

Aleksandra DZIURA¹, Łukasz OSUCHOWSKI², Barbara SZCZĘŚNIAK¹

¹ Wojskowa Akademia Techniczna, Instytut Chemii

ul. gen. S. Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa

² Wojskowy Instytut Chemii i Radiometrii

al. gen. Antoniego Chruściela "Montera" 105, 00-910 Warszawa

e-mail: aleksandra.dziura@wat.edu.pl

Węgle aktywne z tworzywa mocznikowo-formaldehadowego: synteza i badanie właściwości adsorpcyjnych

Activated Carbons Based on Urea-formaldehyde Resin: Synthesis and Adsorption Properties

In this work the synthesis of porous carbon through one-step process of carbonization and activation was described. As a carbon precursor synthesized urea-formaldehyde resin was used. The activator in the process was potassium citrate. Its effectiveness has been tested at three weight ratios from 4:1, 5:1 to 6:1 w/w activator to precursor at three different temperatures. The resulting activated carbons had specific surface area in the range of 600÷2560 m²/g, total pore volume in the range of 0.35÷1.50 cm³/g, volume of small micropores in the range 0.17÷0.62 cm³/g, and volume of micropores and small mesopores in the range 0.23÷0.91 cm³/g. The resulting carbons showed good adsorption properties toward carbon dioxide and benzene. The best uptakes for these adsorptives were 6.8 mmol·g⁻¹ of CO₂ at 0°C and 800 mmHg, 3.69 mmol·g⁻¹ of CO₂ at 25°C and 800 mmHg, 20.8 mg/g H₂ at -196°C and 800 mmHg, and 16.2 mmol·g⁻¹ of C₆H₆ at 20°C and saturation pressure. The excellent adsorption properties of the prepared carbons render them as potential adsorbents in CO₂ and H₂ capture and storage, and VOCs adsorption/separation.

Keywords: urea-formaldehyde resin, activation, microporous carbon, potassium citrate

Wprowadzenie

Węgle aktywne są jednymi z najbardziej popularnych adsorbentów. Obecność mikroporów w ich strukturze zwiększa znacznie ich właściwości adsorpcyjne w porównaniu z innymi nanoporowatymi materiałami węglowymi [1]. Węgle aktywne najczęściej otrzymywano z naturalnych surowców pochodzenia organicznego, takich jak węgiel kamienny, drewno czy pestki owoców [2, 3], jak również z syntetycznych lub odpadowych polimerów [4]. Wytwarzanie węgla aktywnego obejmuje dwa główne etapy: karbonizację i aktywację. Karbonizacja polega na termicznej obróbce surowca z wydzieleniem gazowych produktów powstających w procesie pirolizy, podczas gdy aktywacja polega na częściowym utlenieniu

powstałego węgla w celu zwiększania porowatości i całkowitej powierzchni wytworzonego aktywowanego węgla [5]. Aktywacja może być fizyczna lub chemiczna. Aktywacja fizyczna obejmuje zwęglenie materiału węglowego, a następnie aktywowanie otrzymanego produktu w obecności substancji aktywujących, takich jak dwutlenek węgla lub para wodna. W chemicznej aktywacji materiał jest impregnowany substancją aktywującą, taką jak: KOH [6-9], $ZnCl_2$ [10, 11] H_3PO_4 [12, 13] itp., a następnie impregnowany materiał poddaje się obróbce cieplnej w obojętnej atmosferze w różnych temperaturach.

Aktywacja chemiczna za pomocą KOH jest najbardziej obiecująca ze względu na niską temperaturę aktywacji, dobry rozkład objętości mikroporów i uzyskiwaną powierzchnię właściwą bliską $3000\text{ m}^2/\text{g}$. Z drugiej jednak strony w wyniku procesu z użyciem wodorotlenku potasu otrzymuje się mniejsze ilości porowatych węgla [14]. Dlatego naukowcy podejmują próby rozwinięcia struktury mikroporowatej poprzez wprowadzanie aktywującego K_2O w postaci innych związków, np. węglanu potasu [15].

W niniejszej pracy scharakteryzowano właściwości i określono wartości parametrów adsorpcyjnych węgli aktywnych otrzymanych w wyniku jednoetapowej karbonizacji i aktywacji tworzywa mocznikowo-formaldehidowego z cytrynianem potasu jako nowym aktywatorem. Można wyróżnić dwie zasadnicze zalety takiej strategii postępowania. Przede wszystkim stosowana żywica mocznikowo-formaldehidowa stanowi źródło dwóch pierwiastków: węgla i azotu. Ponadto cytrynian potasu działa jak podwójny aktywator w procesie jednoczesnej karbonizacji i aktywacji. Aktywujące działanie powstającego z cytrynianu potasu tlenku potasu (K_2O) wsparte jest dodatkowo obecnością gazów (pary wodnej i CO_2), powstających w wyniku rozkładu części organicznej tej soli [16].

1. Część doświadczalna

W pierwszym etapie otrzymano polimer mocznikowo-formaldehdowy według procedury opisanej w pracy [17]. W kolbie dwuszyjnej zaopatrzonej w termometr i chłodnicę zwrotną ogrzewano mieszaninę 30 g mocznika, 2,5 g gliceryny i 83 cm^3 36% formaliny do temperatury $90\pm 95^\circ\text{C}$ przez 2 h. Następnie żywica została zobojętniona 0,1 M roztworem NaOH. W kolejnym etapie do parownicy wprowadzono $2,7\text{ cm}^3$ 85% kwasu fosforowego, 0,8 g rezorcyny i 4 g rokafenolu (środka powierzchniowo czynnego) oraz 26 cm^3 wody destylowanej. Po wymieszaniu składników za pomocą homogenizatora mieszanina miała postać sztywnej piany. Do tak przygotowanej piany dodano wcześniej otrzymaną żywicę mocznikowo-formaldehdową (o temperaturze pokojowej) oraz 25 cm^3 wody destylowanej. Taką mieszaninę homogenizowano przez ok. 4 minuty, przełożono do formy i pozostawiono do utwardzenia w temperaturze pokojowej przez 1,5 h, a następnie suszono w temperaturze 50°C przez 24 h.

Otrzymany materiał polimerowy rozdrobniono i wymieszano z utartym cytrynianem potasu w następujących stosunkach: 4:1, 5:1 i 6:1 oraz karbonizowano

w trzech różnych temperaturach: 600, 700, 800°C (2 h wygrzewania, 5°C/min w strumieniu przepływającego azotu). Następnie próbki zanurzone w 1,5 molowym roztworze HCl przez 24 h. Po odsączeniu jeszcze zanurzone je w 20% HF na 3 h, przesączono, przemyto dużą ilością wody destylowanej oraz suszono w temperaturze 105°C przez 12 h. Otrzymane materiały oznaczono następującymi symbolami: C-MF/CP (stosunek aktywatora do prekursora) - (temperatura karbonizacji/aktywacji), np. C-MF/CP4-600 oznacza węgiel otrzymany z żywicy mocznikowo-formaldehydowej z użyciem aktywatora i prekursora w stosunku 4:1, a proces jednoczesnej karbonizacji i aktywacji przeprowadzono w temperaturze 600°C.

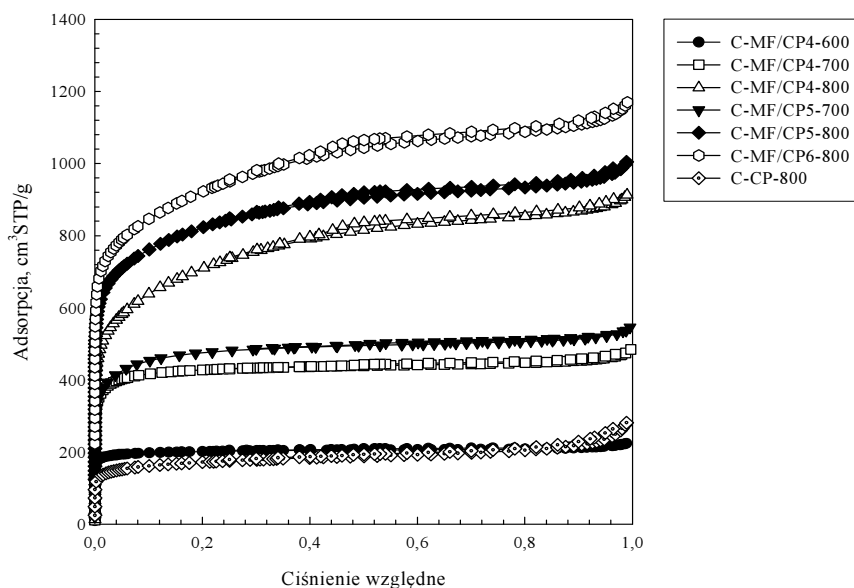
Poddano również karbonizacji sam cytrynian potasu w temperaturze 800°C przez 2 h, przy szybkości ogrzewania 5°C/min, w atmosferze przepływającego azotu. Otrzymany porowaty węgiel, oznaczony symbolem C-CP-800, zanurzone w 1,5-molowym roztworze HCl na 24 h, następnie przemyto wodą destylowaną i suszono w suszarce w temp. 105°C przez 12 h.

Dla wszystkich otrzymanych węgli wyznaczono izotermy adsorpcji N₂ w temp. -196°C, CO₂ w temperaturach 0 i 25°C oraz H₂ w temp. -196°C za pomocą objętościowego analizatora powierzchni ASAP 2020 firmy Micromeritics (Norcross, USA). Izotermy adsorpcji benzenu wyznaczono w temperaturze 20°C metodą gravimetryczną za pomocą wag sorpcyjnych McBaina-Bakra. Wszystkie próbki otrzymanych materiałów przed pomiarami adsorpcyjnymi odgazowano w temperaturze 200°C przez 2 h pod zmniejszonym ciśnieniem.

2. Omówienie wyników i wnioski

Najważniejszym celem pracy było otrzymanie w wyniku jednoetapowej karbonizacji i aktywacji węgli aktywnych o bardzo dobrze rozwiniętej powierzchni właściwej i dużej objętości porów z możliwie najlepiej rozwiniętą mikroporowością. Na rysunku 1 przedstawiono izotermy adsorpcji-desorpcji azotu w temperaturze -196°C na węglach aktywnych otrzymanych z żywicy mocznikowo-formaldehydowej aktywowanej cytrynianem potasu, przy czym w celu lepszej ilustracji ich przebiegu dwie z nich (C-MF/CP5-800 oraz C-MF/CP6-800) przesunięto na osi adsorpcji o wartość 100 cm³ STP/g względem izotermy C-MF/CP4-800.

Według klasyfikacji IUPAC [18], większość prezentowanych izoterm można zaliczyć do typu I, jedynie izotermy adsorpcji azotu na węglach otrzymanych w temperaturze 800°C są typu II. Izotermy te są charakterystyczne dla materiałów mikroporowatych z pewnym udziałem małych mezoporów. Jak wynika z przebiegu doświadczalnych izoterm adsorpcji, ilość zaadsorbowanego azotu zwiększała się wraz ze wzrostem temperatury jednoetapowej karbonizacji i aktywacji. Natomiast w przypadku porowatych węgli otrzymanych przy użyciu cytrynianu potasu zastosowana ilość aktywatora nie wpływała znacząco na właściwości adsorpcyjne uzyskanych węgli. Izotermy adsorpcji na węglach aktywnych z żywicy mocznikowo-formaldehydowej otrzymanych w danej temperaturze karbonizacji/aktywacji prawie pokrywają się, niezależnie od ilości użytego aktywatora. Dotyczy to zarówno kształtu izotermy, jak i ilości zaadsorbowanego azotu.



Rys. 1. Izoterm adsorpcji-desorpcji azotu w temperaturze -196°C na węglach aktywnych otrzymanych z żywicy mocznikowo-formaldehydowej

Fig. 1. Nitrogen adsorption-desorption isotherms measured at -196°C for activated carbons obtained from urea-formaldehyde resin

Bardzo interesujące okazało się podobieństwo izoterm adsorpcji azotu dla węgla otrzymanego poprzez karbonizację samego cytrynianu potasu w temperaturze 800°C (węgiel C-CP-800) i węgla otrzymanego z żywicy i cytrynianu potasu w temperaturze 600°C (materiał C-MF/CP4-600). W celu znacznego rozwinięcia struktury mikroporowatej wymagane jest stosowanie wyższych temperatur karbonizacji/aktywacji. Przebieg izoterm adsorpcji-desorpcji azotu na otrzymanych porowatych węglach dowodzi aktywowującego działania cytrynianu potasu przy zastosowaniu minimalnej temperatury równej 700°C .

Na podstawie izoterm adsorpcji azotu obliczono powierzchnię właściwą S_{BET} porowatych węgli metodą BET (Brunauer-Emmett-Teller) [19]. Powierzchnię tę wyznaczono w przedziale ciśnień względnych od 0,05 do 0,2 z zastosowaniem powierzchni zajmowanej przez pojedynczą cząsteczkę azotu w monowarstwie równej $0,162 \text{ nm}^2$. Całkowitą objętość porów V_t porowatych węgli wyznaczono dla ciśnienia $p/p_0 = 0,99$, przekształcając objętość zaadsorbowanego azotu w objętość cieczy (w cm^3/g) wypełniającej pory. Objętość ultramikroporów została obliczona w wyniku całkowania funkcji rozkładu objętości porów w przedziale od 0 do 1 nm, natomiast objętość mikroporów - w przedziale od 0 do 2 nm. Mikroporowość obliczona dla każdego otrzymanego węgla jest procentowym udziałem objętości mikroporów V_{mikro} w całkowitej objętości porów V_t .

W tabeli 1 przedstawiono wartości parametrów struktury porowatej otrzymanych węgli aktywnych uzyskane na podstawie niskotemperaturowych izoterm adsorpcji azotu.

Tabela 1. Parametry struktury porowatej węgla aktywnych otrzymanych z żywicy mocznikowo-formaldehydowej wyznaczone na podstawie niskotemperaturowych izoterm adsorpcji azotu

Table 1. Porous structure parameters of active carbons obtained from urea-formaldehyde resin calculated on the basis of low temperature nitrogen adsorption isotherms

Węgiel aktywny	S_{BET} m ² /g	V_t cm ³ /g	V_{ultra} cm ³ /g	V_{mikro} cm ³ /g	Mikroporowatość %
C-MF/CP4-600	690	0,35	0,28	0,30	86
C-MF/CP4-700	1470	0,75	0,47	0,61	81
C-MF/CP4-800	2510	1,41	0,55	0,89	63
C-MF/CP5-700	1600	0,84	0,49	0,56	67
C-MF/CP5-800	2540	1,40	0,62	0,94	65
C-MF/CP6-800	2560	1,50	0,56	0,91	61
C-CP-800	600	0,43	0,17	0,23	53

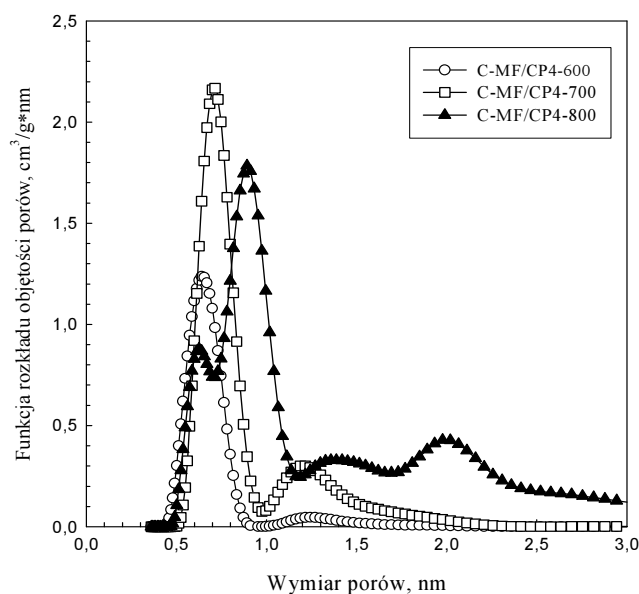
S_{BET} - powierzchnia właściwa BET; V_t - całkowita objętość porów wyznaczona na podstawie jednego punktu na izotermie ($p/p_0 = 0,99$); V_{ultra} - objętość ultramikroporów obliczona w wyniku całkowania funkcji rozkładu objętości porów w przedziale od 0 do 1 nm; V_{mikro} - objętość mikroporów obliczona w wyniku całkowania funkcji rozkładu objętości porów w przedziale od 0 do 2 nm; Mikroporowatość - udział procentowy objętości mikroporów V_{mikro} wyznaczonej metodą DFT w całkowitej objętości porów V_t

Otrzymane węgle aktywne charakteryzowały się dobrymi właściwościami adsorpcyjnymi, przede wszystkim dużymi wartościami powierzchni właściwej, przy czym największą miał węgiel C-MF/CP6-800 - 2560 m²/g. Całkowita objętość porów badanych węgla V_t przyjmowała wartości w przedziale od 0,35 do 1,50 cm³/g. Największą wartością całkowitej objętości porów charakteryzował się węgiel C-MF/CP6-800. Wartości objętości ultramikroporów zmieniały się w przedziale od 0,17 cm³/g (węgiel C-CP-800) do 0,62 cm³/g (węgiel C-MF/CP5-800). Objętość mikroporów przyjmowała natomiast wartości w przedziale od 0,23 cm³/g (węgiel C-CP-800) do 0,94 cm³/g (węgiel C-MF/CP5-800). Wartości te można ocenić jako duże. Na podstawie obliczonej mikroporowatości (tab. 1), będącej udziałem objętości mikroporów w całkowitej objętości porów, najbardziej mikroporowaty węgiel aktywny otrzymano przy zastosowaniu niższej temperatury procesu jednoczesnej karbonizacji i aktywacji (600°C) - węgiel C-MF/CP4-600. Mikroporowatość dla tego węgla wynosiła 86%.

Funkcje rozkładu objętości porów otrzymanych węgla aktywnych wyznaczono na podstawie izoterm adsorpcji azotu, stosując nieliniową metodę z teorii funkcjonalu gęstości (DFT) dla niejednorodnych powierzchni, zaproponowaną przez Jagiełłę i Oliviera [20-22]. Do obliczeń funkcji rozkładu objętości porów wykorzystano program numeryczny SAIEUS (autor J. Jagiełło). Różniczkowe funkcje rozkładu objętości porów przedstawiono dla wybranych węgla na rysunku 2.

Funkcje rozkładu objętości porów obliczone metodą DFT dobrze ilustrują zmiany wynikające z przebiegu procesu aktywacji węgla za pomocą cytrynianu potasu. W przypadku zastosowania temperatury karbonizacji/aktywacji 600°C i 700°C mikroporowate węgle mają dwa maksima. Z kolei materiał węglowy otrzymany w temperaturze 800°C posiada aż cztery maksima. Wraz ze wzrostem temperatury karbonizacji/aktywacji zauważyć można wyraźny rozwój struktury

mikroporowatej. Jak się wydaje, optymalną temperaturą procesu otrzymywania porowatych węgli z żywicy mocznikowo-formaldehydowej i cytrynianu potasu jest temp. 700°C. Jest to istotne dlatego, że w tym przypadku otrzymuje się porowaty węgiel o bardziej jednorodnych wymiarach ultramikroporów (maksimum w pobliżu 1 nm), których obecność jest ważna dla adsorpcji dwutlenku węgla.

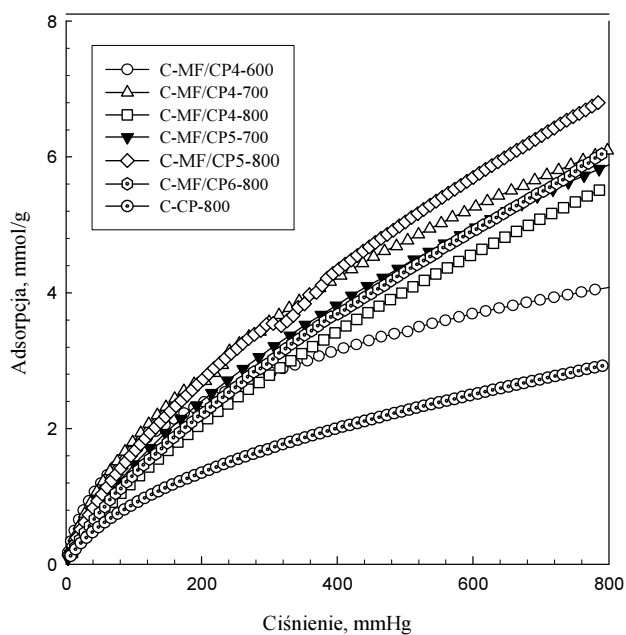


Rys. 2. Funkcje rozkładu objętości porów wybranych węgli aktywnych otrzymanych z żywicy mocznikowo-formaldehydowej w wyniku jednoczesnej karbonizacji i aktywacji

Fig. 2. Pore size distribution functions for selected active carbons obtained from urea-formaldehyde resin following their carbonization and activation

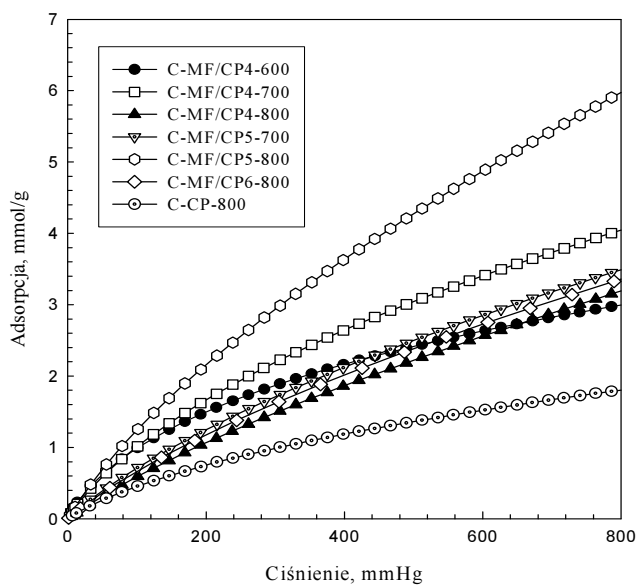
Ważnym celem pracy było otrzymanie węgli aktywnych z nową strategią zastosowania cytrynianu potasu, które wykazywałyby dobre właściwości adsorpcyjne względem dwutlenku węgla, wodoru i benzenu. Adsorpcję dwutlenku węgla na otrzymanych węglach aktywnych mierzono w temperaturach 0 i 25°C dla maksymalnego ciśnienia ok. 800 mmHg. Natomiast izotermy adsorpcji wodoru i benzenu wyznaczono tylko dla węgla charakteryzującego się najwyższymi wartościami parametrów struktury porowatej, tj. węgla C-MF/CP6-800.

Na rysunkach 3 i 4 pokazano wyznaczone izotermy adsorpcji CO₂ (w mmol/g) na wszystkich badanych węglach aktywnych odpowiednio w temperaturach 0 i 25°C. W tabeli 2 porównano maksymalną ilość zaadsorbowanego CO₂, H₂ oraz C₆H₆ na poszczególnych węglach aktywnych. Najlepszymi właściwościami adsorpcyjnymi względem CO₂ charakteryzowały się węgle C-MF/CP5-800 i C-MF/CP6-800, a najgorszymi - węgiel C-CP-800 (otrzymany z samego cytrynianu potasu). Co ciekawe, węgiel C-MF/CP4-700 wykazuje wartości adsorpcji CO₂ bardzo zbliżone do wartości adsorpcji, jakie miał najlepszy z badanych węgli C-MF/CP6-800. Węgłe te posiadają prawie identyczne, najwyższe parametry strukturalne (S_{BET} , V_t , V_{ultra} , V_{mikro}).



Rys. 3. Izotermy adsorpcji dwutlenku węgla w temperaturze 0°C na węglach aktywnych otrzymanych z żywicy mocznikowo-formaldehydowej

Fig. 3. CO₂ adsorption isotherms measured at 0°C for activated carbons obtained from urea-formaldehyde resin



Rys. 4. Izotermy adsorpcji dwutlenku węgla w temperaturze 25°C na węglach aktywnych otrzymanych z żywicy mocznikowo-formaldehydowej

Fig. 4. CO₂ adsorption isotherms measured at 25°C for activated carbons obtained from urea-formaldehyde resin

Wartość adsorpcji par benzenu na węglu C-MF/CP6-800 przy ciśnieniu względnym bliskim 1,0 była bardzo duża i wynosiła 16,2 mmol/g (tab. 2).

Tabela 2. Maksymalna adsorpcja CO₂, H₂ i C₆H₆ na węglach aktywnych otrzymanych z żywicy mocznikowo-formaldehydowej

Table 2. Maximum adsorption of CO₂, H₂ and C₆H₆ on activated carbons obtained from urea-formaldehyde resin

Węgiel aktywny	CO ₂ , mmol/g 0°C	CO ₂ , mmol/g 25°C	H ₂ , mg/g -196°C	C ₆ H ₆ , mmol/g 20°C
C-MF/CP4-600	4,08	3,01	-	-
C-MF/CP4-700	6,10	4,07	-	-
C-MF/CP4-800	5,51	3,22	-	-
C-MF/CP5-700	5,92	3,51	-	-
C-MF/CP5-800	6,80	3,69	-	-
C-MF/CP6-800	6,04	3,33	20,8	16,2
C-CP-800	2,92	1,80	-	-

Podsumowanie

1. Mikroporowate węgle aktywne otrzymano w wyniku jednoetapowej karbonizacji i aktywacji żywicy mocznikowo-formaldehydowej z cytrynianem potasu. Otrzymane w ten sposób mikroporowate węgle aktywne charakteryzowały się dużą objętością ultramikroporów i mikroporów oraz bardzo dużą powierzchnią właściwą.
2. Optymalną temperaturą procesu otrzymywania porowatych węgli z żywicy mocznikowo-formaldehydowej i cytrynianu potasu jest temp. 700°C. Węgiel C-MF/CP4-700 wykazuje wartości adsorpcji CO₂ bardzo zbliżone do wartości adsorpcji, jakie miał najlepszy z badanych węgli C-MF/CP6-800. Węgle te posiadają prawie identyczne, najlepsze parametry strukturalne (S_{BET} , V_t , V_{ultra} , V_{mikro}).
3. Odpowiednia struktura mikroporowata jest niezbędną do uzyskania dużej pojemności adsorpcyjnej względem dwutlenku węgla. Węgle z dobrze rozwiniętą mikroporowatością, tj., o średnim wymiarze ultramikroporów wynoszącym 0,6 nm i dużą objętością ultramikroporów, mogą adsorbować duże ilości CO₂. Najlepszy z węgli - C-MF/CP6-800 - adsorbował CO₂ w ilości 6,80 mmol/g (0°C, 800 mmHg) i 3,69 mmol/g (25°C, 800 mmHg), H₂ w ilości 20,8 mg/g (-196°C, 800 mmHg) oraz C₆H₆ w ilości 16,2 mmol/g (20°C, $p/p_0 \sim 1,0$).
4. Bardzo dobre właściwości adsorpcyjne węgli aktywnych otrzymanych z tworzywa mocznikowo-formaldehydowego powodują, że mogą one być z powodzeniem stosowane do adsorpcji dwutlenku węgla, wodoru, a przede wszystkim lotnych związków organicznych (VOCs).

Podziękowania

A.D., Ł.O. - Praca została sfinansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki, przyznanych na podstawie umowy nr UMO-2013/09/B/ST5/00076.

Literatura

- [1] Dubinin M.M., Physical adsorption of gases and vapors in micropores, *Progress Surface Membrane Sci.* 1975, 9, 1-70.
- [2] Jankowska H., Świątkowski A., Choma J., *Active Carbon*, Ellis Harwood Ltd, New York 1991.
- [3] March H., Rodriguez-Reinoso F., *Activated Carbons*, Elsevier, Amsterdam 2006.
- [4] Choma J., Osuchowski L., Jaroniec M., Właściwości i zastosowanie węgla aktywnych otrzymanych z materiałów polimerowych, *Ochrona Środowiska* 2014, 36, 3-16.
- [5] Wang J., Kaskel S., KOH activation of carbon-based materials for energy storage, *Journal of Materials Chemistry* 2012, 22, 23710-23725.
- [6] Górka J., Zawisłak A., Choma J., Jaroniec M., KOH activation of mesoporous carbons obtained by soft-templating, *Carbon* 2008, 46, 1159-1161.
- [7] Guo J., Lua A.Ch., Textural and chemical characterizations of activated carbon prepared from oil-palm stone with H₂SO₄ and KOH impregnation, *Micropor. Mesopor. Matter.* 1999, 32, 111-117.
- [8] Hu Z.H., Srinivasan M.P., Preparation of high-surface-area activated carbons from coconut shell, *Micropor. Mesopor. Matter.* 1999, 27, 11-18.
- [9] Otowa T., Nojima Y., Miyazaki T., Development of KOH activated high surface area carbon and its application to drinking water purification, *Carbon* 1997, 35, 1315-1319.
- [10] Khalili N.R., Campbell M., Sandi G., Golaś J., Production of micro- and mesoporous activated carbon from paper mill sludge I. Effect of zinc chloride activation, *Carbon* 2000, 38, 1905-1915.
- [11] Hu Z., Srinivasan M.P., Ni Y., Novel activation process for preparing highly microporous and mesoporous activated carbons, *Carbon* 2001, 39, 877-886.
- [12] El-Hendawy A.A.N., Samra S.E., Girgis B.S., Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2001, 180, 209-221.
- [13] Molina-Sabio M., Rodriguez-Reinoso F., Caturla F., Selles M.J., Porosity in granular carbons activated with phosphoric acid, *Carbon* 1996, 34, 1105-1113.
- [14] Wang H., Gao Q., Hu J., High hydrogen storage capacity of porous carbons prepared by using activated carbon, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 7016-7022.
- [15] Hayashi J., Horikawa T., Muroyama K., Gomes V.G., Activated carbon from chickpea husk by chemical activation with K₂CO₃: preparation and characterization, *Micropor. Mesopor. Matter.* 2002, 55, 63-68.
- [16] Chen X.Y., Chen Ch., Zhang Z.J., Xie D.H., Deng X., Nitrogen-doped porous carbon prepared from urea formaldehyde resins by template carbonization method for supercapacitors, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013, 52, 10181-10188.
- [17] Pielichowski J., Puszyński A., *Preparatyka polimerów*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne Teza, Kraków 2005.
- [18] Sing K.S.W., Everett D.H., W. Haul R.A., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniowska T., Reporting physisorption data for gas/solid systems, with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure and Applied Chemistry* 1985, 57, 603-619.
- [19] Brunauer S., Emmett P.H., Teller E., Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.* 1938, 60, 309-319.

- [20] Jaroniec M., Choma J., Characterization of activated carbons by distribution functions of adsorption potential and micropore dimension, *Mater. Chem. Phys.* 1987, 18, 103-117.
- [21] Jagiello J., Olivier J.P., 2D-NLDFT adsorption models for carbon slit-shaped pores with surface energetical heterogeneity and geometrical corrugation, *Carbon* 2013, 55, 70-80.
- [22] Jagiello J., Olivier J.P., Carbon slit pore model incorporating surface energetical heterogeneity and geometrical corrugation, *Adsorption* 2013, 19, 777-783.

Streszczenie

W pracy opisano proces otrzymania porowatych węgli w wyniku jednoetapowej karbo-nizacji i aktywacji. Jako prekursor węglowy zastosowano zsyntezowaną żywicę mocznikowo-formaldehydową, natomiast jako aktywatora użyto cytrynianu potasu. W procesie otrzymywania zastosowano cytrynian potasu w proporcjach 4:1, 5:1 i 6:1 w stosunku do prekursora polimerowego. Proces prowadzono w trzech różnych temperaturach 600, 700 i 800°C. Otrzymane węgle charakteryzowały się powierzchnią właściwą w przedziale 600÷2560 m²/g, całkowitą objętością porów w przedziale 0,35÷1,50 cm³/g, objętością ultra-mikroporów w przedziale 0,17÷0,62 cm³/g oraz objętością mikroporów wraz z małymi mezo-porami w przedziale 0,23÷0,91 cm³/g. Bardzo dobrze rozwinięta struktura mikroporowata otrzymanych węgli aktywnych spowodowała, że w znacznych ilościach adsorbowały one dwutlenek węgla, wodór i benzen. Najlepszy z węgli adsorbował CO₂ w ilościach 6,8 mmol/g (0°C, 800 mmHg) i 3,69 mmol/g (25°C, 800 mmHg), w ilości 20,8 mg/g (-196°C, 800 mmHg) oraz C₆H₆ w ilości 1,2 mmol/g (20°C, p/p₀~1,0). Łatwy sposób otrzymywania i możliwość kontroli struktury porowatej powodują, że otrzymane węgle mogą być z powodzeniem stosowane jako adsorbenty do magazynowania CO₂ i H₂.

Słowa kluczowe: żywica mocznikowo-formaldehydowa, aktywacja, mikroporowate węgle aktywne, cytrynian potasu