al. generała Antoniego Chruściela „Montera” 105, 00-910 Warszawa
l.osuchowski@wichir.waw.pl

Prof. dr hab. M. Jaroniec: Kent State University, Department of Chemistry and Biochemistry, Kent, Ohio 44-242 USA, jaroniec@kent.edu

Na rysunku 1 przedstawiono zdjęcia kulek wyjściowego polimeru XAD, kulek węglowych otrzymanych w wyniku karbonizacji polimeru oraz węgla aktywnych po aktywacji dwutlenkiem węgla.



Rys. 1. Zdjęcia kulek wyjściowego polimeru XAD, karbonizatu C-XAD-500, węgla aktywnego C-XAD-500-700-5 oraz węgla aktywnego C-XAD-500-800-0,5

Fig. 1. Images of the initial polymer XAD, carbonizate C-XAD-500, active carbon C-XAD-500-700-5 and active carbon C-XAD-500-800-0,5

Zarówno wyjściowy polimer, jak i karbonizat różniły się barwą (polimer jest biały, a karbonizat czarny), a także nieznacznie wymiarem kulek (proces karbonizacji spowodował nieznaczne zmniejszenie ich średnicy), natomiast proces aktywacji, niezależnie od zastosowanej temperatury karbonizacji, spowodował zarówno zmniejszenie wymiaru kulek, jak też większą ich niejednorodność pod względem wymiaru w porównaniu z kulkami wyjściowego karbonizatu, przy czym – co należy podkreślić – została zachowana kulista morfologia materiałów węglowych, zgodna z morfologią wyjściowego polimeru.

Pomiary

Izotermy adsorpcji N_2 w temperaturze $-196^\circ C$ oraz CO_2 w temperaturze $0^\circ C$ i $25^\circ C$ wyznaczono za pomocą objętościowego analizatora powierzchni i porowatości ASAP 2020 (Micromeritics Instrument Corp., Norcross, GA, USA), natomiast izotermy adsorpcji C_6H_6 w temperaturze $20^\circ C$ wyznaczono metodą gravimetryczną za pomocą wag adsorpcyjnych McBain-Bakra z kwarcowymi spiralami własnej konstrukcji. Wszystkie badane próbki materiałów węglowych przed pomiarami adsorpcyjnymi odgazowano w temperaturze $200^\circ C$ przez 2 h pod zmniejszonym ciśnieniem.

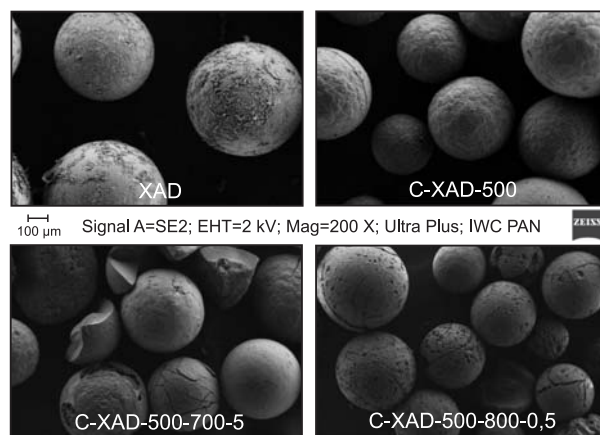
Zdjęcia wybranych próbek wyjściowego polimeru XAD, karbonizatu C-XAD-500 oraz dwóch węgla aktywnych C-XAD-500-700-5 i C-XAD-500-750-3 wykonano za pomocą cyfrowego aparatu fotograficznego Canon 500D. Zdjęcia mikroskopowe badanych materiałów wykonano natomiast za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego (Zeiss Ultra plus, Niemcy) wykorzystując napięcie 2 kV.

Wyniki badań i dyskusja

Najważniejszym celem pracy było otrzymanie z mezoporowatego polimeru, jakim jest żywica polistyrenowa Amberlite XAD-4, mezoporowatych węgla aktywnych o dużej powierzchni właściwej, dużej objętości porów, z możliwie najlepiej rozwiniętą mezoporowatością.

Charakterystyka badanych materiałów na podstawie zdjęć SEM

Na rysunku 2 przedstawiono zdjęcia SEM ($200\times$) kulek polimeru XAD, karbonizatu C-XAD-500 oraz dwóch węgla aktywnych C-XAD-500-700-5 i C-XAD-500-800-0,5. Wymiar kulek polimeru XAD wynosił $500\text{--}600\ \mu m$, przy czym ich powierzchnia nie była gładka z powodu naporowania na nią chromu. Proces karbonizacji spowodował, że powierzchnia kulek karbonizatu (C-XAD-500) stała się pofałdowana, a ich średnica uległa zmniejszeniu do $400\text{--}500\ \mu m$. Aktywacja karbonizatu za pomocą CO_2 w temperaturze $700^\circ C$ oraz $800^\circ C$ powodowała, że powierzchnie kulek popękały i stały się bardziej niejednorodne (nieliczne kulki rozpadły się na nieregularne ziarna), jednak zdecydowana ich większość zachowała kulistą morfologię. Najbardziej niejednorodną powierzchnią charakteryzowały się kulki węgla aktywnego C-XAD-500-800-0,5, co było spowodowane ich intensywną aktywacją.

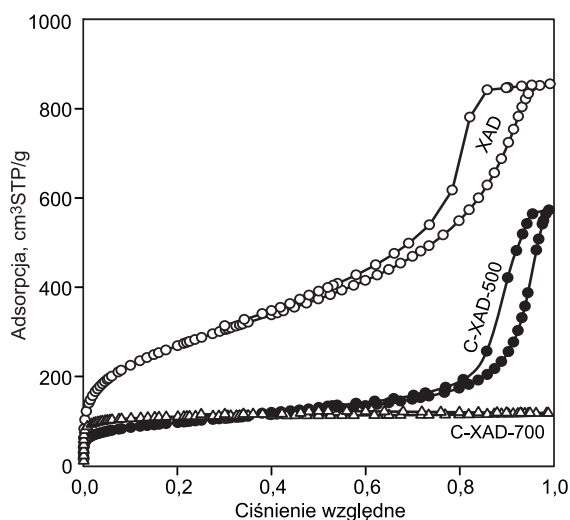


Rys. 2. Zdjęcia SEM ($200\times$) polimeru XAD, karbonizatu C-XAD-500 oraz węgla aktywnych C-XAD-500-700-5 i C-XAD-500-800-0,5

Fig. 2. SEM images ($200\times$) of the polymer XAD, carbonizate C-XAD-500 and active carbons C-XAD-500-700-5 and C-XAD-500-800-0,5

Charakterystyka polimeru, karbonizatów i węgla aktywnych na podstawie adsorpcji N_2

Na rysunkach 3 i 4 przedstawiono niskotemperaturowe ($-196^\circ C$) izotermy adsorpcji–desorpcji azotu na badanych materiałach. Wszystkie wyznaczone izotermy adsorpcji azotu, z wyjątkiem izotermy adsorpcji na karbonizacie C-XAD-700, można zaliczyć pod względem kształtu do izoterm IV typu według klasyfikacji IUPAC [14]. Ten typ obejmuje izotermy adsorpcji na materiałach o strukturze mikro- i mezoporowatej lub tylko mezoporowatej. Izotermę adsorpcji azotu na karbonizacie C-XAD-700 można natomiast zaliczyć do izoterm I typu według tej klasyfikacji, które są charakterystyczne w przypadku materiałów mezoporowatych. Analizując przebieg izoterm adsorpcji azotu na prekursorze polimerowym XAD oraz dwóch karbonizatach

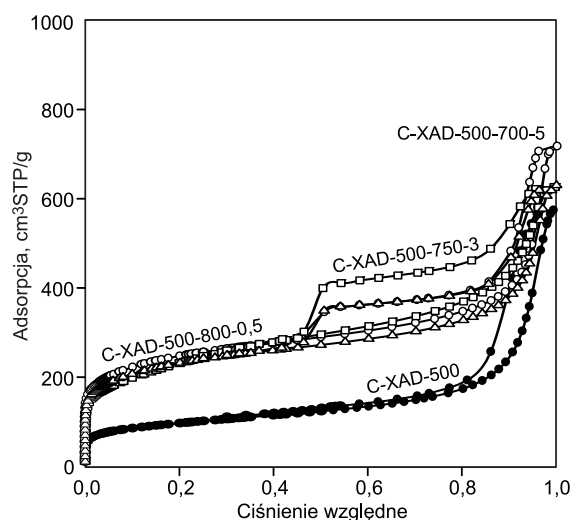


Rys. 3. Izotermy adsorpcji-desorpcji azotu w temperaturze -196°C na polimerze XAD oraz karbonizatach C-XAD-500 i C-XAD-700

Fig. 3. Nitrogen adsorption-desorption isotherms at -196°C for polymer XAD and carbonizates C-XAD-500 and C-XAD-700

C-XAD-500 i C-XAD-700 (rys. 3) należy podkreślić, że polimer XAD charakteryzował się strukturą mezoporowatą, natomiast proces karbonizacji wpływał na strukturę porowatą otrzymanych karbonizatów. W wypadku karbonizatu C-XAD-500 struktura mezoporowata została zachowana w znaczącym stopniu, natomiast karbonizacja w temperaturze 700°C spowodowała zniszczenie struktury mezoporowatej karbonizatu C-XAD-700 i węgiel ten miał mikropory o niezbyt dużej objętości. Biorąc to pod uwagę, procesowi aktywacji poddano jedynie karbonizat C-XAD-500, natomiast – z uwagi na brak mezoporowatości – nie poddano aktywacji karbonizatu C-XAD-700.

Analizując przebieg izoterm adsorpcji azotu na czterech mezoporowatych materiałach węglowych – karbonizacie C-XAD-500 oraz węglach aktywnych C-XAD-500-700-5, C-XAD-500-750-3 i C-XAD-500-800-0,5 (rys. 4) można



Rys. 4. Izotermy adsorpcji-desorpcji azotu w temperaturze -196°C na karbonizacie C-XAD-500 oraz węglach aktywnych C-XAD-500-700-5, C-XAD-500-750-3 i C-XAD-500-800-0,5

Fig. 4. Nitrogen adsorption-desorption isotherms at -196°C for carbonizate C-XAD-500 and active carbons C-XAD-500-700-5, C-XAD-500-750-3 and C-XAD-500-800-0,5

zauważyć, że najlepszymi właściwościami adsorpcyjnymi charakteryzował się węgiel C-XAD-500-700-5, aktywowany w temperaturze 700°C za pomocą CO_2 przez 5h. Warto podkreślić, że zupełnie dobrymi właściwościami w zakresie struktury mezoporowatej charakteryzował się karbonizat C-XAD-500. W tabeli 1 przedstawiono parametry struktury porowatej badanych materiałów, otrzymane na podstawie niskotemperaturowych izoterm adsorpcji azotu. Największą wartością powierzchni właściwej (S_{BET}) charakteryzował się polimer XAD ($990\text{ m}^2/\text{g}$), natomiast spośród węgla aktywowanych największą wartością tej powierzchni charakteryzował się węgiel C-XAD-500-700-5 ($880\text{ m}^2/\text{g}$). Całkowita objętość porów (V_t) tych materiałów była również duża – największą wartością charakteryzował się polimer XAD ($1,32\text{ cm}^3/\text{g}$), a spośród węgla aktywnych węgiel C-XAD-500-700-5 ($1,11\text{ cm}^3/\text{g}$).

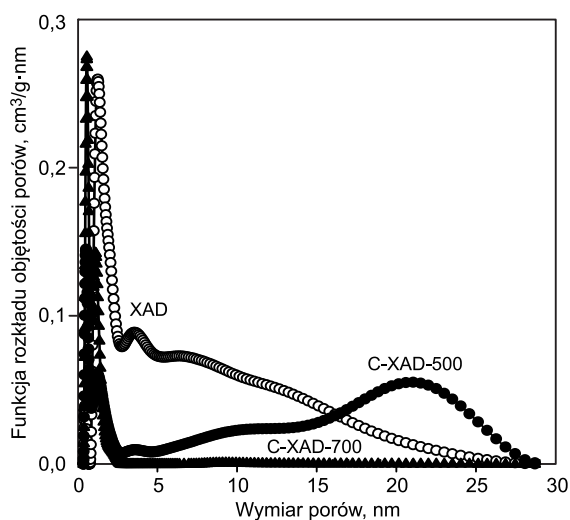
Tabela 1. Parametry struktury porowatej materiałów węglowych otrzymanych z polimeru XAD, wyznaczone na podstawie niskotemperaturowej adsorpcji azotu

Table 1. Porous structure parameters of carbon materials obtained from polymer XAD, calculated on the basis of low temperature nitrogen adsorption isotherms

Materiał	S_{BET} m^2/g	S_{NLDFT} m^2/g	V_t cm^3/g	w_1 nm	w_{r1} nm	V_1 cm^3/g	w_2 nm	w_{r2} nm	V_2 cm^3/g	w_3 nm	w_{r3} nm	V_3 cm^3/g	M %
XAD	990	660	1,32	0,48	0,73	0,01	1,27	2,75	0,30	–	28,7	0,97	76
C-XAD-500	350	330	0,90	0,52	0,85	0,04	1,21	2,52	0,10	21,1	29,3	0,71	88
C-XAD-700	390	430	0,18	0,57	0,87	0,10	1,11	2,57	0,17	–	–	–	0
C-XAD-500-700-5	880	790	1,11	0,60	0,75	0,09	0,93	1,21	0,21	25,1	28,7	0,79	79
C-XAD-500-750-3	830	700	0,97	0,54	0,73	0,05		1,14	0,16	26,3		0,75	82
C-XAD-500-800-0,5		730		0,76	1,45	0,21		1,81	3,14	0,32		22,0	0,56

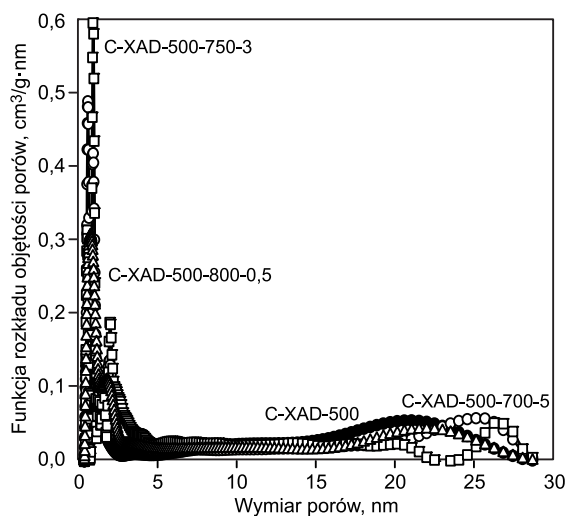
S_{BET} – powierzchnia właściwa obliczona metodą BET z wykorzystaniem niskotemperaturowej adsorpcji azotu w przedziale ciśnień względnych $0,05 \div 0,2$ i powierzchni zajmowanej przez cząsteczkę azotu w monowarstwie $0,162\text{ nm}^2$ [15], S_{NLDFT} – powierzchnia właściwa obliczona za pomocą metody DFT i programu numerycznego SAIEUS w przypadku węgla ze szczelinowymi porami, energetycznie niejednorodną i pofalowaną powierzchnią, V_t – objętość porów wyznaczona na podstawie pojedynczego punktu na izotermie adsorpcji azotu w wyniku konwersji ilości zaadsorbowanego gazowego azotu w ciekły azot przy ciśnieniu względnym około 0,99 w temperaturze -196°C [16], w_1 – wymiar ultramikroporów odpowiadający maksimum pierwszego pików funkcji rozkładu objętości porów, V_1 – objętość ultramikroporów obliczona w wyniku całkowania funkcji rozkładu objętości porów w przedziale od 0 do w_{r1} (w_{r1} – minimum za pierwszym pikiem) w_2 – wymiar mikroporów i małych mezoporów odpowiadający maksimum drugiego pików funkcji rozkładu objętości porów, V_2 – objętość mikroporów i małych mezoporów obliczona w wyniku całkowania funkcji rozkładu objętości porów w przedziale od 0 do w_{r2} (w_{r2} – koniec drugiego pików), w_3 – wymiar mezoporów odpowiadający maksimum trzeciego pików funkcji rozkładu objętości porów, V_3 – objętość mezoporów obliczona w wyniku całkowania funkcji rozkładu objętości porów w przedziale pomiędzy w_{r2} i w_{r3} (w_{r3} – koniec trzeciego pików), M (mezoporowatość) – stosunek $V_3/(V_2+V_3)$

Funkcje rozkładu objętości porów wyznaczono na podstawie gałęzi adsorpcyjnych niskotemperaturowych izoterm adsorpcji azotu, stosując nieliniową metodę NLDFT opracowaną przez Jagiełłę i Oliviera [17, 18], przy czym do obliczeń wykorzystano program numeryczny SAIEUS napisany przez Jagiełłę. Na rysunkach 5 i 6 przedstawiono różniczkowe funkcje rozkładu objętości porów w badanych materiałach, w przedziale wymiaru porów od 0 do 30 nm. Funkcje te składają się z trzech pików – pierwszy odpowiada rozkładowi małych mikroporów (ultramikropory), drugi rozkładowi mikroporów i małych mezoporów, a trzeci dotyczy większych mezoporów. Funkcje różniczkowego rozkładu objętości porów (rys. 5) dobrze ilustrują zmiany wynikające z przebiegu procesu karbonizacji polimeru XAD. W karbonizacie C-XAD-500 nastąpiło utworzenie mezoporów o mniejszej dyspersji, w porównaniu z funkcją rozkładu mezoporów w wyjściowym polimerze XAD, natomiast w przypadku karbonizatu C-XAD-700 zauważono całkowity zanik mezoporowatości i węgiel ten charakteryzował się jedynie słabo rozwiniętą mikroporowatością.



Rys. 5. Funkcje rozkładu objętości porów polimeru XAD oraz karbonizatów C-XAD-500 i C-XAD-700

Fig. 5. Pore size distribution functions for polymer XAD and carbonizates C-XAD-500 and C-XAD-700



Rys. 6. Funkcje rozkładu objętości porów karbonizatu C-XAD-500 oraz węgli aktywnych C-XAD-500-700-5, C-XAD-500-750-3 i C-XAD-500-800-0,5

Fig. 6. Pore size distribution functions for carbonizate C-XAD-500 and active carbons C-XAD-500-700-5, C-XAD-500-750-3 and C-XAD-500-800-0,5

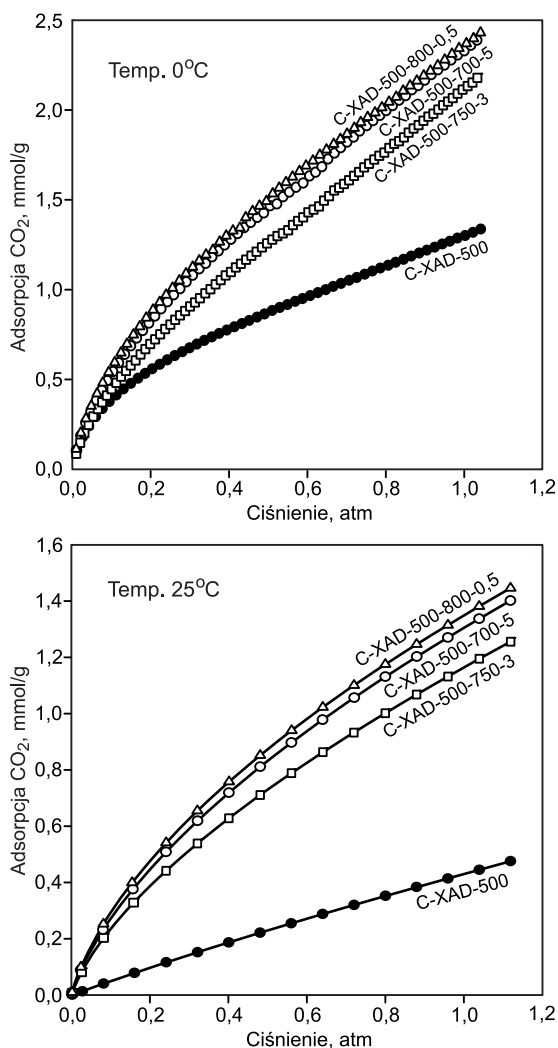
Pokazane na rysunku 6 funkcje różniczkowego rozkładu objętości porów w karbonizacie C-XAD-500 i trzech węglach aktywnych C-XAD-500-700-5, C-XAD-500-750-3 oraz C-XAD-500-800-0,5 dobrze ilustrują zmiany wynikające z przebiegu procesu aktywacji za pomocą CO_2 . Karbonizat C-XAD-500 był mezoporowaty, natomiast po jego aktywacji zaobserwowano pewien rozwój mikroporowatości. W tabeli 1 przedstawiono wartości odpowiadające położeniu pierwszego (w_1), drugiego (w_2) i trzeciego (w_3) pików. Maksyma małych mikroporów (w_1) znajdowały się w przedziale od 0,48 nm do 0,76 nm, maksima mikroporów i małych mezoporów (w_2) w przedziale od 0,93 nm do 1,81 nm, natomiast maksima dużych mezoporów (w_3) – w przedziale od 21,1 nm do 26,3 nm.

Wykorzystując funkcje rozkładu objętości porów wyznaczone metodą NLDFT określono objętość małych mikroporów (V_1) w zakresie wymiaru porów od 0 do w_{r1} , odpowiadającym wymiarowi minimum za pierwszym pikiem. Objętość małych mikroporów zmieniała się w przedziale od 0,01 cm^3/g (polimer XAD) do 0,21 cm^3/g (węgiel C-XAD-500-800-0,5). Wyznaczono także objętość mikroporów i małych mezoporów (V_2) w zakresie wymiaru porów od 0 do w_{r2} , odpowiadającym wymiarowi porów za drugim pikiem, która zmieniała się w przedziale od 0,16 cm^3/g (węgiel C-XAD-500-750-3) do 0,32 cm^3/g (węgiel C-XAD-500-800-0,5). Ponadto wyznaczono objętość większych mezoporów (V_3) w zakresie wymiaru porów od w_{r2} do w_{r3} , odpowiadającym wymiarowi porów z trzecim pikiem. Objętość ta zmieniała się w przedziale od 0,56 cm^3/g (węgiel C-XAD-500-800-0,5) do 0,97 cm^3/g (polimer XAD). Na podstawie udziału objętości mezoporów i objętości większych mezoporów, obliczono mezoporowatość poszczególnych materiałów, która zmieniała się w przedziale od 64% (węgiel C-XAD-500-800-0,5) do 88% (karbonizat C-XAD-500). Oznacza to, że badane materiały były mezoporowate, z dużym udziałem mezoporów i małym udziałem mikroporów.

Ponadto na podstawie niskotemperaturowych izoterm adsorpcji azotu i metody NLDFT obliczono wartości powierzchni właściwej (S_{NLDFT}) badanych materiałów, które zmieniały się w przedziale od 330 m^2/g (karbonizat C-XAD-500) do 790 m^2/g (węgiel C-XAD-500-700-5). Wartości powierzchni S_{NLDFT} były nieco mniejsze od wartości S_{BET} , co jest często spotykane w charakterystyce struktury porowatej węgla mikroporowatych i mezoporowatych.

Właściwości adsorpcyjne węgla aktywnych względem CO_2

Adsorpcję CO_2 na węglach aktywnych otrzymanych z żywicy kopolimerowej styrenowo-dwuwinylbenzenowej (Amberlite XAD-4) mierzono w temperaturach 0°C i 25°C przy wartościach ciśnienia osiągających odpowiednio około 1,0 atm i około 1,1 atm. Na rysunku 7 pokazano izotermę adsorpcji CO_2 na badanych materiałach węglowych w odpowiedniej temperaturze. Najwyżej położone (zarówno w temp. 0°C, jak i 25°C) były izotermę adsorpcji CO_2 na węglu aktywnym C-XAD-500-800-0,5 oraz nieznacznie niżej izotermę adsorpcji CO_2 na węglu C-XAD-500-700-5. Jak się wydaje, mogło to wynikać z największej wartości objętości najmniejszych mikroporów (ultramikroporów – V_1) obu tych węgli (tab. 1). Dobrze wiadomo, że objętość najmniejszych mikroporów określa ilość zaadsorbowanego CO_2 [5].



Rys. 7. Izoterm adsorpcji CO₂ w temperaturze 0°C i 25°C na karbonizacie C-XAD-500 oraz węglach aktywnych C-XAD-500-700-5, C-XAD-500-750-3 i C-XAD-500-800-0,5

Fig. 7. CO₂ adsorption isotherms at 0°C and 25°C for carbonizate C-XAD-500 and active carbons C-XAD-500-700-5, C-XAD-500-750-3 and C-XAD-500-800-0.5

W tabeli 2 porównano największą ilość zaadsorbowanego CO₂ w temperaturach 0°C i 25°C oraz C₆H₆ w temperaturze 20°C. W przypadku węgla aktywnego C-XAD-500-800-0,5 największa adsorpcja CO₂ wyniosła odpowiednio 2,37 mmol/g (0°C i 1,0 atm) oraz 1,38 mmol/g (25°C i 1,1 atm), przy czym były to wartości małe, co wynikało z dużego udziału mezoporów w strukturze porowatej badanych węgla.

Tabela 2. Największa ilość zaadsorbowanego CO₂ oraz C₆H₆ na mezoporowatych węglach aktywnych

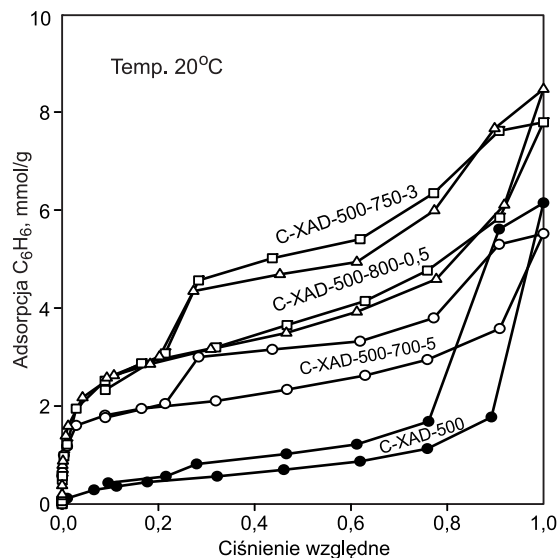
Table 2. The maximum amounts of CO₂ and C₆H₆ adsorbed on the mesoporous active carbons

Węgiel aktywny	Adsorpcja* CO ₂ mmol/g		Adsorpcja** C ₆ H ₆ mmol/g
	temp. 0°C	temp. 25°C	temp. 20°C
C-XAD-500	1,30	0,44	6,15
C-XAD-500-700-5	2,33	1,33	5,52
C-XAD-500-750-3	2,12	1,19	7,79
C-XAD-500-800-0,5	2,37	1,38	8,45

* p=1,0 atm (temp. 0°C) i p=1,1 atm (temp. 25°C), ** p/p₀=1,0

Właściwości adsorpcyjne węgla aktywnych względem C₆H₆

Badania adsorpcji benzenu na węglach aktywnych są użyteczne do oceny ich właściwości adsorpcyjnych względem lotnych związków organicznych (VOC). Adsorpcję C₆H₆ na badanych materiałach węglowych, począwszy od karbonizatu C-XAD-500, a skończywszy na węglu aktywowanym C-XAD-500-800-0,5, wyznaczono w temperaturze 20°C w funkcji ciśnienia par benzenu za pomocą wag adsorpcyjnych McBaina-Bakra. Na rysunku 8 pokazano izoterm adsorpcji i desorpcji C₆H₆ w temperaturze 20°C. Wykresy tych izoterm pokazują, że najlepszymi właściwościami adsorpcyjnymi względem C₆H₆ spośród badanych materiałów węglowych charakteryzował się węgiel aktywny C-XAD-500-800-0,5, a niewiele gorszymi od niego węgiel C-XAD-500-750-3. Jak się wydaje, takie uszeregowanie węgla aktywnych wynikało z objętości mikroporów i małych mezoporów (V₂ – tab. 1), jakimi charakteryzowały się te węgle. Większa objętość mikroporów węgla aktywowanych sprzyjała większej adsorpcji benzenu, co pokazano także w pracy [5]. W tabeli 2 porównano maksymalną ilość zaadsorbowanego C₆H₆ w temperaturze 20°C pod ciśnieniem względnym bliskim 1,0. Największą wartością wynoszącą 8,45 mmol/g charakteryzował się węgiel aktywny C-XAD-500-800-0,5, przy czym stosunkowo dużą adsorpcją benzenu (6,15 mmol/g) charakteryzował się także karbonizat C-XAD-500. Biorąc pod uwagę, że badane węgle aktywne były mezoporowate, uzyskane wartości adsorpcji benzenu były zadowalające.



Rys. 8. Izoterm adsorpcji C₆H₆ w temperaturze 20°C na karbonizacie C-XAD-500 oraz węglach aktywnych C-XAD-500-700-5, C-XAD-500-750-3 i C-XAD-500-800-0,5

Fig. 8. C₆H₆ adsorption isotherms at 20°C for carbonizate C-XAD-500 and active carbons C-XAD-500-700-5, C-XAD-500-750-3 and C-XAD-500-800-0.5

Podsumowanie

W wyniku karbonizacji mezoporowatej żywicy styrenowo-dwuwinylbenzenowej Amberlite XAD-4, a następnie aktywacji za pomocą CO₂ otrzymano serię mezoporowatych węgla aktywnych, które charakteryzowały się dużą objętością mezoporów. Zarówno karbonizaty, jak i węgle aktywne charakteryzowano na podstawie adsorpcji azotu (w temp. -196°C), dwutlenku węgla (w temp. 0°C i 25°C)

oraz benzenu (w temp. 20°C). Wykazano, że już sam karbonizat charakteryzował się dobrze rozwiniętą strukturą mezoporowatą w znacznej części zachowaną po mezoporowatym polimerze, jako prekursorze. Proces aktywacji karbonizatu za pomocą CO₂ nie zniszczył tej mezoporowatej struktury, natomiast spowodował pewne rozwinięcie struktury mikroporowatej, czego się spodziewano. Dobre właściwości adsorpcyjne otrzymanych węgla aktywnych wskazują, że mezoporowate polimery mogą być prekursorami do produkcji mezoporowatych węgla stosunkowo prostą metodą karbonizacji i aktywacji.

Prof. J. Choma, mgr Ł. Osuchowski, mgr K. Stachurska – praca została częściowo sfinansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki, przyznanych na podstawie decyzji DEC-2013/09/B/ST5/00076.

Prof. J. Choma – praca została częściowo sfinansowana ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego, w ramach projektu POIG.01.03.01-14-016/08 pt. „Nowe materiały fotoniczne i ich zaawansowane zastosowania”.

LITERATURA

1. S. MISHRA, A. S. GOJE, V. S. ZOPE: Chemical recycling, kinetics, and thermodynamics of poly(ethylene terephthalate) (PET) waste powder by nitric acid hydrolysis. *Polymer Reaction Engineering* 2003, Vol. 11, pp. 79–99.
2. A. ARIENILLAS, F. RUBIERA, J. B. PARRA, C. O. ANIA, J. J. PIS: Surface modification of low cost carbons for their application in the environmental protection. *Applied Surface Science* 2005, Vol. 252, pp. 619–624.
3. M. A. MIGAHEAD, A. M. ABDUL-RAHEIM, A. M. ATTA, W. BROSTOW: Synthesis and evaluation of a new water soluble corrosion inhibitor from recycled poly(ethylene terephthalate). *Materials Chemistry and Physics* 2010, Vol. 121, pp. 208–214.
4. V. K. GUPTA, A. NAYAK, S. AGARWAL, I. TYAGI: Potential of activated carbon from waste rubber tire for the adsorption of phenolics: Effect of pre-treatment conditions. *Journal of Colloid and Interface Science* 2014, Vol. 417, pp. 420–430.
5. J. CHOMA, M. MARSZEWSKI, Ł. OSUCHOWSKI, J. JAGIEŁŁO, A. DZIURA, M. JARONIEC: Adsorption properties of activated carbons prepared from waste CDs and DVDs. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2015, Vol. 3, pp. 733–742.
6. J. CHOMA, M. JARONIEC, A. ZAWIŚLAK, J. GÓRKA: Synteza i właściwości adsorpcyjne koloidalnie odwzorowanych nanoporowatych węgla otrzymanych z kopolimeru chlorku winylidenu i chlorku winylu (Saranu) (Synthesis and adsorption properties of colloid-templated nanoporous carbons obtained using vinylidene and vinyl chloride copolymer (Saran)). *Ochrona Środowiska* 2009, vol. 31, nr 1, ss. 3–7.
7. J. CHOMA, Ł. OSUCHOWSKI, A. DZIURA, W. KWIATKOWSKA-WÓJCIK, M. JARONIEC: Właściwości adsorpcyjne węgla aktywnych otrzymanych z włókien Kevlar® (Adsorption properties of active carbons obtained from Kevlar® fibers). *Ochrona Środowiska* 2014, vol. 36 nr 4, ss. 3–8.
8. C. LIANG, Z. LI, S. DAI: Mesoporous carbon materials: synthesis and modification. *Angewandte Chemie International Edition* 2008, Vol. 47, pp. 3696–3717.
9. R. RYOO, S. H. JOO, S. JUN: Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation. *Journal Physical Chemistry B* 1999, Vol. 103, pp. 7743–7746.
10. Z. LI, M. JARONIEC: Colloidal imprinting: A novel approach to the synthesis of mesoporous carbons. *Journal of the American Chemical Society* 2001, Vol. 123, pp. 9208–9209.
11. M. JARONIEC, J. CHOMA, J. GÓRKA, A. ZAWIŚLAK: A colloidal silica templating synthesis of carbonaceous monoliths assuring formation of uniform spherical mesopores and incorporation of inorganic nanoparticles. *Chemistry Materials* 2008, Vol. 20, pp. 1069–1075.
12. Y. MENG, D. GU, F. ZHANG, Y. SHI, L. CHENG, D. FENG, Z. WU, Z. CHEN, Y. WAN, A. STEIN, D. ZHAO: A family of highly ordered mesoporous polymer resin and carbon structures from organic-organic self-assembly. *Chemistry Materials* 2006, Vol. 18, pp. 4447–4464.
13. X. WANG, C. LANG, S. DAI: 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, Vol. 24, pp. 7500–7505.
14. K. S. W. SING, D. H. EVERETT, R. A. W. HAUL, L. MOSCOU, R. A. PIEROTTI, J. ROUQUEROL, T. SIEMIEŃSKA: Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface and porosity. *Pure and Applied Chemistry* 1985, Vol. 57, pp. 603–619.
15. S. BRUNAUER, P. H. EMMETT, E. TELLER: Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society* 1938, Vol. 60, pp. 309–319.
16. S. J. GREGG, K. S. W. SING: Adsorption, Surface Area and Porosity, 2nd Ed. Academic Press, New York 1982.
17. J. JAGIEŁŁO, J. P. OLIVIER: 2D-NLDFT adsorption models for carbon slit-shaped pores with surface energetical heterogeneity and geometrical corrugation. *Carbon* 2013, Vol. 55, pp. 70–80.
18. J. JAGIEŁŁO, J. P. OLIVIER: Carbon slit pore model incorporating surface energetical heterogeneity and geometrical corrugation. *Adsorption* 2013, Vol. 19, pp. 777–783.

Choma, J., Osuchowski, L., Stachurska, K., Jaroniec, M. Adsorption Properties of Activated Carbons Obtained from Styrene-Divinylbenzene Mesoporous Copolymer. *Ochrona Środowiska* 2016, Vol. 38, No. 2, pp. 3–8.

Abstract: A series of mesoporous activated carbons was obtained from styrene-divinylbenzene copolymer (Amberlit XAD-4, Rohm and Haas Co., USA) upon carbonization at 500°C or 700°C followed by activation in CO₂ at three temperatures: 700°C, 750°C and 800°C for 5 h, 3 h and 0.5 h, respectively. The resulting carbonizate and activated carbons were characterized by specific surface area varying from 350 to 880 m²/g, micropore volume – from 0.10 to 0.32 cm³/g, and, most importantly, the mesopore volume – from 0.56 to 0.79 cm³/g. The mesoporosity

in the activated carbons was estimated at about 75%, indicating that the mesoporous resin structure was preserved during the carbonization process. The carbons received featured relatively good adsorption properties with respect to carbon dioxide (0°C and 25°C) and benzene (20°C). The highest adsorption obtained for CO₂ was 2.37 mmol/g at 0°C (1.0 atm), and 1.38 mmol/g at 25°C (1.1 atm), while for benzene it was 8.45 mmol/g at 20°C (saturation vapor pressure). In particular, benzene adsorption capacity was very good, indicating that the activated carbons could be utilized for adsorption of volatile organic compounds.

Keywords: Carbon material, styrene-divinylbenzene resin, carbonization, CO₂ activation, mesoporous active carbon, N₂/CO₂/C₆H₆ adsorption.