

Jerzy Choma, Łukasz Osuchowski, Mietek Jaroniec

## Właściwości i zastosowanie węgla aktywnych otrzymanych z materiałów polimerowych

Porowate materiały węglowe charakteryzują się unikalnymi właściwościami fizykochemicznymi, co sprawia, że są stosowane w różnych dziedzinach. Wśród nich tzw. węgle aktywne charakteryzują się bardzo dużą powierzchnią właściwą ( $1000\div 3000\text{ m}^2/\text{g}$ ) i dużą objętością porów ( $1\div 2\text{ cm}^3/\text{g}$ ) [1, 2] i z tego względu znajdują wielorakie zastosowania – służą do magazynowania energii (w superkondensatorach, bateriach, zbiornikach wodoru), do konwersji energii (w ogniwach paliwowych i ogniwach słonecznych) oraz w różnego rodzaju czujnikach, ale przede wszystkim są stosowane w inżynierii środowiska (do adsorpcji tlenków siarki i tlenków azotu, do oczyszczania wody), a ponadto wykorzystywane w produkcji wielu ważnych substancji chemicznych [3–5]. Węgla aktywne są zazwyczaj otrzymywane w wyniku procesu karbonizacji i aktywacji najróżniejszych prekursorów węglowych, takich jak węgiel kamienny, węgiel brunatny, torf, drewno, pestki owoców itp. [6]. Węgla aktywne zawierają w swojej strukturze pory o bardzo zróżnicowanych wymiarach – od mikroporów o wymiarach ułamka nanometra do makroporów o wymiarach powyżej 50 nm. Ponieważ węgle aktywne są otrzymywane z różnych prekursorów oraz w bardzo zróżnicowanych warunkach karbonizacji i aktywacji, dlatego różnią się między sobą strukturą porowatą i właściwościami powierzchniowymi. W literaturze znaleźć można wiele prac poświęconych optymalizacji warunków otrzymywania węgla aktywnych [7–11]. Jak wynika z tych prac, rozwój porowatości węgla aktywnych jest uzależniony od szybkości dyfuzji i reaktywności substancji użytych do aktywacji karbonizatów węglowych. Mezopory (pory o wymiarach  $2\div 50\text{ nm}$ ) powstają w warunkach, w których tworzenie mikroporów (porów o wymiarach mniejszych od 2 nm) jest ograniczone i na odwrót. Warunki te są określone przez wiele czynników, takich jak temperatura, czas, rodzaj substancji aktywującej, budowa i rodzaj prekursora węglowego.

Najprawdopodobniej już od końca lat 40. XX wieku wykorzystywano najróżniejsze polimery jako prekursory węglowe do otrzymywania węgla aktywnych. Polimery dają bowiem węgle o bardzo dobrze rozwiniętej strukturze

porowatej, dużej twardości oraz małej zawartości popiołu. Bardzo dużo najróżniejszych materiałów polimerowych wykorzystuje się jako prekursory węglowe do otrzymywania węgla aktywnych – m.in. poliakrylonitryl (PAN), poli(alkohol furfurylowy) (PAF), polianilinę (PANI), polimidy, polistyren, poli(diwinylbenzen) (PVB), poli(winylopirydyna) (PVPP), polipirol (PPy), politiofen (PT) czy żywice fenolowo-formaldehydowe [12–16].

Celem niniejszej pracy nie było omówienie nawet większości artykułów, w których opisano badania dotyczące wykorzystania materiałów polimerowych do otrzymywania węgla aktywnych, lecz raczej zwrócenie uwagi na najnowsze możliwości wykorzystania materiałów polimerowych – w szczególności odpadowych – do otrzymywania węgla aktywnych o bardzo dobrych parametrach strukturalnych. Omówiono też właściwości tych węgla, ze szczególnym uwzględnieniem właściwości adsorpcyjnych, a ponadto przedstawiono ich potencjalne zastosowania.

### Otrzymywanie węgla aktywnych z polimerów

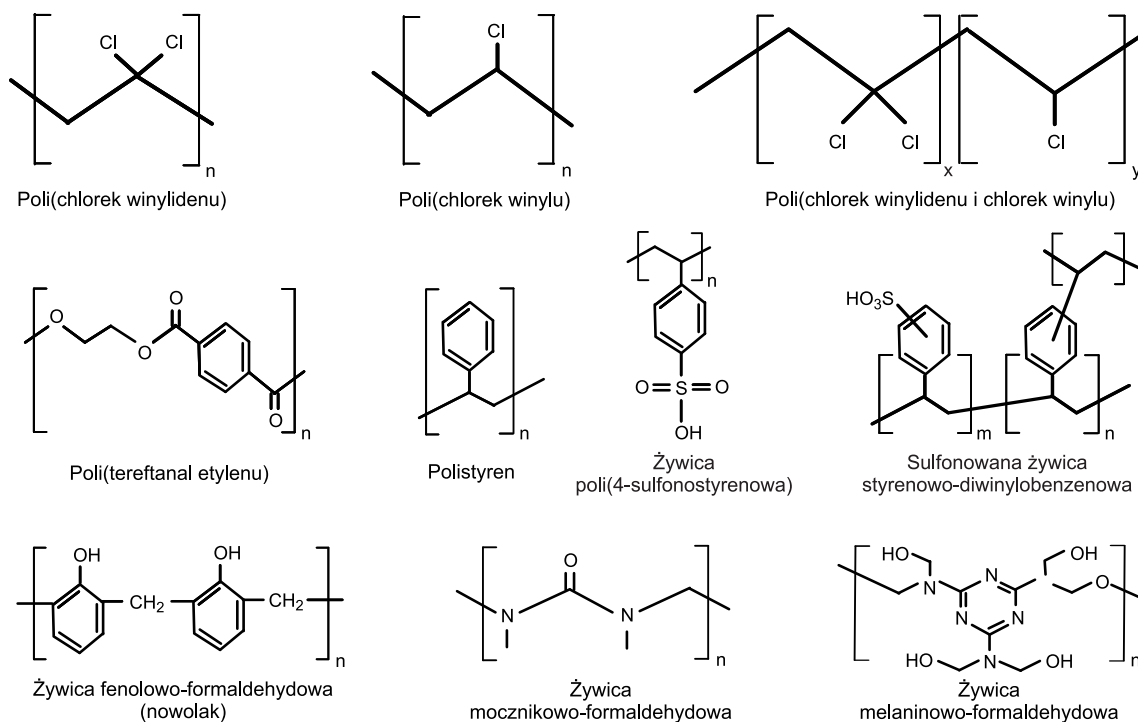
Prawdopodobnie pierwszym materiałem polimerowym, który poddano karbonizacji w celu otrzymania węgla aktywnego, był Saran. Autorzy pracy [17] (C. Pierce, J.W. Wiley i R.N. Smith) w 1949 r. ogrzewali ten polimer (określany wówczas jako plastyczny polichlorek winylu) powoli do temperatury  $600^\circ\text{C}$ . Ubytek masy, wynikający z wydzielającego się chlorowodoru, wynosił około 75%. Zawartość popiołu była bardzo mała i wynosiła około 0,055%. Powierzchnia właściwa tego węgla, wyznaczona na podstawie adsorpcji  $\text{CCl}_4$ , wynosiła  $2720\text{ m}^2/\text{g}$ . Wyniki zaprezentowane w tej pracy zapoczątkowały serię badań, w efekcie których otrzymano węgle aktywne z Saranu [18], czystego poli(chloru winylidenu) (PCDC) i siedmiu innych materiałów polimerowych [19] oraz czystego poli(chloru winylu) (PVC) (rys. 1) [20].

Jednorodny poli(chlorek winylidenu) z krystalitami o wymiarach około 26,7 nm zastosowano do otrzymywania węgla nanoporowatych [21]. Najpierw materiał wygrzewano w temperaturze  $400^\circ\text{C}$  w atmosferze azotu przez 1 h, a następnie aktywowano trzema metodami – pierwsza polegała na wygrzewaniu w trzech różnych temperaturach ( $600^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$  i  $1000^\circ\text{C}$ ) w atmosferze azotu przez 1 h, druga na aktywacji za pomocą pary wodnej w tych samych temperaturach, a trzecia na aktywacji za pomocą KOH również w tych temperaturach. Wygrzewanie w obojętnej atmosferze azotu spowodowało zwiększenie powierzchni

Prof. dr hab. inż. J. Choma: Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii, Zakład Chemii, ul. generała Sylwestra Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa, [jchoma@wat.edu.pl](mailto:jchoma@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](mailto:l.osuchowski@wichir.waw.pl)

Prof. dr hab. M. Jaroniec: Kent State University, Department of Chemistry and Biochemistry, Kent, Ohio 44242, USA, [jaroniec@kent.edu](mailto:jaroniec@kent.edu)



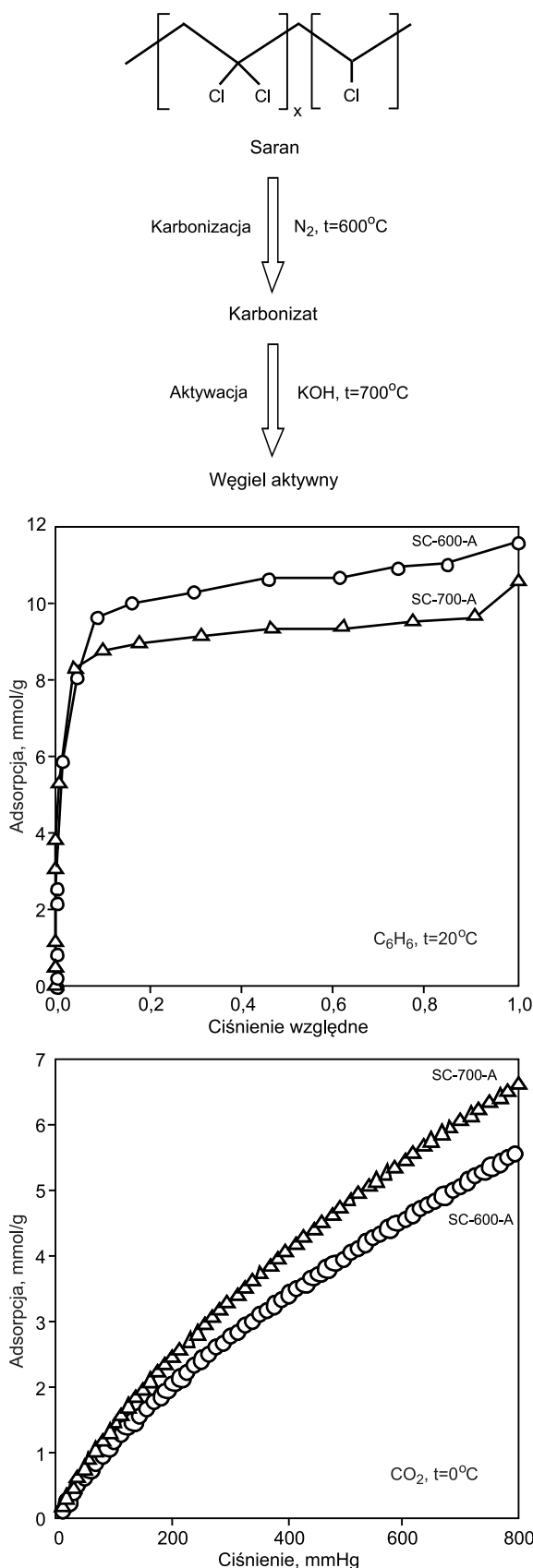
Rys. 1. Wzory chemiczne prekursorów polimerowych stosowanych do otrzymywania węgla aktywnych  
 Fig. 1. Chemical formulas of polymeric precursors used for active carbon preparation

właściwej i objętości porów wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania, natomiast nie miało wpływu na średni wymiar mikroporów, który wynosił około 0,65 nm, co wskazuje, że otrzymano węgle mikroporowate. Aktywując materiał węglowy za pomocą pary wodnej w temperaturach 600 °C i 800 °C także otrzymano węgle ultramikroporowate, natomiast aktywacja w temperaturze 1000 °C spowodowała zwiększenie średniego wymiaru porów do 1,48 nm. Aktywacja za pomocą KOH spowodowała wzrost objętości mikroporów wraz ze wzrostem temperatury. Wzrastał również średni wymiar mikroporów od 0,67 nm w temperaturze 600 °C do 1,12 nm w temperaturze 1000 °C. Bardziej szczegółowe badania próbek Saranu pochodzących z firmy Dow Chemical Company zostały opisane w pracy [22]. Wykorzystano w tych badaniach Saran 428 i Saran 489 składający się z chlorku winylidenu i chlorku winylu w stosunku 9:1 (wzór cząsteczki tego kopolimeru przedstawiono na rys. 1). Karbonizację prowadzono w ten sposób, że próbki wygrzewano z szybkością 7,5 °C/min do temperatury 1000 °C i 15±30 °C/min od temperatury 1000 °C do 1500 °C. Czas ogrzewania wszystkich próbek w tej temperaturze wynosił 4 h. Otrzymane węgle charakteryzowały się bardzo małymi wymiarami porów, w przedziale od 0,45 nm do 0,57 nm. Także wiele węgla aktywnych otrzymano w wyniku karbonizacji Saranu 872 w różnych temperaturach [23]. Pojemność adsorpcyjną tych węgla w stosunku do licznych węglowodorów badano metodą chromatografii gazowej. Z uwagi na małe wymiary mikroporów obecnych w tych węglach (<0,62 nm), materiały te okazały się dobrymi sitami molekularnymi w stosunku do cząsteczek cykloheksanu. W pracy [24] przedstawiono wyniki otrzymywania serii mikroporowatych materiałów węglowych (karbonizatów oraz węgla aktywnych po procesie aktywacji karbonizatów za pomocą KOH) z komercyjnie dostępnego kopolimeru poli(chlorku winylidenu i chlorku winylu). Przebieg procesu zilustrowano na rysunku 2, na którym pokazano również izotermy adsorpcji benzenu i dwutlenku węgla otrzymane w przypadku wybranych węgla aktywnych.

Otrzymane węgle aktywne charakteryzowały się bardzo dużą powierzchnią właściwą zależną od temperatury karbonizacji zmieniającą się w przedziale od 1460 m<sup>2</sup>/g do 2200 m<sup>2</sup>/g, dużą całkowitą objętością porów od 0,60 cm<sup>3</sup>/g do 1,01 cm<sup>3</sup>/g i wyjątkowo dobrze rozwiniętą objętością mikroporów od 0,60 cm<sup>3</sup>/g do 0,92 cm<sup>3</sup>/g. Proces karbonizacji prowadzono w przedziale temperatur od 500 °C do 900 °C, natomiast aktywację za pomocą KOH prowadzono w temperaturze 700 °C w stosunkowo krótkim czasie, tj. około 45 min. Węgle aktywne otrzymane z Saranu są bardzo mikroporowate.

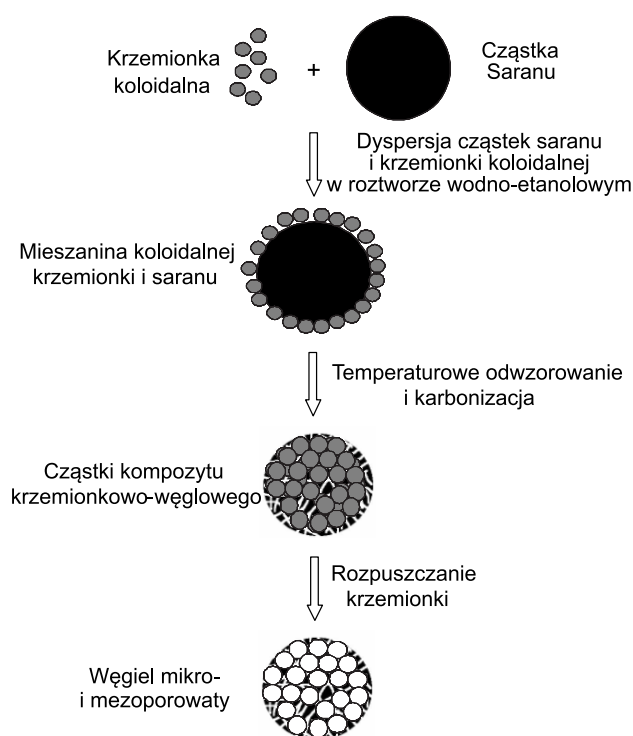
Ciekawy sposób rozwijania mezoporowatości w tych mikroporowatych węglach został opisany w pracy [25]. Syntezę węgla mikro-mezoporowatego, polegającą na koloidalnym odwzorowaniu, przeprowadzono z wykorzystaniem mikrocząstek kopolimeru chlorku winylidenu i chlorku winylu (Saranu) oraz koloidalnych nanocząstek krzemionki o wymiarach około 24 nm. Ilustrację tej metody przedstawiono na rysunku 3. Otrzymany gęsty żel, będący mieszaniną mikrocząstek Saranu i nanocząstek krzemionki, wygrzewano w temperaturze 250 °C w ciągu 3 h w atmosferze azotu oraz w temperaturze 190 °C i w ciągu 14 h w atmosferze przepływającego powietrza. Po takim wygrzewaniu nanokompozyt saranowo-krzemionkowy poddano karbonizacji w atmosferze przepływającego azotu w temperaturze 850 °C w ciągu 2 h. W końcowym etapie syntezy usunięto z kompozytu węglowo-krzemionkowego nanocząstki krzemionki koloidalnej rozpuszczając je za pomocą wodnego 15% roztworu kwasu fluorowodorowego. Otrzymano węgiel mikro-mezoporowaty, którego charakterystykę przedstawiono w dalszej części tej pracy.

W badaniach dość często stosowanym prekursorem polimerowym jest poli(tereftalan etylenu) (PET) (rys. 1). Granulowany PET (Qualon) z firmy Mitsubishi karbonizowano w temperaturze 750 °C w ciągu 30 min w stalowym reaktorze przepuszczając azot w ilości 50 dm<sup>3</sup>/h [26]. Dalej węgiel aktywowano za pomocą pary wodnej w temperaturze 900 °C w obrotowym reaktorze kwarcowym zużywając



Rys. 2. Schemat karbonizacji i aktywacji Saranu – kopolimeru poli(chloroku winylidenu i chloroku winylu) oraz izotermi adsorpcji C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> i CO<sub>2</sub> na dwóch węglach aktywnych otrzymanych z Saranu [24]

Fig. 2. Schematic diagram of carbonization and activation of Saran – poly(vinylidene chloride and vinyl chloride) copolymer, and adsorption isotherms of C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> and CO<sub>2</sub> on the two Saran-based active carbons [24]



Rys. 3. Schemat procesu otrzymywania mikro-mezoporowatego węgla metodą koloidalnego odwzorowania nanocząstek krzemionkowych w mikrocząstkach Saranu [25]

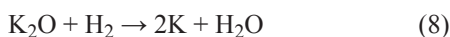
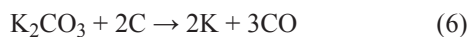
Fig. 3. Schematic diagram of micro-mesoporous carbon synthesis by colloidal-templating of silica nanoparticles from Saran beads [25]

parę w ilości 18 g/h. Czas aktywacji był na tyle długi, aby uzyskać stopień wypalenia około 50%. Aktywowany węgiel był mikro-mezoporowaty, a ponadto jego właściwości powierzchniowe były bardziej hydrofobowe niż właściwości węgla nieaktywowanego [26]. Materiały węglowe otrzymywano także z poli(tereftalanu etylenu) wygrzewając ten polimer w temperaturach 750°C, 900°C i 1200°C w atmosferze obojętnej [27]. Powierzchnia właściwa istotnie malała wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania od 242 m<sup>2</sup>/g (w temp. 750°C) do 14,7 m<sup>2</sup>/g (w temp. 1000°C). Wyniki tych badań wskazują również, że wraz ze wzrostem temperatury zwiększa się stopień uporządkowania szkieletu węglowego, w którym stwierdzono obecność domen grafitowych o wymiarach koloidalnych.

Bardzo interesujący sposób otrzymywania węgla aktywnych zaproponowano w pracy [28]. Do tego celu wykorzystano PET, który najpierw mieszano z następującymi związkami: Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, Ca(OH)<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>, ZnO i AlNH<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O, a następnie karbonizowano w temperaturze 500°C w ciągu 1 h. Węgle aktywne otrzymywano w wyniku aktywacji karbonizatów węglowych za pomocą pary wodnej w temperaturze 850°C w czasie do 4 h. W rezultacie tak prowadzonych procesów otrzymano węgle aktywne o mieszanej strukturze mikro-mezoporowatej. Węgiel aktywny o najlepszych parametrach struktury porowatej otrzymany z PET i ZnO był w 56% mikroporowaty i 44% mezoporowaty.

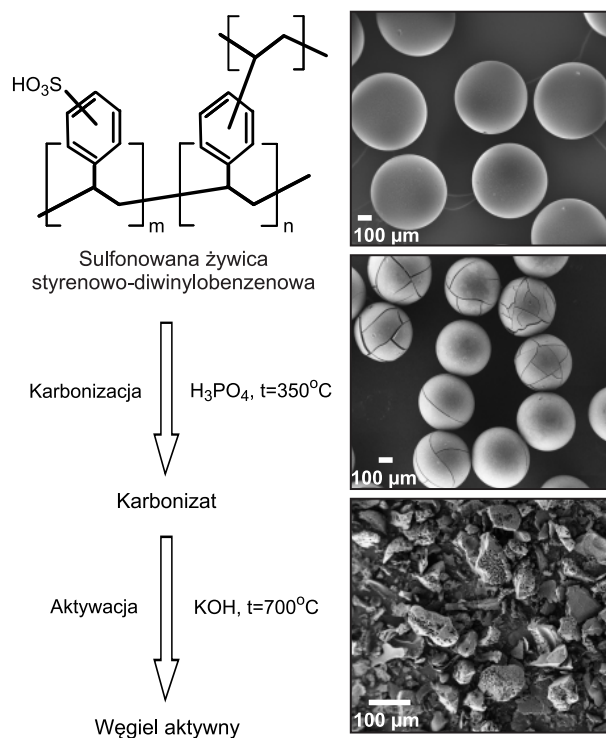
Dużym zainteresowaniem badaczy cieszą się również żywice jonowymiennie, jako prekursorzy do otrzymywania porowatych materiałów węglowych. Są to najczęściej żywice styrenowe lub też styrenowo-diwinylbenzenowe (rys. 1). W pracy [29] opisano sposób karbonizacji handlowej żywicy jonowymiennej AFI-22. W efekcie karbonizacji tej żywicy w temperaturze 900°C w ciągu 30 min

w atmosferze przepływającego azotu otrzymano materiał węglowy zawierający grupy funkcyjne z N, P i O. W rezultacie powierzchnia węgla była hydrofilowa i wykazywała właściwości kationowymiennie. W pracy [16] zaprezentowano nową metodę kontrolowanego wytwarzania mikroporowatej struktury w porowatych węglach za pomocą efektu podpórkowego kationów metali. Do otrzymywania porowatych węgli wykorzystano styrenowo-diwinylolobenzenowe żywice jonowymiennie z grupami sulfonowymi (rys. 1). Żywice zawierające po wymianie jonowej różne kationy ( $H^+$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  lub  $Fe^{3+}$ ) karbonizowano w temperaturach od  $500^\circ C$  do  $900^\circ C$  w ciągu 10 min przy przepływie strumienia azotu. W efekcie otrzymano mikroporowate sita węglowe o średnim wymiarze porów od  $0,38\text{ nm}$  do  $0,45\text{ nm}$ , w zależności od rodzaju zastosowanego kationu. Polistyrenowe żywice jonowymiennie impregnowano roztworem KOH przy różnej wartości stosunku żywica:KOH (1:0, 1:1, 1:2 i 1:4), a następnie wygrzewano w temperaturze  $700^\circ C$  przez 2 h w atmosferze azotu [30]. Zauważono, że wraz ze wzrostem ilości KOH użytego do aktywacji tych żywic wyraźnie wzrastał udział mezo- i mikroporowatości w strukturze porowatej otrzymanego węgla aktywnego. Autorzy tej pracy przytoczyli kilka prawdopodobnych reakcji chemicznych przebiegających w czasie aktywacji węgla powstałego z żywicy. W reakcjach tych biorą udział także takie związki, jak  $K_2CO_3$  czy  $K_2O$  powstałe z KOH w temperaturze powyżej  $500^\circ C$ , a także woda i dwutlenek węgla:



Interesujące efekty otrzymywania wysoce mikroporowatych węgli z prekursorów polimerowych zaprezentowano w pracy własnej [31]. Serię mikroporowatych węgli otrzymano w wyniku karbonizacji i aktywacji za pomocą KOH handlowej żywicy styrenowo-diwinylolobenzenowej Amberjet 1200H. Schemat otrzymywania wraz ze zdjęciami żywicy, karbonizatu (węgla) i węgla aktywnego przedstawiono na rysunku 4. Monodispersyjne kule z sulfonowanej żywicy (o śr. ok.  $0,5\text{ mm}$ ) impregnowano  $H_3PO_4$ , a następnie karbonizowano w temperaturze  $350^\circ C$  w ciągu 90 min. Aktywację materiału węglowego za pomocą KOH (w stosunku KOH:C od 1:1 do 6:1) prowadzono w temperaturze  $700^\circ C$  w ciągu 1h. Jak pokazano na rysunku 4, w trakcie procesu karbonizacji została zachowana kulista morfologia materiału węglowego, natomiast w wyniku aktywacji kule węglowe rozpadły się, a węgiel aktywny składał się z nieregularnych ziaren. Najlepszy z otrzymanych węgli aktywnych C-4 (przy stosunku KOH:C=4:1) miał powierzchnię właściwą równą  $3870\text{ m}^2/\text{g}$  i całkowitą objętość porów ponad  $2\text{ cm}^3/\text{g}$ . Na rysunku 5 pokazano właściwości adsorpcyjne najlepszego z tych węgli względem  $CO_2$  i  $H_2$ .

Prawdopodobnie najczęściej wykorzystywanym polimerem do otrzymywania węgli aktywnych jest żywica fenolowo-formaldehadowa (rys. 1). Dzieje się tak dlatego,

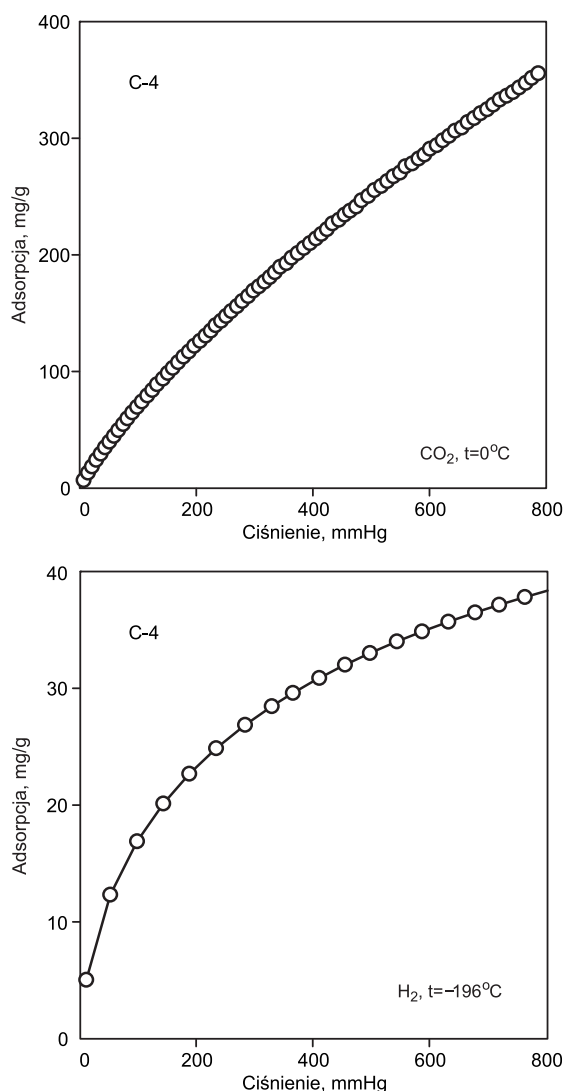


Rys. 4. Schemat sposobu otrzymywania karbonizatu i węgla aktywnego z sulfonowanej żywicy styrenowo-diwinylolobenzenowej oraz zdjęcia (SEM) żywicy styrenowo-diwinylolobenzenowej, karbonizatu oraz węgla aktywnego [31]

Fig. 4. Schematic diagram of carbonizate as well as activated carbon preparation from sulfonated styrene-divinylbenzene resin as well as SEM images of styrene-divinylbenzene resin, carbonizate and activated carbon [31]

że za jej pomocą otrzymuje się uporządkowane węgle mezoporowate. Są to nowej klasy materiały węglowe, szczegółowo opisane w jednej z prac własnych [32]. Oprócz uporządkowanych węgli mezoporowatych, z tych żywic otrzymuje się także węgle makro- lub mikro-mezoporowate. Jako prekursorów węglowych do otrzymywania tych żywic, oprócz fenolu i formaldehydu, używa się rezorcynolu, floroglucynolu, 1,5-dihydroksynaftalenu, paraformaldehydu itp. Mikroporowate węgle syntezowano w wyniku karbonizacji kompozytu złożonego z żywicy rezorcynolowo-formaldehadowej (RF) oraz kationowych surfaktantów w temperaturze  $800^\circ C$  w ciągu 8 h w atmosferze azotu [33]. Okazało się, że węgle otrzymane z bromku tetrapropylamoniumowego i RF, bromku cetylotrimetyloamoniumowego i RF oraz bromku decylotrimetyloamoniumowego i RF miały bardzo małe mikropory o wymiarach  $0,53\text{ nm}$ . Funkcje rozkładu objętości mikroporów, wyznaczone metodą Horwatha-Kawazoe na podstawie adsorpcji azotu, były bardzo wąskie, z maksimum odpowiadającym właśnie temu wymiarowi mikroporów.

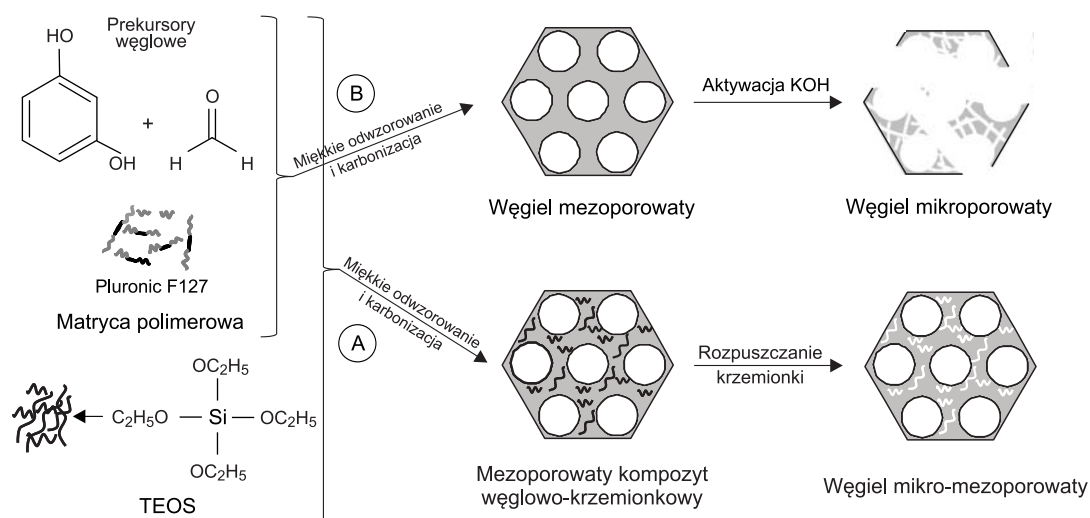
W procesie otrzymywania węgli aktywnych z żywicy fenolowej aktywowanej za pomocą KOH zastosowano promieniowanie mikrofalowe [34], zmieniając jego energię w przedziale od  $0,26\text{ kW}$  do  $0,52\text{ kW}$ . Zmieniało także stosunek masy użytego do aktywacji KOH do masy żywicy RF w przedziale od 2 do 6. Najbardziej rozwiniętą porowatość węgla aktywnego otrzymano wykorzystując moc promieniowania mikrofalowego równą  $0,39\text{ kW}$  przy stosunku KOH:RF=4:1. Powierzchnia właściwa tego węgla wynosiła  $2208\text{ m}^2/\text{g}$ , a całkowita objętość porów  $1,55\text{ cm}^3/\text{g}$ . Węgiel ten zawierał około 60% mikroporów i około 40% mezoporów.



Rys. 5. Właściwości adsorpcyjne węgla aktywnego C-4 (otrzymanego z sulfonowanej żywicy styrenowo-divinylobenzenowej Amberjet 1200H) względem CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub> [31]  
 Fig. 5. Adsorption properties of C4 activated carbon (obtained from sulfonated styrene-divinylbenzene resin Amberjet 1200H) toward CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> [31]

Węgle mezoporowate otrzymywane metodą miękkiego odwzorowania z żywicy fenolowej (jako prekursora węglowego) i kopolimeru trójblokowego Pluronic F127 (jako miękkiej matrycy) wykorzystywano do otrzymywania węgla mikro-mezoporowatych w procesie aktywacji za pomocą KOH [35]. Metoda miękkiego odwzorowania, obok metody twardego odwzorowania, jest najczęściej wykorzystywaną metodą do otrzymywania uporządkowanych węgla mezoporowatych [36, 37]. Wykorzystuje się w niej oddziaływanie cząsteczek organicznych prekursorów węglowych, np. fenolu i formaldehydu, z cząsteczkami np. kopolimeru trójblokowego, najczęściej poli(tlenku etylenu)-poli(tlenku propylenu)-poli(tlenku etylenu), pełniącego rolę miękkiej matrycy. W efekcie tych oddziaływań powstaje mezo-strukturalny polimer, który po karbonizacji i usunięciu, w wyniku termicznego rozkładu, cząsteczek kopolimeru trójblokowego, prowadzi do otrzymania uporządkowanego węgla mezoporowatego. Właśnie taki mezoporowaty węgiel aktywowano za pomocą KOH [35]. W rezultacie takiej aktywacji otrzymano węgle zarówno o dobrze rozwiniętej strukturze mikro-, jak i mezoporowatej. Węgiel aktywny o najlepiej rozwiniętej strukturze porowatej miał powierzchnię właściwą równą 800 m<sup>2</sup>/g i całkowitą objętość porów równą 0,46 cm<sup>3</sup>/g, przy czym objętość mikroporów wynosiła 0,24 cm<sup>3</sup>/g, a mezoporów 0,21 cm<sup>3</sup>/g.

Sposoby rozwijania mikroporowatości w węglach mezoporowatych przedstawiono w pracy [38]. Na rysunku 6 pokazano schemat ilustrujący ten sposób postępowania. Węgle mezoporowate otrzymywano w środowisku kwasowym, w obecności kwasu solnego lub kwasu cytrynowego, przy użyciu rezorcynolu i formaldehydu jako prekursorów węglowych i kopolimeru trójblokowego Pluronic F127 jako miękkiej matrycy. Badano dwa sposoby rozwijania mikroporowatości w mezoporowatych węglach. Pierwszy polegał na wprowadzaniu tetraetoksyilanu (TEOS) do procesu otrzymywania węgla mezoporowatego. W końcowym etapie, kiedy za pomocą NaOH rozpuszczano krzemionkę powstałą z TEOS, stwierdzono znaczący wzrost mikroporowatości materiału węglowego. Warto podkreślić, że dodatek TEOS nie tylko spowodował znaczące rozwinięcie mikroporowatości, ale również rozwinięcie mezoporowatości. Drugi sposób rozwijania mikroporowatości polegał na aktywacji uporządkowanego węgla mezoporowatego



Rys. 6. Uproszczony schemat syntezy węgla mikro-mezoporowatych (A – z dodatkiem TEOS, B – posyntezowa aktywacja za pomocą KOH) [38]  
 Fig. 6. Simplified scheme of micro-mesoporous carbon synthesis (A – with TEOS added, B – post-synthesis KOH activation) [38]

za pomocą KOH w temperaturze 700°C. Posynteza aktywacja spowodowała znaczący wzrost objętości mikroporów, natomiast niestety spowodowała zmniejszenie objętości mezoporów. Węgłe aktywne otrzymane pierwszym sposobem z TEOS miały powierzchnię właściwą około 1300 m<sup>2</sup>/g i całkowitą objętość porów około 1,4 cm<sup>3</sup>/g, natomiast węgle aktywne otrzymane w wyniku aktywacji za pomocą KOH odpowiednio około 2000 m<sup>2</sup>/g i 1,1 cm<sup>3</sup>/g.

Prekursorami węgli aktywnych mogą być również żywice otrzymywane metodą polikondensacji, których monomery zawierają azot. Wówczas otrzymane z tych żywic węgle aktywne zawierają na swej powierzchni azotowe grupy funkcyjne. W pracy [39] wykorzystano żywice mocznikowo-formaldehadowe (rys. 1) i melaminowo-formaldehadowe (rys. 1) jako prekursorów węglowe oraz K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> jako aktywator do otrzymywania węgla aktywnych. Stwierdzono, że żywica mocznikowo-formaldehadowa zawierała 13,3% azotu, natomiast żywica melaminowo-formaldehadowa 31,7%. Węgiel aktywny otrzymany z żywicy mocznikowo-formaldehadowej adsorbował CO<sub>2</sub> maksymalnie w ilości 1,8 mmol/g, a otrzymany z żywicy melaminowo-formaldehadowej, mimo większej zawartości azotu, adsorbował mniej CO<sub>2</sub>, bo tylko 1,0 mmol/g. Było to spowodowane znacznie większą powierzchnią właściwą węgla aktywnego otrzymanego z żywicy mocznikowo-formaldehadowej (1283 m<sup>2</sup>/g), w porównaniu z węglem otrzymanym z żywicy melaminowo-formaldehadowej (56 m<sup>2</sup>/g).

Autorzy pracy [40] dodawali lizynę w czasie otrzymywania żywicy rezorcynolowo-formaldehadowej. Węgiel otrzymany z tej żywicy adsorbował dwutlenek węgla w ilości 3,1 mmol/g w temperaturze 25°C pod ciśnieniem 1 bar. W innej pracy [41] autorzy ci badali serię materiałów węglowych zawierających azot, otrzymanych z prekursorów węglowych z udziałem heksanodiaminy, etylenodiaminy, dimetyloaminy i trimetyloaminy. Porowaty materiał węglowy otrzymany przy udziale heksanodiaminy adsorbował CO<sub>2</sub> w ilości 3,3 mmol/g w temperaturze 25°C pod ciśnieniem 1 bar.

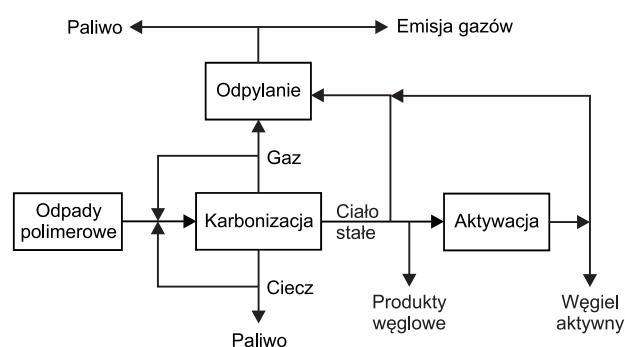
Serię mikroporowatych węgli dotowanych azotem otrzymywano metodą prostej pirolizy mikroporowatego polimeru z grupami iminowymi [42]. Powierzchnia właściwa tego polimeru wynosiła 744 m<sup>2</sup>/g, przy czym jeden węgiel aktywny otrzymany z tego polimeru miał powierzchnię właściwą równą 366 m<sup>2</sup>/g, całkowitą objętość porów równą 0,43 cm<sup>3</sup>/g i bardzo wąską funkcję rozkładu objętości porów. Zawartość grup azotowych w tych węglach wynosiła 5,58÷8,74% mas.

W literaturze naukowej można spotkać wiele innych prac opisujących możliwości wykorzystania prekursorów polimerowych zawierających azot do otrzymywania węgla aktywnych [43–50]. Materiałom węglowym zawierającym w swojej strukturze najróżniejsze heteroatomy, a w szczególności N, O i S poświęca się w ostatnich latach wiele uwagi. Interesujący przegląd literatury dotyczący syntezy, właściwości i zastosowania materiałów węglowych impregnowanych, modyfikowanych oraz interkalowanych siarką został przedstawiony w pracy [51].

### Otrzymywanie węgli aktywnych z odpadów polimerowych

W ostatnich latach produkowanie i stosowanie wyrobów polimerowych nabiera coraz większego tempa. Na przykład ogromne ilości używanych pojemników generują zastraszająco duże ilości odpadów polimerowych. Choć

większość z tych odpadów nie jest niebezpieczna, to jednak przyczyniają się one do znaczącego wzrostu objętości odpadów stałych, a ponadto większość z nich nie jest biodegradowalna w miarę krótkim czasie. Odpady polimerowe można na szczęście poddawać recyklingowi wykorzystując różne metody fizyczne i chemiczne [52–54]. Jak wynika ze schematu przedstawionego na rysunku 7, jednym ze sposobów częściowego rozwiązania problemu nadmiaru odpadów polimerowych jest otrzymywanie z nich węgli aktywnych. Sposób wykorzystania włókien poliakrylonitrylowych (PAN) i granulowanego poli(tereftalanu etylenu) (PET) został opisany w pracy [55]. Odpadowe materiały karbonizowano w temperaturze 700°C w stalowym reaktorze w atmosferze przepływającego azotu (50 dm<sup>3</sup>/h). Następnie karbonizaty aktywowano w obrotowym reaktorze kwarcowym strumieniem pary wodnej (18 g/h) w temperaturze 900°C. Otrzymano węgle aktywne o powierzchni właściwej w przedziale 540÷1250 m<sup>2</sup>/g.



Rys. 7. Schemat wykorzystania odpadów polimerowych  
Fig. 7. Scheme illustrating polymeric waste utilization

Najwięcej prac poświęcono otrzymywaniu porowatych materiałów węglowych z odpadowego poli(tereftalanu etylenu) [56–59], ale można spotkać też prace, w których opisano otrzymywanie węgli aktywnych z odpadowych żywic jonowymiennych [60], opon samochodowych [61] czy włókien poliakrylonitrylowych (PAN) [55]. Proces przygotowania odpadowych polimerów polega na ich rozdrobnieniu i przesianiu do pożądanej wielkości cząstek około 1÷3 mm. Następnie prowadzi się proces karbonizacji, zazwyczaj w atmosferze przepływającego azotu, w temperaturze 500÷800°C. Kolejnym etapem jest proces aktywacji za pomocą takich czynników, jak KOH, CO<sub>2</sub> czy para wodna w temperaturze 500÷900°C, a nawet do 1000°C w czasie od 30 min do kilku godzin. W pracy [58] wykazano, że do otrzymywania węgli aktywnych z PET optymalne są następujące warunki: temperatura karbonizacji 800°C, czas karbonizacji 60 min, aktywacja za pomocą CO<sub>2</sub> (100 cm<sup>3</sup>/min) w temperaturze 975°C, czas 240 min, szybkość ogrzewania próbki 10°C/min. Spotkać można próby otrzymywania węgli aktywnych z odpadowych polimerów z pominięciem procesu karbonizacji. Na przykład w pracy [57] przedstawiono proces otrzymywania węgli aktywnych z odpadowego PET w następujący sposób. Butelki z PET po napojach granulowano do cząstek o wymiarach 200÷300 μm, po czym je impregnowano stężonym kwasem siarkowym(VI) i ogrzewano w temperaturze 65÷70°C. Następnie próbkę przemywano wodą destylowaną i suszono w temperaturze 110°C w ciągu 1 h. Wyszuszone próbki aktywowano w temperaturach 500°C, 600°C, 700°C lub 800°C za pomocą strumienia pary wodnej (100 cm<sup>3</sup>/h). Otrzymano w ten sposób węgle aktywne o dobrze rozwiniętej strukturze porowatej. Podsumowując

ten fragment pracy należy stwierdzić, że niektóre polimery odpadowe są bardzo dobrymi materiałami wyjściowymi do otrzymywania tanich węgla aktywnych o bardzo dobrych właściwościach adsorpcyjnych.

### Właściwości węgla aktywnych otrzymanych z materiałów polimerowych

Węgla aktywne otrzymane zarówno z prekursorów polimerowych, jak i innych prekursorów poddaje się szczegółowej charakteryzacji fizycznej i chemicznej, wykorzystując najczęściej następujące metody:

1) Metoda adsorpcyjna – polegająca na wyznaczeniu doświadczalnych izoterm adsorpcji, np. azotu w temperaturze  $-196^{\circ}\text{C}$ , argonu w temperaturach  $-196^{\circ}\text{C}$  lub  $-186^{\circ}\text{C}$ , dwutlenku węgla w temperaturach  $0^{\circ}\text{C}$  lub  $25^{\circ}\text{C}$ , wodoru w temperaturze  $-196^{\circ}\text{C}$  czy benzenu w temperaturze  $20^{\circ}\text{C}$ . Do wyznaczenia tych izoterm adsorpcji wykorzystuje się najczęściej komercyjne aparaty do pomiaru adsorpcji fizycznej ( $\text{N}_2$ , Ar,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ) oraz wysokopróżniowe wagi adsorpcyjne McBain-Bakra ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) własnej budowy. Na podstawie tych doświadczalnych izoterm adsorpcji wyznacza się powierzchnię właściwą ( $S_{\text{BET}}$ ) [62], uwzględniając tzw. powierzchnię siadania cząsteczki  $\text{N}_2$  równą  $0,162\text{ nm}^2$ , atomu Ar –  $0,138\text{ nm}^2$ ,  $\text{CO}_2$  –  $0,179\text{ nm}^2$  czy  $\text{C}_6\text{H}_6$  –  $0,41\text{ nm}^2$ . Dalej na podstawie izoterm adsorpcji wyznacza się całkowitą objętość porów ( $V_t$ ) z wykorzystaniem pojedynczego punktu na izotermie adsorpcji przy ciśnieniu względnym  $p/p_0 \approx 0,99$  [63]. Objętość mikroporów ( $V_{\text{mi}}$ ) wyznacza się zazwyczaj używając porównawczej metody  $\alpha_s$  [64], gdzie  $\alpha_s$  jest standardową zredukowaną adsorpcją na adsorbencie odniesienia. Dobrym adsorbentem odniesienia w przypadku porowatych węgla aktywnych jest niegrafityzowana sadza [65]. Do wyznaczenia objętości mikroporów może też służyć równanie Dubinina-Raduszkiewicza zaproponowane do opisu objętościowego zapełniania mikroporów [66]. Objętość mezoporów ( $V_{\text{me}}$ )

oblicza się z różnicy całkowitej objętości porów ( $V_t$ ) i objętości mikroporów ( $V_{\text{mi}}$ ). Mikroporowość i mezoporowość (w %) oblicza się jako stosunek odpowiednio objętości mikroporów lub mezoporów do całkowitej objętości porów. Funkcje rozkładu objętości porów można wyznaczać na podstawie gałęzi adsorpcyjnej izoterm adsorpcji, najczęściej azotu, wykorzystując metodę Kruka, Jarońca i Sayari (KJS) [67] opartą na metodzie Barretta, Joynera i Halendy (BJH) [68]. Wymiar mikroporów ( $w_{\text{mi}}$ ) i mezoporów ( $w_{\text{me}}$ ) odpowiada maksimum na krzywej rozkładu objętości porów w odpowiednim przedziale porowatości. Dodatkowo funkcję rozkładu objętości porów można wyznaczyć wykonując obliczenia na podstawie doświadczalnej izoterm adsorpcji, wykorzystując teorię funkcjonału gęstości (DFT) [69–71].

2) Stopień wypału – jest to bardzo ważna wielkość w procesie karbonizacji i aktywacji, definiowana następującą zależnością:

$$W = [(w_1 - w_2)/w_1] \cdot 100 \quad (9)$$

w której  $w_1$  oznacza wyjściową masę prekursora polimerowego, a  $w_2$  masę otrzymanego węgla aktywnego.

3) Gęstość pozorna (nasypowa) – jest stosunkiem masy porowatego węgla aktywnego do objętości zajmowanej przez ten węgiel. W tej gęstości, oprócz samego materiału węglowego, uwzględnia się także objętość przestrzeni pomiędzy ziarnami materiału wypełnionej np. powietrzem.

4) Termogravimetria – badania termogravimetryczne materiałów porowatych polegają na wyznaczeniu krzywej TG (ubytek masy w funkcji temperatury) lub krzywej DTG (będącej różniczką krzywej TG). Zazwyczaj badania wykonuje się w temperaturze w przedziale od  $20^{\circ}\text{C}$  do  $800\text{--}1000^{\circ}\text{C}$  w atmosferze azotu lub powietrza. Wyniki tych badań pozwalają ocenić termiczną trwałość węgla aktywnych oraz określić stałą pozostałość po utlenieniu węgla w atmosferze powietrza. W badaniach tych wykorzystuje się analizatory termogravimetryczne.

Tabela 1. Parametry struktury porowatej węgla aktywnych otrzymanych z prekursorów polimerowych  
Table 1. Porous structure parameters of active carbons obtained from polymeric precursors

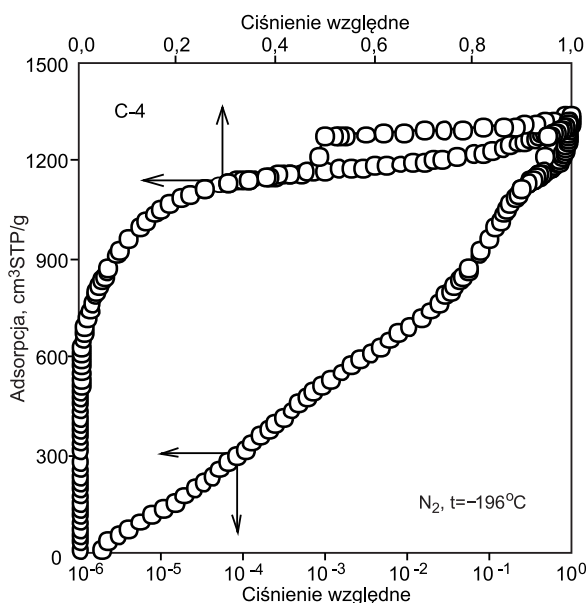
Materiał polimerowy	Aktywacja	$S_{\text{BET}}$ $\text{m}^2/\text{g}$	$V_t$ $\text{cm}^3/\text{g}$	$V_{\text{mi}}$ $\text{cm}^3/\text{g}$	$V_{\text{me}}$ $\text{cm}^3/\text{g}$	$w_{\text{mi}}$ nm	$w_{\text{me}}$ nm	Mikroporowość %	Pozycja literatury
Poli(chlorek winylu)	KOH	b. mała	b. mała	–	–	–	–	–	[19]
Poli(chlorek winylidenu)	KOH	2704	1,13	0,97	–	0,85	–	86	[21]
Poli(chlorek winylu i chlorek winylidenu)	KOH	2220	1,01	0,92	0,09	1,20	–	91	[24]
Poli(tereftalan etylenu)	ZnO	2240	1,97	1,10	0,87	–	3	56	[29]
Polistyren	KOH	1947	1,28	0,84	0,44	–	<3	66	[30]
Sulfonowana żywica styrenowo-diwinylbenzenowa	KOH	3870	2,07	1,59	0,48	0,78	2,07	77	[31]
Żywica fenolowo-formaldehydowa	KOH	901	0,87	0,22	0,64	1,85	9,2	25	[35]
Żywica mocznikowo-formaldehydowa	KOH	2256	1,24	0,21	1,03	0,85	–	17	[73]
Żywica melaminowo-formaldehydowa	–	995	0,50	–	–	0,75	–	–	[49]
Odpadowy poliakrylonitryl	$\text{H}_2\text{O}$	544	0,31	0,31	–	0,55	–	97	[55]
Poli(tereftalan etylenu)	$\text{CO}_2$	1830	0,70	0,60	0,10	–	–	86	[59]
Sulfonowana żywica styrenowo-diwinylbenzenowa	$\text{CO}_2$	180	0,25	0,17	0,08	–	–	68	[60]

5) Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) i transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM) – pozwalają na badanie morfologii węgla aktywnych z bardzo dużą rozdzielczością. Zdjęcia wykonane za pomocą tych technik pozwalają zobaczyć pory, a w przypadku TEM nawet małe mikropory.

6) Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera – pozwala na analizę powierzchniowych grup funkcyjnych węgla aktywnego [2]. Próbki przygotowuje się w formie pastylek z badanego węgla aktywnego sprasowanego z KBr, np. w stosunku C:KBr=1:500. Zawartość grup funkcyjnych o charakterze kwasowym i zasadowym na powierzchni węgla aktywnego można również badać metodą Boehma [72].

7) Analiza elementarna – pozwala określić skład procentowy poszczególnych pierwiastków wchodzących w skład danego węgla aktywnego. Badania tego rodzaju można wykonywać za pomocą analizatora pierwiastkowego.

Najistotniejszymi z punktu widzenia wykorzystania węgla aktywnych są właściwości adsorpcyjne związane z rozwinięciem ich struktury porowatej. W tabeli 1 przytoczono wartości parametrów struktury porowatej przykładowych węgla aktywnych otrzymanych z polimerów i polimerów odpadowych. Z zestawienia tego wynika, że otrzymane węgle aktywne charakteryzują się w niektórych wypadkach rekordowo dużymi wartościami tych parametrów wyznaczonych na podstawie adsorpcji azotu w temperaturze  $-196^{\circ}\text{C}$  (rys. 8). Na przykład powierzchnia właściwa osiąga wartości bliskie  $4000\text{ m}^2/\text{g}$ , całkowita objętość porów wynosi niekiedy ponad  $2\text{ cm}^3/\text{g}$ , a objętość mikroporów może być równa około  $1,6\text{ cm}^3/\text{g}$  [31]. Warto podkreślić, że węgle aktywne otrzymane z materiałów polimerowych są najczęściej mikroporowate (mikroporowatość może wynosić nawet 97%) lub mikro-mezoporowate (z udziałem mikroporowatości ok. 50%).



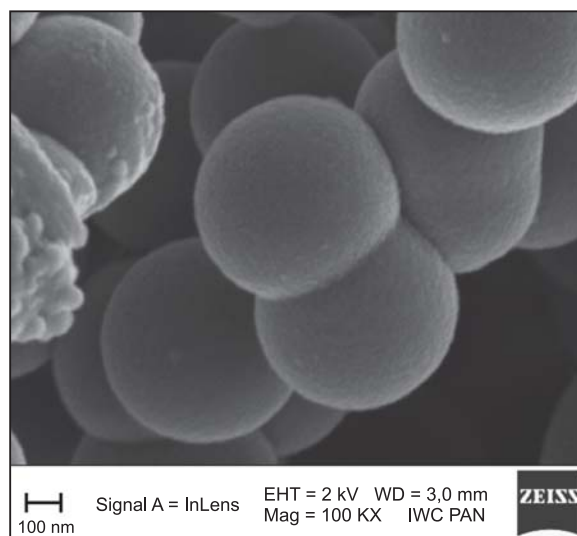
Rys. 8. Izoterma adsorpcji  $\text{N}_2$  w temperaturze  $-196^{\circ}\text{C}$  na węglu aktywnym C-4 (otrzymanym z sulfonowanej żywicy styrenowo-diwinylbenzenowej) [31]

Fig. 8.  $\text{N}_2$  adsorption isotherm at  $-196^{\circ}\text{C}$  on C-4 activated carbon (obtained from sulfonated styrene-divinylbenzene resin) [31]

Węgle aktywne otrzymane z odpadowych polimerów nie mają tak dużych wartości parametrów struktury porowatej jak węgle otrzymane z czystych polimerów, ale na tyle duże, aby węgle te mogły być wykorzystywane w celach

adsorpcyjnych. Powierzchnia właściwa jednego z nich wynosząca ponad  $1800\text{ m}^2/\text{g}$  i całkowita objętość porów równa  $0,7\text{ cm}^3/\text{g}$  [59] są wystarczająco duże, aby myśleć o zastosowaniu tego węgla do adsorpcji z fazy gazowej lub ciekłej. Niektóre z tych węgla, otrzymane np. z Saranu [22,23], sulfonowanej żywicy styrenowo-diwinylbenzenowej [16] czy poliimidowych prekursorów [17] wykazują – z uwagi na bardzo małe wymiary mikroporów ( $0,5\pm 0,6\text{ nm}$ ) – właściwości sitowo-molekularne.

Zazwyczaj węgle aktywne otrzymane z polimerowych prekursorów są materiałami ziarnowymi o nieregularnych kształtach. Lecz ostatnio pojawiły się prace, które informują o otrzymywaniu mikro-mezoporowatych węgla aktywnych o morfologii kulistej lub prętopodobnej. Na przykład w pracy [74] opisano sposób otrzymywania mikroporowatych kul węglowych o wymiarach  $500\pm 900\text{ nm}$  z rezorcynolu i formaldehydu metodą Stöbera (rys. 9).



Rys. 9. Zdjęcie (SEM) kul węglowych otrzymanych z rezorcynolu i formaldehydu metodą Stöbera [74]

Fig. 9. SEM image of carbon spheres obtained from resorcinol and formaldehyde by Stöber method [74]

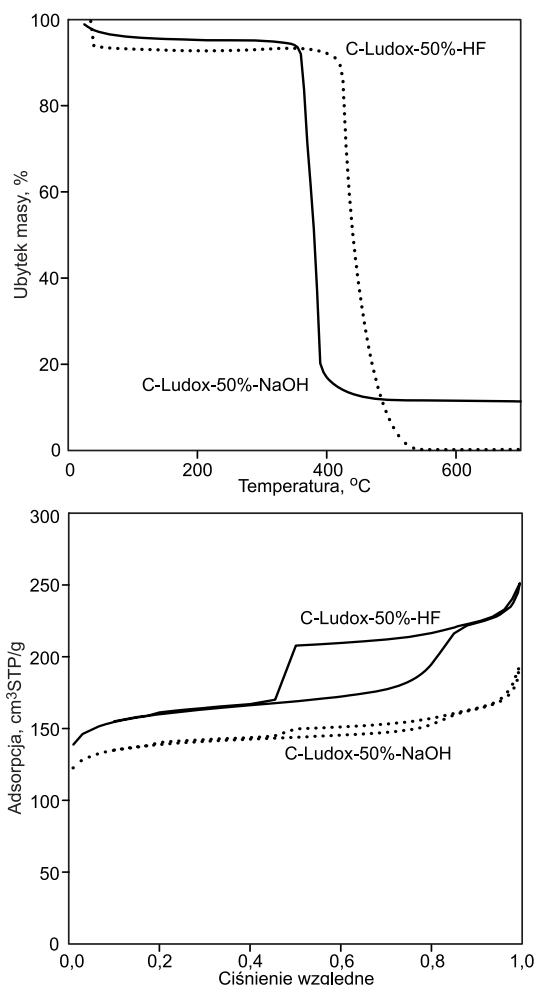
Kule te charakteryzowały się mikroporowatą strukturą o powierzchni właściwej równej  $430\text{ m}^2/\text{g}$ , o całkowitej objętości porów równej  $0,23\text{ cm}^3/\text{g}$  oraz objętości mikroporów równej  $0,20\text{ cm}^3/\text{g}$ . Autorzy pracy [75] otrzymali kule węglowe tą samą metodą i poddali je aktywacji za pomocą KOH w stosunku KOH:C około 4:1 w temperaturze  $700^{\circ}\text{C}$  w ciągu 1 h. Otrzymane w ten sposób porowate kule węglowe w najlepszym wypadku charakteryzowały się powierzchnią właściwą równą  $2400\text{ m}^2/\text{g}$ , całkowitą objętością porów równą  $1,07\text{ cm}^3/\text{g}$  i wymiarem mikroporów  $< 0,8\text{ nm}$ . Możliwa jest także aktywacja kul węglowych otrzymanych metodą Stöbera za pomocą  $\text{CO}_2$  [76]. Kule węglowe o średnicy  $420\text{ nm}$  charakteryzowały się powierzchnią właściwą równą  $2284\text{ m}^2/\text{g}$ , całkowitą objętością porów równą  $0,89\text{ cm}^3/\text{g}$  i objętością mikroporów, o wymiarach mniejszych od  $1\text{ nm}$ , równą  $0,43\text{ cm}^3/\text{g}$ .

W niektórych zastosowaniach adsorpcyjnych niezwykle ważny jest skład pierwiastkowy węgla aktywnego. Na skład ten bardzo duży wpływ ma skład pierwiastkowy prekursora polimerowego stosowanego do otrzymywania węgla aktywnego. W pracy [42] analizowano skład pierwiastkowy polimeru otrzymanego z m-fenylenodiaminy i aldehydu tereftalowego, usieciowanego za pomocą grup iminowych oraz otrzymanego zeń węgla aktywnego.



Wyjściowy polimer zawierał 67% C, 10% N, 8% S i 5% H, natomiast otrzymany z niego mikroporowaty węgiel o najlepszych parametrach strukturalnych składał się z 83% C, 9% N, 0,4% S i 2% H. W pracy [59] oszacowano na podstawie badań energii dyspersji promieniowania rentgenowskiego (EDX) udział atomów tlenu na powierzchni węgla aktywnych otrzymanych z prekursora PET. Udział ten zmienił się w przedziale 1,8÷3,8% atomów.

W badaniach węgla aktywnych otrzymanych z prekursorów polimerowych ważną rolę odgrywają badania termogravimetryczne. Pozwalają one określić trwałość termiczną tych węgli, a ponadto w przypadku pomiarów realizowanych w powietrzu wyznaczyć pozostałość związków nieorganicznych po utlenieniu węgla [77]. Porowate materiały węglowe otrzymano z rezorcynolu i formaldehydu, a ich strukturę mezoporowatą rozwijano w wyniku dodawania koloidalnej krzemionki. W końcowym etapie procesu krzemionkę wytrawiono za pomocą roztworu HF lub NaOH, co powodowało rozwinięcie struktury mezoporowatej węgla. Badania termogravimetryczne wykorzystano do określenia ilości pozostałej krzemionki w węglu po jej znacznym wytrawieniu. Krzywe TG oraz izoterm adsorpcji azotu na węglach otrzymanych w ten sposób przedstawiono na rysunku 10. Wskazują one, że wytrawianie



Rys. 10. Krzywe termogravimetryczne zarejestrowane w atmosferze powietrza oraz niskotemperaturowe izoterm adsorpcji azotu na kulach węgla aktywnych otrzymywanych z dodatkami krzemionki usuwanej za pomocą roztworu HF (C-Ludox-50%-HF) lub NaOH (C-Ludox-50%-NaOH) [77]

Fig. 10. Thermogravimetric curves recorded in the air and low temperature adsorption isotherms of nitrogen on activated carbon spheres obtained with addition of silica, removed with HF solution (C-Ludox-50%-HF) or NaOH solution (C-Ludox-50%-NaOH) [77]

SiO<sub>2</sub> za pomocą HF było bardziej skuteczne niż za pomocą NaOH. W wypadku wytrawiania krzemionki za pomocą HF pozostało zaledwie 0,2% SiO<sub>2</sub> po spaleniu węgla z udziałem tlenu zawartego w powietrzu.

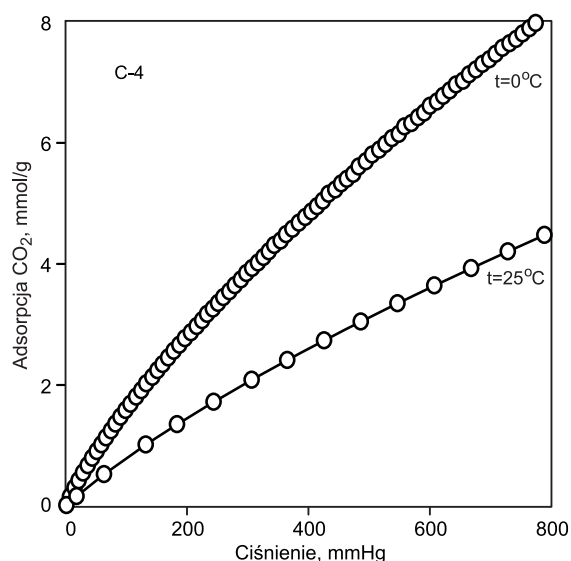
Do charakteryzacji właściwości węgla aktywnych otrzymanych z polimerów wykorzystuje się także badania spektrometryczne. W pracy [49] na podstawie magnetycznego rezonansu jądrowego <sup>13</sup>C NMR wykazano, że w mikroporowatych kulach węglowych bogatych w azot, otrzymanych z fenolu i melaminy, obok nieuporządkowanego węgla amorficznego występują domeny grafitowe z atomami węgla o hybrydyzacji sp<sup>2</sup>. Badania spektroskopowe FTIR węgla aktywnych otrzymanych z opon samochodowych [61] wykazały występowanie na powierzchni tych węgla grup karboksylowych i fenolowych. Zastosowanie rentgenowskiej spektrometrii fotoelektronów (XPS) do badania porowatych węgla otrzymanych w wyniku polimeryzacji i karbonizacji prekursorów polimerowych zawierających azot (p-diaminobenzenu) wykazały, że możliwe jest wprowadzenie do mikroporowatej sieci węgla kationów K<sup>+</sup> obok atomów N [78].

Krótkie przedstawienie metod służących do charakteryzacji właściwości fizykochemicznych węgla aktywnych otrzymywanych z prekursorów polimerowych pokazuje ich dużą przydatność w badaniach węgla. Wraz z rozwojem aparatury naukowo-badawczej będą się pojawiały nowe możliwości takiej charakteryzacji. Wykorzystanie tych metod ma na celu lepszą ocenę właściwości węgla aktywnych, a co za tym idzie – coraz powszechniejsze ich zastosowanie.

### Zastosowanie węgla aktywnych otrzymanych z materiałów polimerowych

W ostatnich latach podjęto wiele działań mających na celu ograniczenie emisji CO<sub>2</sub>. Między innymi uruchomiono wiele projektów badawczych, choć większość z nich jest dopiero we wczesnym etapie realizacji. Międzyrządowy Zespół ds. Zmian Klimatu przewiduje, że do 2100 r. atmosfera może zawierać nawet 0,057% CO<sub>2</sub> [79]. Jednym ze sposobów choćby częściowego rozwiązania tego problemu jest wykorzystywanie różnego rodzaju adsorbentów do przechwytywania CO<sub>2</sub> w zaadsorbowanej postaci. W ciągu ostatniego dziesięciolecia wiele rodzajów adsorbentów, włączając w to zeolity [80], modyfikowane porowate krzemionki [81], porowate polimery [82], tlenki metali [83], sieci metaloorganiczne (MOF) [84] czy wreszcie porowate materiały węglowe [85] wykorzystywano do badania adsorpcji CO<sub>2</sub>. Podobnie postępuje się w wypadku węgla aktywnych otrzymywanych z prekursorów polimerowych. Są to bardzo dobre adsorbenty do pochłaniania CO<sub>2</sub> zarówno pod ciśnieniem atmosferycznym, jak i znacząco podwyższonym. Węgłe te cieszą się dużym zainteresowaniem, gdyż są stosunkowo tanie, wykazują dużą pojemność adsorpcyjną względem CO<sub>2</sub>, charakteryzują się dużą szybkością adsorpcji i dużą stabilnością temperaturową umożliwiającą wielokrotną ich regenerację. Wiele prac poświęcono badaniu zdolności pochłaniającej tych węgli względem CO<sub>2</sub> [31, 39–42, 73, 75, 76, 78, 79, 85–88]. Właściwości adsorpcyjne niektórych z tych węgli nie różnią się znacznie od właściwości węgla aktywnego Maxsorb firmy Kansai Net-su Kagaku Co. (o powierzchni właściwej równej 3250 m<sup>2</sup>/g i całkowitej objętości porów równej 1,79 cm<sup>3</sup>/g [89]), który pod ciśnieniem 10 bar był w stanie zaadsorbować CO<sub>2</sub> w ilości około 13 mmol/g, a pod ciśnieniem 50 bar około 24 mmol/g. Adsorpcja CO<sub>2</sub> na węglach aktywnych

ma charakter adsorpcji fizycznej z wartością entalpii zawartą w przedziale 16÷26 kJ/mol. Na rysunku 11 przedstawiono izotermę adsorpcji CO<sub>2</sub> w temperaturach 0°C i 25°C na węglu aktywnym otrzymanym z sulfonowanej żywicy styrenowo-diwinylbenzenowej poddanej karbonizacji i aktywacji za pomocą KOH [31]. Najlepszy z tych węgli, oznaczony symbolem C-4, o powierzchni właściwej równej 3870 m<sup>2</sup>/g i całkowitej objętości porów równej 2,07 cm<sup>3</sup>/g był w stanie zaadsorbować (w temp. 0°C pod ciśnieniem ok. 800 mmHg) CO<sub>2</sub> w ilości ponad 8 mmol/g [31]. Taką samą ilość CO<sub>2</sub> (8,05 mmol/g w temperaturze 0°C i pod ciśnieniem 1 bar) adsorbował węgiel aktywny otrzymany z żywicy fenolowej, karbonizowanej i aktywowanej za pomocą CO<sub>2</sub> o powierzchni właściwej równej 2930 m<sup>2</sup>/g i całkowitej objętości porów równej 1,12 cm<sup>3</sup>/g [76].

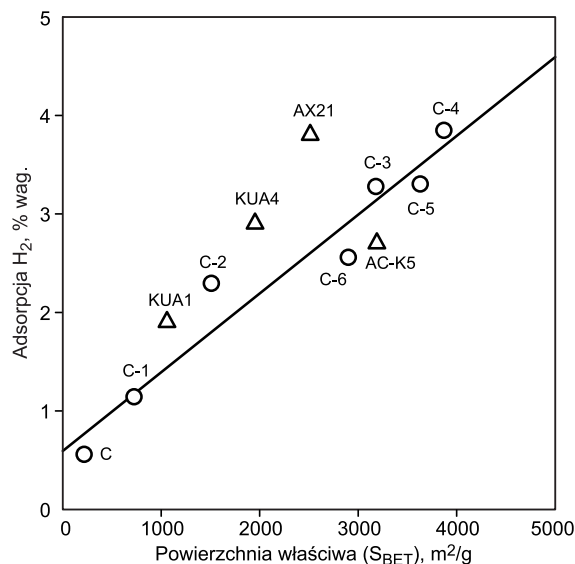


Rys. 11. Izotermę adsorpcji CO<sub>2</sub> w temperaturach 0°C i 25°C na węglu aktywnym C-4 (otrzymanym z sulfonowanej żywicy styrenowo-diwinylbenzenowej) [31]

Fig. 11. CO<sub>2</sub> adsorption isotherms at 0°C and 25°C on C-4 activated carbon (obtained from sulfonated styrene-divinylbenzene resin) [31]

Mikroporowate węgle aktywne otrzymywane z prekursorów polimerowych mogą być także potencjalnie dobrymi adsorbentami wodoru pod warunkiem, że wymiar ich mikroporów jest bardzo bliski wymiarom małych cząsteczek [90]. Rozważania dotyczące adsorpcji wodoru na węglach aktywnych, w tym w szczególności na węglach aktywnych otrzymanych z materiałów polimerowych zostały opisane w pracach [31, 87, 90–94]. Zarówno naturalne, jak i syntetyczne węgle amorficzne mogą być aktywowane z wykorzystaniem wielu najróżniejszych procedur w celu otrzymania mikroporowatych adsorbentów charakteryzujących się bardzo dużymi powierzchniami właściwymi niekiedy przekraczającymi 3000 m<sup>2</sup>/g i znacznymi objętościami mikroporów przekraczającymi 1 cm<sup>3</sup>/g. Z uwagi na fakt, że średnica kinetyczna cząsteczki wodoru wynosi tylko 0,29 nm [92], energia oddziaływania wystarczająca do adsorpcji cząsteczek wodoru na węglach aktywnych pojawia się tylko w przypadku bardzo wąskich porów. Wykorzystując ekstrapolację dostępnych danych adsorpcji wodoru na węglach aktywnych w pracy [90] oszacowano, że aby uzyskać 6% wag. adsorpcję wodoru na węglu aktywnym, jego powierzchnia właściwa powinna być większa od 4000 m<sup>2</sup>/g. Takie rozwinięcie struktury porowatej jest trudne do osiągnięcia. Tym niemniej wyniki zaprezentowane

w niektórych pracach są bardzo zachęcające do dalszych badań. Na przykład autorzy pracy [31] na jednym z węgli aktywowanych za pomocą KOH otrzymanym po karbonizacji sulfonowanej żywicy styrenowo-diwinylbenzenowej uzyskali adsorpcję H<sub>2</sub> bliską 4% wag. w temperaturze –196°C i pod ciśnieniem 850 mmHg. W pracy tej wykazano również, że ilość zaadsorbowanego wodoru dobrze koreluje z powierzchnią właściwą tych węgli wyznaczoną metodą BET (rys. 12).



Rys. 12. Zależność adsorpcji H<sub>2</sub> w temperaturze –196°C od powierzchni właściwej węgla aktywnego (C=C-6 – węgle otrzymane z sulfonowanej żywicy styrenowo-diwinylbenzenowej [31], KUA1, KUA4 i AX21 – węgle aktywne [93], AC-K5 – węgiel aktywny [95])

Fig. 12. Correlation between the amount of adsorbed H<sub>2</sub> at –196°C and the specific surface area of activated carbon (carbons C–C6 prepared from sulfonated divinylbenzene resins [31], activated carbons KUA1, KUA4 and AX21 [93] and activated carbon AC-K5 [95])

Pewne nadzieje w tym względzie wiąże się również z mezoporowatymi węglami otrzymanymi z wykorzystaniem zeolitów jako stałych matryc. W tym wypadku jest szansa na otrzymanie węgla o bardzo małych mikroporach i w związku z tym o dużej adsorpcji wodoru – około 7% wag. pod ciśnieniem 20 bar [94]. Węgły aktywne otrzymywane z materiałów polimerowych mogą być wykorzystywane nie tylko do adsorpcji CO<sub>2</sub> czy H<sub>2</sub>, ale również do adsorpcji CH<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> i innych węglowodorów, do adsorpcji NO, CO i O<sub>2</sub>, a także SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> [87]. Węgły aktywne otrzymywane z polimerów odpadowych są wykorzystywane do usuwania z wody najróżniejszych barwników, herbicydów, jonów metali śladowych oraz lotnych związków organicznych [53].

Ostatnio bardzo ważnym zastosowaniem węgla aktywnego jest ich wykorzystanie w bateriach i elektrochemicznych kondensatorach (często określanymi mianem superkondensatorów). Są to nowego typu urządzenia służące do magazynowania energii. Urządzenia te dają możliwość ich wielokrotnego ładowania i rozładowywania. Właśnie węgle aktywne wykorzystuje się do budowy elektrod w takich urządzeniach, ponieważ mają bardzo dużą powierzchnię właściwą, dużą objętość dostępnych porów, są produkowane w dużych ilościach oraz mają przystępną cenę [96, 97]. W porównaniu z innymi materiałami węglowymi, takimi jak uporządkowane węgle, węgle aerożelowe, włókna węglowe, grafen czy nanorurki węglowe, węgle aktywne

mają tę przewagę, że charakteryzują się niską ceną, małą opornością elektryczną, dużą pojemnością grawimetryczną i wolumetryczną oraz dużą powierzchnią właściwą [97]. Podejmowane są próby wykorzystania ultramikroporowatych węgla otrzymanych z poli(fluorku winylidenu) jako materiałów elektrodowych do superkondensatorów [98]. Unikalna struktura porowata jest przyczyną bardzo dużej pojemności grawimetrycznej (264 F/g), dużej gęstości elektrodowej (0,826 g/cm<sup>3</sup>) ale również dużej pojemności wolumetrycznej (218 F/cm<sup>3</sup>) w 6M roztworze KOH. Ciekawe rezultaty dotyczące pojemności grawimetrycznej węgla aktywnych otrzymanych z tego samego polimeru zaprezentowano w pracy [99]. Węgle charakteryzowano za pomocą adsorpcji CO<sub>2</sub>. Dobre właściwości tych węgla aktywnych, jako materiałów elektrodowych, wynikały z małych wymiarów mikroporów – około 0,67 nm.

## Podsumowanie

Materiały polimerowe, w tym odpadowe materiały polimerowe, coraz częściej są wykorzystywane jako prekursorzy węglowe do otrzymywania węgla aktywnych. Aby produkować z tych materiałów węgle aktywne o bardzo dobrych właściwościach trzeba uzyskać odpowiedzi na następujące pytania: jaki polimer wybrać do otrzymywania węgla aktywnego, w jakich warunkach poddać go procesowi karbonizacji, a w jakich warunkach i za pomocą jakich czynników aktywujących przeprowadzić proces aktywacji tego węgla, czy konieczny jest dodatkowy proces modyfikacji węgla aktywnego, a jeśli tak, to za pomocą jakich modyfikatorów i w jakich warunkach? Uzyskanie odpowiedzi na te pytania nie jest łatwe, dlatego w literaturze naukowej pojawia się dużo prac, które choćby częściowo przynoszą odpowiedzi na powyższe pytania.

Przedstawione metody otrzymywania, charakteryzacji i zastosowania węgla aktywnych otrzymanych z materiałów polimerowych wskazują, że udaje się otrzymać z tych materiałów węgle o rewelacyjnych parametrach struktury porowatej, tj. o powierzchni właściwej bliskiej 4000 m<sup>2</sup>/g, objętości porów ponad 2 cm<sup>3</sup>/g i wymiarze mikroporów około 0,8 nm. Mając do dyspozycji węgle aktywne o takich parametrach adsorpcyjnych możliwe jest ich wykorzystywanie zarówno do celów adsorpcyjnych z fazy gazowej i ciekłej, jak i do przechowywania energii.

*Praca powstała w ramach projektu sfinansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki, przyznanych na podstawie decyzji nr DEC-2013/09/B/ST5/00076.*

## LITERATURA

1. H. JANKOWSKA, A. ŚWIĄTKOWSKI, J. CHOMA: Active Carbon. Ellis Horwood Ltd., Chichester 1991.
2. R.C. BANSAL, M. GOYAL: Activated Carbon Adsorption. CRC Press, Boca Raton 2005.
3. J. CHOMA: Zastosowanie nanoporowatych materiałów do oczyszczania wody (Application of nanoporous materials in water treatment). *Ochrona Środowiska* 2011, vol. 33, nr 4, ss. 15–22.
4. A.P. TERZYK, P.A. GAUDEN, P. KOWALCZYK [Eds.]: Carbon Materials: Theory and Practice. Research Signpost, Kerala (India) 2008.
5. T.J. BANDOSZ [Ed.]: Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation. Elsevier, Amsterdam 2006.
6. H. MARSH, E.A. HEINTZ, F. RODRIGUEZ-REINOSO: Introduction to Carbon Technology. Secretariado de Pub., Alicante, Spain, 1997, pp. 35–101.
7. T. WIGMANS: Industrial aspects of production and use of activated carbons. *Carbon* 1989, Vol. 27, pp. 13–22.
8. J. PASTOR-VILLEGAS, C.J. DURAN-VALLE: Pore structure of activated carbons prepared by carbon dioxide and steam activation at different temperatures from extracted rockrose. *Carbon* 2002, Vol. 40, pp. 397–402.
9. M. MOLINA-SABIO, M.T. GONZALEZ, F. RODRIGUEZ-REINOSO, A. SEPULVEDA-ESCRIBANO: Effect of steam and carbon dioxide activation on the micropore size distribution of activated carbon. *Carbon* 1996, Vol. 34, pp. 505–509.
10. K. GERGOVA, S. ESER: Effect of activation method on the pore structure of activated carbons from apricot stones. *Carbon* 1996, Vol. 34, pp. 879–888.
11. F. RODRIGUEZ-REINOSO, M. MOLINA-SABIO, M.T. GONZALEZ: The use of steam and CO<sub>2</sub> as activating agents in the preparation of activated carbons. *Carbon* 1995, Vol. 33, pp. 15–23.
12. R.W. PEKALA: Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde. *Journal of Materials Science* 1989, Vol. 24, pp. 3221–3227.
13. H. TENG, S.C. WANG: Preparation of porous carbons from phenol-formaldehyde resins with chemical and physical activation. *Carbon* 2000, Vol. 38, pp. 817–824.
14. N. PETROV, T. BUDINOVA, M. RAZVIGOROVA, E. EKINCI, F. YARDIM, V. MINKOVA: Preparation and characterization of carbon adsorbents from furfural. *Carbon* 2000, Vol. 38, pp. 2069–2075.
15. M. MARZEC, B. TRYBA, R.J. KALEŃCZUK, A.W. MORAWSKI: Poly(ethylene terephthalate) as a source for activated carbon. *Polymers for Advanced Technologies* 1999, Vol. 10, pp. 588–595.
16. H. NAKAGAWA, K. WATANABE, Y. HARADA, K. MIURA: Control of micropore formation in the carbonized ion exchange resin by utilizing pillar effect. *Carbon* 1989, Vol. 37, pp. 1455–1461.
17. C. PIERCE, J.W. WILEY, R.N. SMITH: Capillary and surface area of charcoal. *The Journal of Physical Chemistry* 1949, Vol. 53, pp. 669–683.
18. R.V. CULVER, N.S. HEATH: Saran charcoals. Part 1 – Activation and adsorption studies. *Transaction of the Faraday Society* 1955, Vol. 51, pp. 1569–1575.
19. H. MARSH, W.F.K. WYNNE-JONES: The surface properties of carbon – I. The effect of activated diffusion in the determination of surface area. *Carbon* 1964, Vol. 1, pp. 269–279.
20. J.J. KIPLING, R.B. WILSON: Adsorptive properties of polymer carbons. Part 1 – Comparative data. *Transaction of the Faraday Society* 1960, Vol. 56, pp. 557–561.
21. H.J. JUNG, Y.J. KIM, D.H. LEE, J.H. HAN, K.S. YANG, C.M. YANG: Pore structure characterization poly(vinylidene chloride)-derived nanoporous carbons. *Carbon Letters* 2012, Vol. 13, pp. 236–242.
22. T.G. LAMOND, J.E. METCALFE, P.L. WALKER, Jr.: 6 Å molecular sieve properties of saran-type carbons. *Carbon* 1965, Vol. 3, pp. 59–63.
23. I. FERNANDEZ-MORALES, A. GUERRERO-RUIZ, I.J. LOPEZ-GARZON, I. RODRIGUEZ-RAMOS, C. MORENO-CASTILLA: Adsorption capacity of Saran carbons at high temperatures and under dynamic conditions. *Carbon* 1984, Vol. 22, pp. 301–304.
24. A. DZIURA, M. MARSZEWSKI, J. CHOMA, Ł. OSUCHOWSKI, L.K. DE SOUZA, M. JARONIEC: Saran-derived carbons for CO<sub>2</sub> and benzene sorption at ambient conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2014 (in press), DOI: 10.1021/ie5004448.
25. J. CHOMA, M. JARONIEC, A. ZAWIŚLAK, J. GÓRKA: Synteza i właściwości adsorpcyjne koloidalnie odwzorowanych nanoporowatych węgla otrzymanych z kopolimeru chlorku winylidenu i chlorku winylu (Saran) (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.

26. K. LASZLO, A. BOTA, L.G. NAGY: Comparative adsorption study on carbons from polymer precursors. *Carbon* 2000, Vol. 38, pp. 1965–1976.
27. K. LASZLO, A. BOTA, I. DEKANY: Effect of heat treatment on synthetic carbon precursors. *Carbon* 2003, Vol. 41, pp. 1205–1214.
28. K. NAKAGAWA, S.R. MUKAI, T. SUZUKI, H. TAMON: Gas adsorption on activated carbon from PET mixtures with a metal salt. *Carbon* 2003, Vol. 41, pp. 823–831.
29. A.M. PUZIY, O.I. PODDUBNAYA: The properties of synthetic carbon derived from nitrogen- and phosphorus-containing polymer. *Carbon* 1998, Vol. 36, pp. 45–50.
30. S.J. PARK, W.Y. JUNG: Preparation of activated carbons derived from KOH-impregnated resin. *Carbon* 2002, Vol. 40, pp. 2021–2022.
31. J. CHOMA, Ł. OSUCHOWSKI, M. MARSZEWSKI, M. JARONIEC: Highly microporous polymer-based carbons for CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> adsorption. *RSC Advances* 2014, Vol. 4, pp. 14795–14802.
32. J. CHOMA, M. JARONIEC, M. KLOSKE, A. ZAWIŚLAK: Mezoporowate materiały węglowe: Synteza z wykorzystaniem matryc krzemionkowych i charakterystyka właściwości adsorpcyjnych (Mesoporous carbon materials: Silica-templating synthesis and characterization of adsorption properties). *Ochrona Środowiska* 2008, vol. 30, nr 2, ss. 3–15.
33. N. NISHIYAMA, T. ZHENG, Y. YAMANE, Y. EGASHIRA, K. UEYAMA: Microporous carbons prepared from cationic surfactant-resorcinol/formaldehyde composites. *Carbon* 2005, Vol. 43, pp. 269–274.
34. M. KUBOTA, A. HATA, H. MATSUDA: Preparation of activated carbon from phenolic resin by KOH chemical activation under microwave heating. *Carbon* 2009, Vol. 47, pp. 2805–2811.
35. J. GÓRKA, A. ZAWIŚLAK, J. CHOMA, M. JARONIEC: KOH activation of mesoporous carbons obtained by soft-templating. *Carbon* 2008, Vol. 46, pp. 1159–1174.
36. C.D. LIANG, S. DAI: Synthesis of mesoporous carbon materials via enhanced hydrogen-bonding interaction. *Journal of the American Chemical Society* 2006, Vol. 128, pp. 5316–5317.
37. F.Q. ZHANG, Y. MENG, D. GU, Y. YAN, C.Z. YU, B. TU, D.Y. ZHAO: A facile aqueous route to synthesize highly ordered mesoporous polymers and carbon frameworks with Ia3d bicontinuous cubic structure. *Journal of the American Chemical Society* 2005, Vol. 127, pp. 13508–13509.
38. J. CHOMA, K. JEDYNAK, W. FAHRENHOLZ, J. LUDWINOWICZ, M. JARONIEC: Rozwijanie mikroporowatości w węglach mezoporowatych (Development of microporosity in mesoporous carbons). *Ochrona Środowiska* 2013, vol. 35, nr 1, ss. 3–10.
39. T.C. DRAGE, A. ARENILLAS, K.M. SMITH, C. PEVIDA, S. PIIPPO, C.E. SNAPE: Preparation of carbon dioxide adsorbents from the chemical activation of urea-formaldehyde and melamine-formaldehyde resins. *Fuel* 2007, Vol. 86, No. 1–2, pp. 22–31.
40. G.P. HAO, W.C. LI, D. QIAN, A.H. LU: Rapid synthesis of nitrogen-doped porous carbon monolith for CO<sub>2</sub> capture. *Advanced Materials* 2010, Vol. 22, pp. 853–857.
41. G.P. HAO, W.C. LI, D. QIAN, G.H. WANG, W.P. ZHANG, T. ZHANG, A.Q. WANG, F. SCHÜTH, H.J. BONGARD, A.H. LU: Structurally designed synthesis of mechanically stable poly(benzoxazine-co-resol)-based porous carbon monoliths and their application as high-performance CO<sub>2</sub> capture sorbents. *Journal of the American Chemical Society* 2011, Vol. 133, pp. 11378–11388.
42. J. WANG, I. SENKOVSKA, M. OSCHATZ, M.R. LOHE, L. BORCHARDT, A. HEERWIG, Q. LIU, S. KASKEL: Imin-linked polymer-derived nitrogen-doped microporous carbons with excellent CO<sub>2</sub> capture properties. *ACS Applied Materials and Interfaces* 2013, Vol. 5, pp. 3160–3167.
43. J.R. PELS, F. KAPTEIJN, J.A. MOULIJN, Q. ZHU, K.M. THOMAS: Evolution of nitrogen functionalities in carbonaceous materials during pyrolysis. *Carbon* 1995, Vol. 33, pp. 1641–1653.
44. M. SOBIESIAK, B. GAWDZIK, A.M. PUZIY, O.I. PODDUBNAYA: Analysis of structure and properties of active carbons and their copolymeric precursors. *Applied Surface Science* 2010, Vol. 256, pp. 5355–5360.
45. N. COHEN, M.S. SILVERSTEIN: Synthesis of emulsion-templated porous polyacrylonitrile and its pyrolysis to porous carbon monoliths. *Polymer* 2011, Vol. 52, pp. 282–287.
46. Q. ZHAO, T.P. FELLINGER, M. ANTONIETTI, J. YUAN: A novel polymeric precursor for micro/mesoporous nitrogen-doped carbons. *Journal of Materials Chemistry A* 2013, Vol. 1, pp. 5113–5120.
47. X. MA, R. SWAIDAN, B. TENG, H. TAN, O. SALINAS, E. LITWILLER, Y. HAN, I. PINNAU: Carbon molecular sieve gas separation membranes based on an intrinsically microporous polyimide precursor. *Carbon* 2013, Vol. 62, pp. 88–96.
48. D. PUTHUSSERI, V. ARAVINDAN, S. MADHAVI, S. OGALLE: 3D micro-porous conducting carbon beehive by single step polymer carbonization for high performance supercapacitor: The magic of in situ porogen formation. *Energy and Environmental Science* 2014, Vol. 7, pp. 728–735.
49. S.Y. KIM, W.H. SUH, J.H. CHOI, Y.S. YI, S.K. LEE, G.D. STUCKY, J.K. KANG: Template-free synthesis of high surface area nitrogen-rich carbon microporous spheres and their hydrogen uptake capacity. *Journal of Materials Chemistry A* 2014, Vol. 2, pp. 2227–2232.
50. C. HAN, J. WANG, Y. GONG, X. XU, H. LI, Y. WANG: Nitrogen-doped hollow carbon hemispheres as efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction in alkaline medium. *Journal of Materials Chemistry A* 2014, Vol. 2, pp. 605–609.
51. W. KICIŃSKI, M. SZALA, M. BYSTRZEJEWSKI: Sulfur-doped porous carbons: Synthesis and application. *Carbon* 2014, Vol. 68, pp. 1–32.
52. 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.
53. M. DIAS, M.C.M. ALVIM-FERRAZ, M.F. ALMEIDA, J. RIVERA-UTRILLA, M. SANCHEZ-POLO: Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. *Journal of Environmental Management* 2007, Vol. 85, pp. 833–846.
54. 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.
55. K. LASZLO, A. BOTA, L.G. NAGY, I. CABASSO: Porous carbon from polymer waste materials. *Colloids & Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects* 1999, Vol. 151, pp. 311–320.
56. A. ARENILLAS, 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.
57. M.T. KARTEL, N.V. SYCH, M.M. TSYBA, V.V. STRELKO: Preparation of porous carbons by chemical activation of polyethyleneterephthalate. *Carbon* 2006, Vol. 44, pp. 1019–1022.
58. A. ESFANDIARI, T. KAGHAZCHI, M. SOLEIMANI: Preparation and evaluation of activated carbons obtained by physical activation of polyethyleneterephthalate (PET) wastes. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 2012, Vol. 43, pp. 631–637.
59. W. BRATEK, A. ŚWIĄTKOWSKI, M. PAKUŁA, S. BINIAK, M. BYSTRZEJEWSKI, R. SZMIGIELSKI: Characteristic of activated carbon prepared from waste PET by carbon dioxide activation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2013, Vol. 100, pp. 192–198.
60. K. BRATEK, W. BRATEK, M. KAŁUŻYŃSKI: Carbon adsorbents from waste ion-exchange resin. *Carbon* 2002, Vol. 40, pp. 2213–2220.

61. 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.
62. 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.
63. M. KRUK, M. JARONIEC: Gas adsorption characterization of ordered organic-inorganic nanocomposite materials. *Chemistry of Materials* 2001, Vol. 13, pp. 3169–3183.
64. M. JARONIEC, K. KANEKO: Physicochemical foundations for characterization of adsorbents by using high-resolution comparative plots. *Langmuir* 1997, Vol. 13, pp. 6589–6596.
65. M. KRUK, M. JARONIEC, K.P. GADKAREE: Nitrogen adsorption studies of novel synthetic active carbons. *Journal of Colloid and Interface Science* 1997, Vol. 192, pp. 250–256.
66. M.M. DUBININ: Adsorpcja i porowatość. WAT, Warszawa 1975.
67. M. KRUK, M. JARONIEC, A. SAYARI: Application of large pore MCM-41 molecular sieves to improve pore size analysis using nitrogen adsorption measurements. *Langmuir* 1997, Vol. 13, pp. 6267–6273.
68. E.P. BARRETT, L.G. JOYNER, P.P. HALENDA: The determination of pore volume and area distribution in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical Society* 1951, Vol. 73, pp. 373–380.
69. J. LANDERS, G. YU. GOR, A.V. NEIMARK: Density functional theory methods for characterization of porous materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2013, Vol. 437, pp. 3–32.
70. J. JAGIELLO, 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.
71. J. JAGIELLO, J. P. OLIVIER: Carbon slit pore model incorporating surface energetical heterogeneity and geometrical corrugation. *Adsorption* 2013, Vol. 19, pp. 777–783.
72. H.P. BOEHM, E. DIEHL, W. HECK, R. SAPPOK: Surface oxides of carbon. *Angewandte Chemie International Edition* 1964, Vol. 3, pp. 669–677.
73. Z. LIU, Z. DU, H. SONG, C. WANG, F. SUBHAN, W. XING, Z. YAN: The fabrication of porous N-doped carbon from widely available urea – formaldehyde resin for CO<sub>2</sub> adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science* 2014, Vol. 416, pp. 124–132.
74. J. CHOMA, D. JAMIOŁA, K. AUGUSTYNEK, M. MAR-SZEWSKI, M. GAO, M. JARONIEC: New opportunities in Stöber synthesis: preparation of microporous and mesoporous carbon spheres. *Journal of Materials Chemistry* 2012, Vol. 22, pp. 12636–12642.
75. N.P. WICKRAMARATNE, M. JARONIEC: Importance of small micropores in CO<sub>2</sub> capture by phenolic resin-based activated carbon spheres. *Journal of Materials Chemistry A* 2013, Vol. 1, pp. 112–116.
76. N.P. WICKRAMARATNE, M. JARONIEC: Activated carbon spheres for CO<sub>2</sub> adsorption. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2013, Vol. 5, pp. 1849–1855.
77. J. CHOMA, W. FAHRENHOLZ, D. JAMIOŁA, J. LUDWINOWICZ, M. JARONIEC: Development of mesoporosity in carbon spheres obtained by Stöber method. *Microporous and Mesoporous Materials* 2014, Vol. 185, pp. 197–203.
78. Y. ZHAO, X. LIU, K.X. YAO, L. ZHAO, Y. HAN: Superior capture of CO<sub>2</sub> achieved by introduction extra-framework cations into N-doped microporous carbon. *Chemistry of Materials* 2012, Vol. 24, pp. 4725–4734.
79. H. YANG, Z. XU, M. FAN, R. GUPTA, R.B. SLIMANE, A.E. BLAND, I. WRIGHT: Progress in carbon dioxide separation and capture: A review. *Journal of Environmental Science* 2008, Vol. 20, pp. 14–27.
80. A. ZUKAL, S.I. ZONES, M. KUBU, T.M. DAVIS, J. CEJKA: Adsorption of carbon dioxide on sodium and potassium forms of STI zeolite. *ChemPlusChem* 2012, Vol. 77, pp. 675–681.
81. J. YU, Y. LE, B. CHENG: Fabrication and CO<sub>2</sub> adsorption performance of bimodal porous silica hollow spheres with amine-modified surface. *RSC Advances* 2012, Vol. 2, pp. 6784–6791.
82. M.G. RABBANI, H.M. EL-KADERI: Synthesis and characterization of porous benzimidazole-linked polymers and their performance in small gas storage and selective uptake. *Chemistry of Materials* 2012, Vol. 24, No. 8, pp. 1511–1517.
83. M. BRODA, C.R. MÜLLER: Synthesis of highly efficient, Ca-based, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilized, carbon-gel-templated CO<sub>2</sub> sorbents. *Advanced Materials* 2012, Vol. 24, pp. 3059–3064.
84. K. SUMIDA, D.L. ROGOW, J.A. MASON, T.M. MC DONALD, E.D. BLOCH, Z.R. HERM, T.H. BAE, J.R. LONG: Carbon dioxide capture in metal-organic frameworks. *Chemical Reviews* 2012, Vol. 112, pp. 724–781.
85. J. ZHOU, W. LI, Z. ZHANG, W. XING, S. ZHUO: Carbon dioxide adsorption performance of N-doped zeolite Y templated carbons. *RSC Advances* 2012, Vol. 2, pp. 161–167.
86. C.H. YU, C.H. HUANG, C.S. TAN: A review of CO<sub>2</sub> capture by absorption and adsorption. *Aerosol and Air Quality Research* 2012, Vol. 12, pp. 745–769.
87. R.E. MORRIS, P.S. WHEATLEY: Gas storage in nanoporous materials. *Angewandte Chemie International Edition* 2008, Vol. 47, pp. 4966–4981.
88. L.K.C. DE SOUZA, N.P. WICKRAMARATNE, A.S. ELLO, M.J.F. COSTA, C.E.F. DA COSTA, M. JARONIEC: Enhancement of CO<sub>2</sub> adsorption on phenolic resin-based mesoporous carbons by KOH activation. *Carbon* 2013, Vol. 65, pp. 334–340.
89. S. HIMENO, T. KOMATSU, S. FUJITA: High-pressure adsorption equilibria of methane and carbon dioxide on several activated carbons. *Journal of Chemical and Engineering Data* 2005, Vol. 50, pp. 369–376.
90. R. STRÖBEL, J. GARCHE, P.T. MOSELEY, L. JÖRISSEN, G. WOLF: Hydrogen storage by carbon materials. *Journal of Power Sources* 2006, Vol. 159, pp. 781–801.
91. X.B. ZHAO, B. XIAO, A.J. FLETCHER, K.M. THOMAS: Hydrogen adsorption on functionalized nanoporous activated carbons. *The Journal of Physical Chemistry B* 2005, Vol. 109, pp. 8880–8888.
92. A.W.C. van den BERG, C.O. AREAN: Materials for hydrogen storage: Current research trends and perspectives. *Chemical Communications* 2008, pp. 668–681.
93. M. JORDA-BENYYTO, F. SUAREZ-GARCIA, D. LOZANO-CASTELLO, D. CAZORLA-AMOROS, A. LINARES-SOLANO: Hydrogen storage on chemically activated carbons and carbon nanomaterials at high pressures. *Carbon* 2007, Vol. 45, pp. 293–303.
94. E. MOSIKA, R. MOKAYA: Exceptional gravimetric and volumetric hydrogen storage for densified zeolite templated carbons with high mechanical stability. *Energy and Environmental Science* 2014, Vol. 7, pp. 427–434.
95. H. WANG, Q. GAO, J. HU: High hydrogen storage capacity of porous carbons prepared by using activated carbon. *Journal of the American Chemical Society* 2009, Vol. 131, pp. 7016–7022.
96. B. XU, S. HOU, G. CAO, M. CHU, Y. YANG: Easy synthesis of a high surface area, hierarchical porous carbon for high-performance supercapacitors. *RSC Advances* 2013, Vol. 3, pp. 17500–17506.
97. L. BORCHARDT, M. OSCHATZ, S. KASKEL: Tailoring porosity in carbon materials for supercapacitor applications. *Materials Horizons* 2014, Vol. 1, pp. 157–168.
98. B. XU, S. HOU, H. DUAN, G. CAO, M. CHU, Y. YANG: Ultramicroporous carbon as electrode material for supercapacitors. *Journal of Power Sources* 2013, Vol. 228, pp. 193–197.
99. S.Y. LEE, S.J. PARK: Effects of CO<sub>2</sub> activation on electrochemical performance of microporous carbons derived from poly(vinylidene fluoride). *Journal of Solid State Chemistry* 2013, Vol. 207, pp. 158–162.

**Choma, J., Osuchowski, L., Jaroniec, M. Properties and Applications of Activated Carbons Obtained from Polymeric Materials. *Ochrona Srodowiska* 2014, Vol. 36, No. 2, pp. 3–16.**

**Abstract:** Results of studies on the synthesis, characterization and applications of activated carbons from polymeric materials, including polymer wastes, were presented. The major methods of polymer carbonization were described as well as of their activation by different activators such as KOH, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. Carbons of very good porous structure parameters could be obtained from sulfonated styrene-divinylbenzene resins and polyvinylidene chloride but also from polyethylene terephthalate that represents polymer wastes. Methods for physicochemical characterization of activated carbons obtained from polymers were briefly presented, mainly in relation to their adsorption properties. One of the best activated carbons obtained from sulfonated styrene-divinylbenzene resin had the specific surface area

close to 4000 m<sup>2</sup>/g, total pore volume of about 2.1 cm<sup>3</sup>/g and could adsorb 40 wt% CO<sub>2</sub> per 1 gram of carbon at 0°C and under the pressure of 1 bar, and also 4 wt% H<sub>2</sub> per 1 gram of carbon at –196°C, under the pressure of 1 bar. Potential applications of these activated carbons for adsorption of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> as well as CH<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, NO, CO, O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> were also presented. Activated carbons obtained from polymer wastes could also be used for adsorption of dyes, herbicides, trace metal ions from water as well as adsorption of volatile organic compounds from the air. Attempts at the use of activated carbons for battery electrode and supercapacitor construction are also interesting. Activated carbons from polymeric materials attract a lot of attention due to their high specific surface area and large pore volume combined with large-scale and low-cost production.

**Keywords:** Polymer precursor, carbonization, activation, active material, adsorption.