

Jerzy Choma, Jacek Jagiełło, Kamila Stachurska, Marcin Kloske, Aleksandra Dziura, Mietek Jaroniec

## Analiza porowatości materiałów węglowych z jednoczesnym wykorzystaniem danych adsorpcji azotu i dwutlenku węgla

Do charakteryzacji struktury porowatej materiałów węglowych wykorzystuje się takie parametry, jak powierzchnia właściwa, całkowita objętość porów, objętość mikroporów i mezoporów oraz wymiar mikroporów i mezoporów. Ponadto strukturę porowatą tych materiałów charakteryzuje się bardzo często za pomocą funkcji rozkładu objętości porów (PSD – pore size distribution), które najczęściej wyznacza się na podstawie analizy izoterm adsorpcji azotu lub argonu w niskich temperaturach. Wiadomo, że wyznaczanie izoterm adsorpcji w tych temperaturach w przypadku węgla aktywnych zawierających bardzo małe mikropory jest dość trudne i długotrwałe, co wynika przede wszystkim z granicznie małych wymiarów porów, złożoności ich wzajemnych połączeń oraz bardzo spowolnionej dyfuzji, szczególnie przy małych wartościach ciśnienia adsorbentu [1]. Już w 1982 r. autorzy pracy [2] stwierdzili, że pomiar izoterm adsorpcji azotu w temperaturze  $-196^{\circ}\text{C}$  na węglach aktywnych z bardzo małymi mikroporami, o wymiarach zbliżonych do wymiarów cząsteczki azotu, może trwać dłużej niż 100 godzin. W celu ułatwienia analizy porowatości molekularnych sit węglowych, mikroporowatych węgla czy aktywnych włókien węglowych, często do pomiaru izoterm adsorpcji na tych materiałach wykorzystuje się dwutlenek węgla w temperaturze  $0^{\circ}\text{C}$  [3–5]. Jakościowo dobrą zgodność stwierdzono w przypadku funkcji rozkładu objętości porów wyznaczonych na podstawie adsorpcji  $\text{N}_2$ , Ar i  $\text{CO}_2$  na mikroporowatych aktywnych włóknach węglowych o wymiarach porów mniejszych od 1,5 nm [6]. W temperaturze  $0^{\circ}\text{C}$  dyfuzja i ustalanie stanu równowagi w procesie adsorpcji  $\text{CO}_2$  w małych porach są o wiele szybsze niż podczas adsorpcji  $\text{N}_2$  i Ar w temperaturze  $-196^{\circ}\text{C}$ .

Należy podkreślić, że dane adsorpcji  $\text{CO}_2$  są szczególnie istotne w przypadku adsorbentów zawierających bardzo małe mikropory nazywane ultramikroporami (o wymiarach mniejszych od 0,7 nm), natomiast informacje dotyczące większych porów – mikroporów (o wymiarach mniejszych od 2 nm) i mezoporów (o wymiarach zawartych w przedziale od 2 nm do 50 nm) można uzyskać na podstawie izoterm adsorpcji  $\text{N}_2$  lub Ar wyznaczonych w niskich temperaturach ( $-196^{\circ}\text{C}$  lub  $-186^{\circ}\text{C}$ ), przy wartościach ciśnienia względnego większych od 0,001, gdy dyfuzja i równowaga adsorpcyjna ustalają się znacznie szybciej niż przy niskich wartościach ciśnienia rzędu  $10^{-7}$ – $10^{-5}$  [1].

Adsorpcja gazów na powierzchni ciał stałych zachodzi dzięki siłom typu van der Waalsa, jakie występują na granicy faz ciało stałe–gaz. Energia oddziaływania pomiędzy adsorbowaną cząsteczką i ciałem stałym nosi nazwę energii adsorpcji ( $\varepsilon$ ). Ponieważ niejednorodność energetyczna wielu ciał stałych jest duża, dlatego do ich charakteryzacji najczęściej stosuje się ciągłą funkcję rozkładu energii adsorpcji –  $F(\varepsilon)$ , zamiast pojedynczej wartości energii, która charakteryzuje powierzchnie idealnie homogeniczne. Podstawową zależnością wiążącą zmierzoną izotermę adsorpcji  $\Theta(p)$  z nieznaną funkcją rozkładu energii adsorpcji  $F(\varepsilon)$  jest całkowite równanie adsorpcji w następującej postaci:

$$\Theta(p) = \int_{\alpha}^{\beta} \theta(p, \varepsilon) F(\varepsilon) d\varepsilon \quad (1)$$

W równaniu tym  $p$  oznacza ciśnienie równowagowe, zaś  $\theta(p, \varepsilon)$  jest tak zwaną lokalną izotermą adsorpcji, za pomocą której opisuje się adsorpcję na miejscach aktywnych charakteryzujących się tą samą energią adsorpcji  $\varepsilon$  – w tym przypadku  $\Theta$  oraz  $\theta$  odnoszą się do globalnego i lokalnego pokrycia powierzchni cząsteczkami adsorbentu. Energia adsorpcji wszystkich miejsc adsorpcyjnych zmienia się w przedziale całkowania od  $\alpha$  do  $\beta$ . Funkcja  $\theta(p, \varepsilon)$  jest jądrem równania całkowego i matematyczną formą reprezentującą model lokalnej adsorpcji na miejscach adsorpcyjnych o energii  $\varepsilon$ . Ponieważ funkcja rozkładu  $F(\varepsilon)$  przedstawia ilościowy opis niejednorodności energetycznej ciała stałego i jako taka może być wykorzystywana do charakterystyki adsorbentów, dlatego opracowano wiele metod, które wykorzystuje się do rozwiązania równania (1) względem funkcji  $F(\varepsilon)$ .

Przegląd metod służących do wyznaczania funkcji rozkładu energii adsorpcji można znaleźć w monografiach [7] i [8] oraz w pracy przeglądowej [9]. W pracach tych omówiono również matematyczne aspekty rozwiązania równania (1). Z praktycznego punktu widzenia najbardziej popularne są dwie grupy tych metod – rozwiązania przybliżone, które charakteryzują się znaczną prostotą [10–12] oraz zaawansowane metody numeryczne charakteryzujące się znaczną dokładnością [13–15]. W jednej z metod numerycznych rozwiązania całkowego równania adsorpcji (1) wykorzystano spliny'y B (SAIEUS) [1]. W metodzie tej wybór wartości parametru wygładzającego oparto na analizie wariancji rozwiązania.

Do wyznaczania wielkości porów ciał stałych o niejednorodnej strukturze porowatej można wykorzystać następujące równanie całkowite, analogiczne do równania (1):

$$n(p) = \int_{\alpha}^{\beta} n(p, w) J(w) dw \quad (2)$$

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

Dr J. Jagiełło: Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, Georgia 30093, USA, [jacek.jagiello@micromeritics.com](mailto:jacek.jagiello@micromeritics.com)

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

W tym równaniu  $n(p)$  oznacza całkowitą ilość zaadsorbowaną na materiale porowatym,  $n(p, w)$  jest lokalną izotermą adsorpcji w porach o zadanym kształcie i wymiarze (średnicy porów)  $w$ ,  $J(w)$  jest funkcją rozkładu porów, natomiast  $a$  oraz  $b$  są dolną i górną granicą wymiaru porów. Równanie całkowite (2) można rozwiązać względem  $J(w)$  za pomocą analogicznych metod jak równanie (1). Jakkolwiek istnieje teoretyczne równanie do wyrażenia adsorpcji lokalnej na powierzchniach jednorodnych o energii  $\epsilon$ , to nie ma takich równań w odniesieniu do adsorpcji w jednorodnych porach o wymiarze  $w$ . W tym przypadku izotermę lokalną  $n(p, w)$  otrzymuje się w wyniku symulacji komputerowych (najczęściej metodą Monte Carlo) lub za pomocą równań statystyki termodynamicznej – DFT (density functional theory). Aby poprawnie wyznaczyć funkcję rozkładu objętości porów (PSD) w całym przedziale wymiarów porów konieczne jest połączenie dwóch części funkcji PSD – jednej wyznaczonej na podstawie adsorpcji  $\text{CO}_2$  i drugiej na podstawie adsorpcji  $\text{N}_2$ .

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki obliczeń funkcji rozkładu objętości porów w czterech nanoporowatych materiałach węglowych. Funkcje te wyznaczono oddzielnie na podstawie adsorpcji  $\text{N}_2$  w temperaturze  $-196^\circ\text{C}$  oraz adsorpcji  $\text{CO}_2$  w temperaturze  $0^\circ\text{C}$ , a także łącznie, wykorzystując obie izotermę adsorpcji  $\text{N}_2$  ( $-196^\circ\text{C}$ ) i  $\text{CO}_2$  ( $0^\circ\text{C}$ ). W dwóch pierwszych przypadkach zastosowano program DFT firmy Micromeritics z izotermami adsorpcji odpowiednio  $\text{N}_2$  ( $-196^\circ\text{C}$ ) i  $\text{CO}_2$  ( $0^\circ\text{C}$ ), przy założeniu modelu porów szczelinowych. W trzecim przypadku wykorzystano program do analizy porowatości, opracowany przez J. Jagiełło [1], przy jednoczesnym użyciu danych adsorpcji azotu i dwutlenku węgla. W ten sposób do oceny przebiegu funkcji PSD wykorzystano trzy funkcje do charakterystyki każdego badanego nanoporowatego materiału węglowego.

### Część doświadczalna

Do analizy porowatości wykorzystano cztery nanoporowate materiały węglowe:

- węgiel aktywny AC-PPy, otrzymany z polipirołu (Sigma-Aldrich, Niemcy) według procedury przedstawionej w pracy [16],

- aktywne włókna węglowe ACF-KEV, otrzymane z odpadowego włókna Kevlar® (DuPont, Warszawa, Polska) karbonizowanego w atmosferze azotu, a następnie aktywowanego za pomocą  $\text{CO}_2$  zgodnie z procedurą przedstawioną w pracy [17],

- mezoporowaty uporządkowany węgiel OMC-PF, otrzymany z fenolu i formaldehydu metodą miękkiego odwzorowania, którego szczegółowy sposób otrzymywania opisano w pracy [18],

- nanoporowaty węgiel o morfologii kulistej, otrzymany z rezorcynolu i formaldehydu.

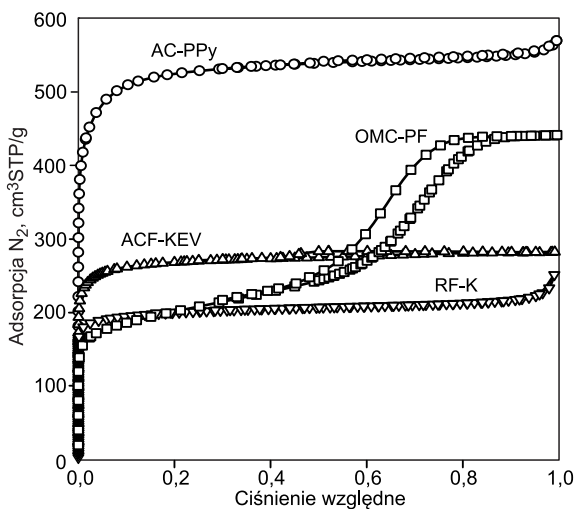
Ostatni – czwarty – węgiel otrzymano według zmodyfikowanej procedury zaproponowanej w pracy [19]. W kolbie okrągłodennej o pojemności  $100\text{ cm}^3$ , wyposażonej w mieszadło magnetyczne, przygotowano roztwór wodno-alkoholowy składający się z  $8\text{ cm}^3$  etanolu oraz  $20\text{ cm}^3$  wody zdejonizowanej, który ogrzewano do temperatury  $30^\circ\text{C}$ . Do roztworu dodano następnie  $0,2\text{ cm}^3$  35% (wag.) roztworu wody amoniakalnej, jako katalizatora reakcji, oraz  $0,2\text{ g}$  rezorcynolu, po czym całość mieszano przez 30 min. Po tym czasie do kolby wdroplono  $0,28\text{ cm}^3$  37% (wag.) roztworu formaldehydu i kontynuowano mieszanie przez

następne 24 h. Początek reakcji polimeryzacji rozpoczął się już po kilkunastu minutach od dodania formaldehydu, na co wskazywało zmętnienie roztworu. W czasie reakcji mieszanina zmieniała kolor z białego, poprzez łososiowy (po kilku godzinach), aż do ciemnopomarańczowego (po kilkunastu godzinach), co było spowodowane stopniowym zwiększaniem wymiarów powstających cząsteczek. Po 24 h zawartość kolby przeniesiono do zakreślanej próbówki teflonowej o pojemności  $50\text{ cm}^3$ , którą następnie szczelnie zamknięto w stalowym autoklawie. Całość umieszczono w suszarce laboratoryjnej i ogrzewano w temperaturze  $100^\circ\text{C}$  przez kolejne 24 h w celu usieciowania cząstek rezorcynolowo-formaldehydowych. Po tym czasie autoklaw wraz z zawartością schłodzono do temperatury około  $20^\circ\text{C}$ , po czym otrzymany produkt reakcji hydrotermalnej oczyszczono przez pięciokrotne przemywanie świeżymi porcjami alkoholu etylowego i wirowanie ( $2000\text{ obr./min}$ ). W trakcie procesu oczyszczania od właściwego produktu reakcji oddzielono zarówno pozostałości reagentów, jak również frakcje mniejszych cząstek, które powstały w trakcie syntezy. Po przemyciu produkty reakcji przeniesiono na szalkę Petriego, a następnie suszono w temperaturze  $100^\circ\text{C}$  przez 12 h. Otrzymany produkt miał postać drobnoziarnistego proszku o barwie pomarańczowobrunatnej. W celu otrzymania materiału węglowego cząstki polimerowe (ok.  $0,2\text{ g}$ ) przeniesiono do łódeczki kwarcowej, którą umieszczono wewnątrz pieca rurowego (PRC 35 HM, Czyłok, Polska). Karbonizację prowadzono w atmosferze azotowej ( $15\text{ dm}^3/\text{h}$ ) według programu temperaturowego – ogrzewanie w piecu od temperatury około  $20^\circ\text{C}$  do  $350^\circ\text{C}$  z szybkością  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ , ogrzewanie w temperaturze  $350^\circ\text{C}$  przez 2 h, ogrzewanie od temperatury  $350^\circ\text{C}$  do  $600^\circ\text{C}$  z szybkością  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ , ogrzewanie w temperaturze  $600^\circ\text{C}$  przez 2 h, chłodzenie próbki od temperatury  $600^\circ\text{C}$  do około  $20^\circ\text{C}$ . W procesie otrzymano około  $0,1\text{ g}$  kul węglowych, które oznaczono symbolem RF-K. Morfologię określono na podstawie zdjęć SEM, których w tej pracy nie pokazano.

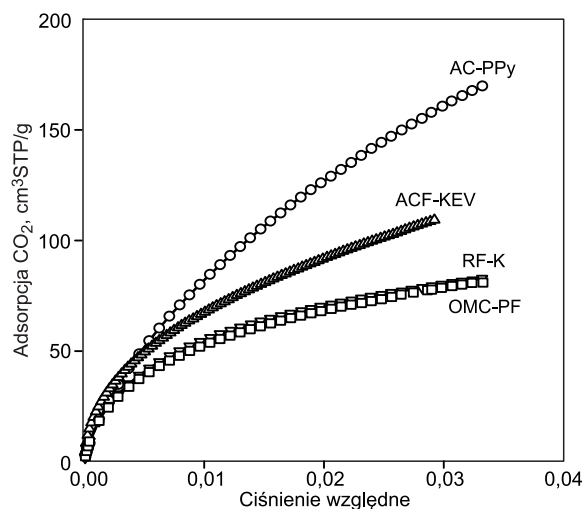
### Pomiary

Izotermę adsorpcji azotu w temperaturze  $-196^\circ\text{C}$  oraz dwutlenku węgla w temperaturze  $0^\circ\text{C}$  wyznaczono za pomocą objętościowego analizatora powierzchni i porowatości ASAP 2020 (Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA, USA). Izotermę adsorpcji  $\text{N}_2$  i  $\text{CO}_2$  na materiałach węglowych AC-PPy, ACF-KEV oraz OMC-PF zaczerpnięto odpowiednio z prac [16], [17] oraz [18], natomiast stosowne izotermę adsorpcji na kulistym węglu RF-K wyznaczono na potrzeby niniejszej pracy. Na rysunku 1 pokazano izotermę adsorpcji-desorpcji  $\text{N}_2$  ( $\text{cm}^3\text{STP/g}$ ) na badanych materiałach węglowych w funkcji ciśnienia względnego tego gazu, natomiast na rysunku 2 izotermę adsorpcji  $\text{CO}_2$  w funkcji jego ciśnienia względnego. Jak wynika z przebiegu wykresów na obu tych rysunkach, najlepszymi właściwościami adsorpcyjnymi względem  $\text{N}_2$  i  $\text{CO}_2$  charakteryzował się węgiel aktywny AC-PPy.

W tabeli 1 przedstawiono wartości parametrów charakteryzujących strukturę porowatą badanych węgli, które wyznaczono na podstawie niskotemperaturowej ( $-196^\circ\text{C}$ ) adsorpcji azotu. W ostatniej kolumnie przedstawiono największe wartości adsorpcji  $\text{CO}_2$  w temperaturze  $0^\circ\text{C}$  pod ciśnieniem względnym wynoszącym około  $0,03$ . Badane nanoporowate węgle charakteryzowały się dużą powierzchnią właściwą ( $S_{\text{BET}}$ ), zmieniającą się w przedziale od  $660\text{ m}^2/\text{g}$  (mezoporowaty węgiel OMC-PF) do  $1810\text{ m}^2/\text{g}$  (węgiel aktywny AC-PPy), dużą całkowitą objętością porów ( $V_c$ ) od



Rys. 1. Izotermy adsorpcji-desorpcji azotu na nanoporowych materiałach węglowych, wyznaczone w temperaturze  $-196^{\circ}\text{C}$   
 Fig. 1. Nitrogen adsorption-desorption isotherms for nanoporous carbon materials measured at  $-196^{\circ}\text{C}$



Rys. 2. Izotermy adsorpcji dwutlenku węgla na nanoporowych materiałach węglowych, wyznaczone w temperaturze  $0^{\circ}\text{C}$   
 Fig. 2. Carbon dioxide adsorption isotherms for nanoporous carbon materials measured at  $0^{\circ}\text{C}$

Tabela 1. Parametry struktury porowatej nanoporowych węgli, wyznaczone na podstawie niskotemperaturowej ( $-196^{\circ}\text{C}$ ) adsorpcji azotu i adsorpcji dwutlenku węgla w temperaturze  $0^{\circ}\text{C}$   
 Table 1. Porous structure parameters of nanoporous active carbons calculated on the basis of low-temperature ( $-196^{\circ}\text{C}$ ) nitrogen and carbon dioxide ( $0^{\circ}\text{C}$ ) adsorption

Materiał węglowy	$S_{\text{BET}}$ , $\text{m}^2/\text{g}$	$V_c$ , $\text{cm}^3/\text{g}$	$V_u$ , $\text{cm}^3/\text{g}$	$V_m$ , $\text{cm}^3/\text{g}$	Mikroporowatość, %	Adsorpcja $\text{CO}_2$ , $\text{cm}^3\text{STP}/\text{g}$
AC-PPy	1810	0,87	0,33	0,78	90	170
ACF-KEV	920	0,44	0,25	0,41	93	110
RF-K	680	0,39	0,28	0,32	82	83
OMC-PF	660	0,65	0,16	0,22	34	80

$S_{\text{BET}}$  – powierzchnia właściwa obliczona metodą Brunauera-Emmetta-Tellera na podstawie izotermy adsorpcji azotu w przedziale ciśnień względnych  $0,05 \div 0,2$ ,  $V_c$  – całkowita objętość porów wyznaczona na podstawie pojedynczego punktu na izotermy adsorpcji azotu przy ciśnieniu względnym około 0,99,  $V_u$  – objętość ultramikroporów ( $<0,7\text{ nm}$ ) obliczona w wyniku całkowania funkcji rozkładu objętości porów metodą NLDFT,  $V_m$  – objętość mikroporów ( $<2\text{ nm}$ ) obliczona w wyniku całkowania funkcji rozkładu objętości porów metodą NLDFT, Mikroporowatość – stosunek  $V_m/V_c$ , Adsorpcja  $\text{CO}_2$  – największa wartość adsorpcji  $\text{CO}_2$  przy ciśnieniu względnym około 0,03 w temperaturze  $0^{\circ}\text{C}$

0,39  $\text{cm}^3/\text{g}$  (kulisty węgiel RF-K) do 0,87  $\text{cm}^3/\text{g}$  (AC-PPy), dużą objętością mikroporów ( $V_m$  – o wymiarach  $<2\text{ nm}$ ) od 0,22  $\text{cm}^3/\text{g}$  (OMC-PF) do 0,78  $\text{cm}^3/\text{g}$  (AC-PPy) oraz dużą objętością ultramikroporów ( $V_u$  – o wymiarach  $<0,7\text{ nm}$ ) od 0,16  $\text{cm}^3/\text{g}$  (OMC-PF) do 0,33  $\text{cm}^3/\text{g}$  (AC-PPy). Trzy z czterech badanych nanoporowatych materiałów węglowych były węglami mikroporowatymi, natomiast materiał OMC-PF był uporządkowanym węglem mezoporowatym, przy czym ich mikroporowatość zmieniała się w przedziale od 34% (OMC-PF) do 93% (AC-KEV), natomiast maksymalna adsorpcja  $\text{CO}_2$  w temperaturze  $0^{\circ}\text{C}$  przy ciśnieniu względnym około 0,03 zmieniała się w przedziale od 80  $\text{cm}^3\text{STP}/\text{g}$  (OMC-PF) do 170  $\text{cm}^3\text{STP}/\text{g}$  (AC-PPy).

**Obliczenia**

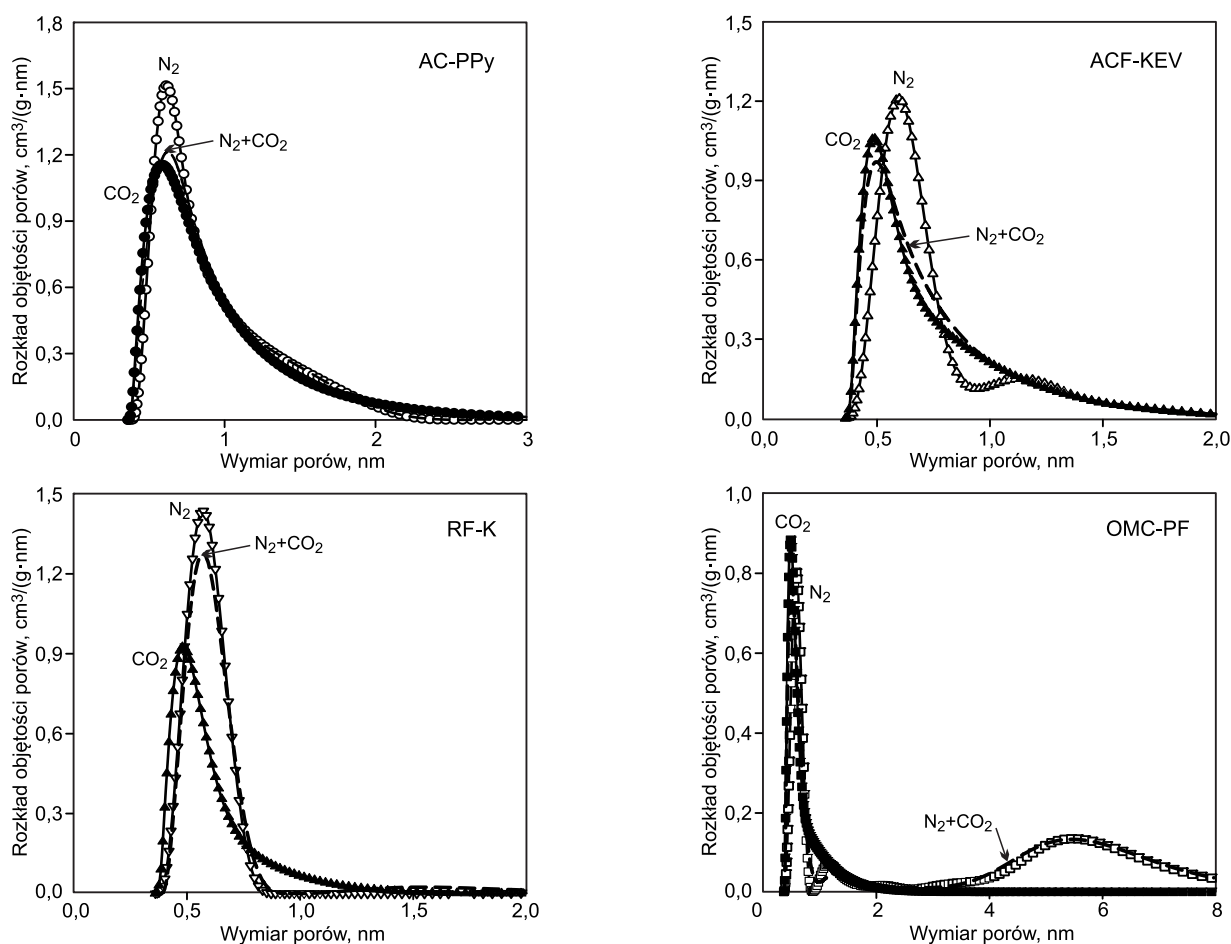
Na podstawie doświadczalnych izoterm adsorpcji  $\text{CO}_2$  i  $\text{N}_2$  obliczono funkcje rozkładu objętości porów (PSD), wykorzystując w tym celu najnowszą wersję programu SAIEUS autorstwa J. Jagiełły z firmy Micromeritics, USA. Obliczenia wykonano zarówno na podstawie doświadczalnych izoterm adsorpcji  $\text{N}_2$  i  $\text{CO}_2$ , jak i z wykorzystaniem jednocześnie obu izoterm adsorpcji, stosując metodę opartą na teorii funkcjonału gęstości (NLDFT – non local density functional theory). Za pomocą tego programu uzyskuje się stabilne numerycznie wyniki z wykorzystaniem metody regularyzacji. Program wyposażono w narzędzia kontrolne i diagnostyczne, które ułatwiają wybór optymalnej funkcji

PSD. W programie dostępnych jest 16 różnych modeli adsorbentów, w tym węgli niejednorodnie porowatych [20, 21] i o skończonej długości porów [22]. Dostępny do porównania jest także standardowy model węgla z porami szczelinowymi. Ponadto nowością w tym interaktywnym programie jest możliwość równoczesnej analizy dwóch izoterm (azotu i dwutlenku węgla) na tym samym adsorbencie, co pozwala otrzymać jeden rozkład funkcji PSD [1].

**Dyskusja wyników badań**

Najważniejszym celem pracy było wyznaczenie, na podstawie doświadczalnych izoterm adsorpcji  $\text{N}_2$  (w temperaturze  $-196^{\circ}\text{C}$ ) i  $\text{CO}_2$  (w temperaturze  $0^{\circ}\text{C}$ ), funkcji rozkładu objętości porów w zależności od ich wymiaru, z wykorzystaniem najnowszej wersji programu SAIEUS. Na rysunku 3 pokazano funkcje rozkładu objętości porów ( $\text{cm}^3/(\text{g}\cdot\text{nm})$ ) w badanych nanoporowych materiałach węglowych w zależności od wymiarów ich porów (nm). Na każdym wykresie pokazano trzy funkcje rozkładu – jedną obliczoną na podstawie izotermy adsorpcji  $\text{N}_2$ , drugą na podstawie izotermy adsorpcji  $\text{CO}_2$  oraz trzecią na podstawie obu tych izoterm łącznie ( $\text{N}_2+\text{CO}_2$ ).

Na wykresie dotyczącym węgla aktywnego AC-PPy funkcje rozkładu mają podobny przebieg, a położenie maksimum PSD niewiele różni się od siebie. W przypadku  $\text{N}_2$  maksimum odpowiadało wymiarowi porów 0,61 nm,



Rys. 3. Funkcje rozkładu objętości porów nanoporowatych materiałów węglowych obliczone metodą NLDFT na podstawie izoterm adsorpcji  $N_2$ ,  $CO_2$  oraz łącznie ( $N_2+CO_2$ )

Fig. 3. Differential pore size distribution functions for nanoporous carbon materials calculated by NLDFT method on the basis of  $N_2$ ,  $CO_2$  and  $CO_2/N_2$  isotherms

w przypadku  $CO_2$  – 0,59 nm, natomiast łącznie ( $N_2+CO_2$ ) – 0,61 nm. Na podstawie przebiegu tych funkcji można wnosić, że cząsteczki  $CO_2$  są w stanie dotrzeć do porów o nieco mniejszych wymiarach niż cząsteczki  $N_2$ .

Na wykresie opisującym funkcje PSD aktywnych włókien węglowych ACF-KEV, otrzymanych z odpadowych włókien Kevlar<sup>®</sup>, karbonizowanych w atmosferze azotu i aktywowanych za pomocą  $CO_2$ , przebieg tych funkcji był zdecydowanie bardziej zróżnicowany. Krzywa PSD obliczona na podstawie izoterm adsorpcji  $CO_2$  była najbardziej przesunięta w kierunku małych porów, a jej maksimum odpowiadało wymiarowi 0,49 nm. Maksimum krzywej PSD obliczonej na podstawie izoterm  $N_2$  odpowiadało wymiarowi porów 0,60 nm i krzywa ta wykazywała niewielki drugi pik położony w przedziale od około 1,0 nm do około 1,5 nm, który nie występował na krzywej PSD obliczonej na podstawie adsorpcji  $CO_2$ . Wynika to z faktu, że pod ciśnieniem zbliżonym do atmosferycznego można analizować adsorpcję  $CO_2$  tylko w ultramikroporach. Na położenie pierwszego pik wyznaczonego na podstawie adsorpcji  $N_2+CO_2$  miała zdecydowany wpływ adsorpcja  $CO_2$  i maksimum tego pik odpowiadało wymiarowi porów 0,50 nm, czyli blisko maksimum adsorpcji  $CO_2$ .

Na kolejnym wykresie przedstawiono funkcje PSD nanoporowatych kulek węglowych RF-K, otrzymanych z rezorcynolu i formaldehydu. Materiał ten zawierał ultramikropory o najmniejszych wymiarach w porównaniu z innym badanymi materiałami węglowymi. Funkcja PSD obliczona na podstawie izoterm adsorpcji  $CO_2$  na tym materiale

miała maksimum odpowiadające wymiarowi porów 0,48 nm, obliczona na podstawie adsorpcji  $N_2$  – 0,57 nm, natomiast w przypadku obu izoterm adsorpcji – 0,57 nm. Otrzymane piki znacznie różniły się wysokością. Warto podkreślić, że w przypadku tego nanoporowatego węgla, zdecydowany wpływ na przebieg funkcji PSD, obliczonej z użyciem obu adsorbatów, miała izoterma adsorpcji azotu.

Funkcje PSD na wykresie dotyczącym mezoporowatego węgla OMC-PF pokazały, że materiał ten – oprócz dobrze rozwiniętych mezoporów (o maksimum odpowiadającym wymiarowi porów około 5,5 nm) – zawierał także ultramikropory, z maksimum odpowiadającym w przypadku adsorpcji  $CO_2$  porom o wymiarze około 0,51 nm, w przypadku adsorpcji  $N_2$  – 0,57 nm, natomiast w przypadku obu adsorbatów – 0,51 nm. Wszystkie trzy piki dotyczące ultramikroporów wyznaczone na podstawie adsorpcji  $N_2$ ,  $CO_2$  oraz  $N_2+CO_2$  praktycznie pokrywały się. Na nieznaną różnicę w położeniu maksimum funkcji PSD, przy jednoczesnym użyciu danych adsorpcji  $N_2+CO_2$ , miały wpływ dane adsorpcji  $CO_2$ . W przypadku węgla OMC-PF, mającego dużą ilość mezoporów, wystąpił szeroki pik funkcji PSD wyznaczonej na podstawie danych adsorpcji  $N_2$  oraz  $N_2+CO_2$ , natomiast nie miała go funkcja PSD wyznaczonej na podstawie adsorpcji  $CO_2$ . Przyczyną tego zjawiska był brak kondensacji kapilarnej  $CO_2$  w mezoporach węgla, gdyż ciśnienie względne nie przewyższało wartości około 0,03. Tak więc w tym obszarze porowatości lepsza była charakterystyka struktury porowatej węgla za pomocą adsorpcji  $N_2$ .

## Podsumowanie

Do charakterystyki struktury porowatej materiałów węglowych za pomocą funkcji rozkładu objętości porów (PSD) wskazane jest łączne wykorzystanie izoterm adsorpcji CO<sub>2</sub> i N<sub>2</sub>. Ponieważ cząsteczki CO<sub>2</sub> docierają do jak najmniejszych ultramikroporów, natomiast cząsteczki N<sub>2</sub> dobrze charakteryzują mikropory i mezopory węgla, dlatego wykorzystując łącznie dane adsorpcyjne dotyczące obu adsorbatów i wyznaczając z ich udziałem funkcję rozkładu objętości porów badanego materiału węglowego, można oddać z dużym prawdopodobieństwem rzeczywisty rozkład jego porowatości.

*Prof. J. Choma – praca została częściowo sfinansowana ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego – projekt POIG.01.03.01-14-016/08 pt. „Nowe materiały fotoniczne i ich zaawansowane zastosowania”, a także częściowo sfinansowana ze środków międzynarodowego projektu Decision Aid for Marine Munitions (DAIMON) – Baltic Sea Region Programme 2014–2020.*

*Prof. J. Choma, dr A. Dziura – praca została częściowo sfinansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki, projekt 2016/23/B/ST5/00532.*

## LITERATURA

- J. JAGIELLO, C. ANIA, J.B. PARRA, C. COOK: Dual gas analysis of microporous carbons using 2D-NLDFT heterogeneous surface model and combined adsorption data of N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>. *Carbon* 2015, Vol. 91, pp. 330–337.
- F. RODRIGUEZ-REINOSO, J. de D. LOPEZ-GONZALEZ, C. BERENQUER: Activated carbons from almond shells – I. Preparation and characterization by nitrogen adsorption. *Carbon* 1982, Vol. 20, pp. 513–518.
- A. WAHBY, J. SILVESTRE-ALBERO, A. SEPULVEDA-ESCRIBANO, F. RODRIGUEZ-REINOSO: CO<sub>2</sub> adsorption on carbon molecular sieves. *Microporous and Mesoporous Materials* 2012, Vol. 164, pp. 280–287.
- B. GUO, L. CHANG, K. XIE: Adsorption of carbon dioxide on activated carbon. *Journal of Natural Gas Chemistry* 2006, Vol. 15, pp. 223–229.
- D. CAZORLA-AMOROS, J. ALCANIZ-MONGE, A. LINARES-SOLANO: Characterization of activated carbon fibers by CO<sub>2</sub> adsorption. *Langmuir* 1996, Vol. 12, pp. 2820–2824.
- J. JAGIELLO, M. THOMMES: Comparison of DFT characterization methods based on N<sub>2</sub>, Ar, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> adsorption applied to carbons with various pore size distributions. *Carbon* 2004, Vol. 42, pp. 1227–1232.
- M. JARONIEC, R. MADEY: Physical Adsorption on Heterogeneous Solids. Academic Press, Amsterdam 1988.
- W. RUDZINSKI, D.H. EVERETT: Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces. Academic Press, London 1991.
- G.F. CEROFOLINI, N. RE: Kinetics of desorption from heterogeneous surfaces. *Langmuir* 1997, Vol. 13, pp. 990–994.
- L.B. HARRIS: Adsorption on a patchwise heterogeneous surface: Mathematical analysis of the step-function approximation to the local isotherm. *Surface Science* 1968, Vol. 10, pp. 129–145.
- W. RUDZINSKI, M. JARONIEC: Adsorption on heterogeneous surfaces: A new method for evaluating the energy distribution function. *Surface Science* 1974, Vol. 42, pp. 552–564.
- M. JARONIEC: Adsorption on heterogeneous surfaces: The exponential equation for the overall adsorption isotherm. *Surface Science* 1975, Vol. 50, pp. 553–564.
- J. JAGIELLO, G. LIGNER, E. PAPIRER: Characterization of silicas by inverse gas chromatography at finite concentration: Determination of the adsorption energy distribution function. *Journal of Colloidal and Interface Science* 1990, Vol. 137, pp. 128–136.
- C.H.W. VOS, L.K. KOOPAL: Surface heterogeneity analysis by gas adsorption: Improved calculation of the adsorption energy distribution function using a new algorithm named CAESAR. *Journal of Colloid and Interface Science* 1985, Vol. 105, pp. 183–196.
- M.V. SZOMBATHELY, P. BRÄUER, M. JARONIEC: The solution of adsorption integral equations by means of the regularization method. *Journal of Computational Chemistry* 1992, Vol. 13, pp. 17–32.
- J. CHOMA, K. STACHURSKA, Ł. OSUCHOWSKI, A. DZIURA, M. JARONIEC: Adsorpcja dwutlenku węgla na węglach aktywnych otrzymanych z prekursorów polimerowych (Carbon dioxide adsorption on activated carbons obtained from polymeric precursors). *Ochrona Środowiska* 2015, vol. 37, nr 4, ss. 3–8.
- J. CHOMA, Ł. OSUCHOWSKI, M. MARSZEWSKI, A. DZIURA, M. JARONIEC: Activation of Kevlar<sup>®</sup>-derived carbon fibers for CO<sub>2</sub> and VOC adsorption. *RSC Advances* 2014, Vol. 4, pp. 14895–14802.
- J. CHOMA, A. KALINOWSKA, K. JEDYNAK, M. JARONIEC: Ocena powtarzalności syntezy i właściwości adsorpcyjnych mezoporowatych uporządkowanych węgli otrzymanych metodą miękkiego odwzorowania (Reproducibility of the synthesis and adsorption properties of ordered mesoporous carbons obtained by the soft-templating method). *Ochrona Środowiska* 2012, vol. 34, nr 3, ss. 3–10.
- J. LIU, S.Z. QIAO, H. LIU, J. CHEN, A. ORPE, D. ZHAO, G.Q. LU: Extension of the Stöber method to the preparation of monodisperse resorcinol-formaldehyde resin polymer and carbon spheres. *Angewandte Chemie International Edition* 2011, Vol. 50, pp. 5947–5951.
- 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.
- J. JAGIELLO, J.P. OLIVIER: Carbon slit pore model incorporating surface energetical heterogeneity and geometrical corrugation. *Adsorption* 2013, Vol. 19, pp. 777–783.
- J. JAGIELLO, J.P. OLIVIER: A simple two-dimensional NLDFT model of gas adsorption in finite carbon pores. Application to pore structure analysis. *Journal of Physical Chemistry C* 2009, Vol. 113, pp. 19382–19385.

**Choma, J., Jagiello, J., Stachurska, K., Kloske, M., Dziura, A., Jaroniec, M. Analysis of Carbon Materials Porosity by Simultaneous Use of Adsorption Data for Nitrogen and Carbon Dioxide. *Ochrona Środowiska* 2017, Vol. 39, No. 3, pp. 3–7.**

**Abstract:** Knowledge of porous structure of carbons, including ultramicropores, micropores and mesopores, is of great importance in application of these materials for different purposes. Usually, their characteristics includes determination of specific surface area, pore volume and pore size distribution. The latter is often calculated on the basis of experimental nitrogen adsorption isotherm at –196°C for relative pressures ranging from about 10<sup>-7</sup> up to 1.0. It has been determined that experimental CO<sub>2</sub> adsorption isotherm alone (0°C, up to

1 atm), or together with N<sub>2</sub> adsorption isotherm, may be applied to yield interesting results of pore size distributions. For illustration purposes, the pore size distributions were calculated for the three polymer-obtained microporous carbons and one ordered mesoporous carbon obtained by soft templating. The calculations were performed using the latest version of the SAIEUS program based on the Nonlinear Method in the Density Functional Theory (NLDFT) for the non-uniformly porous carbon materials. It has been shown that the simultaneous use of N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> adsorption isotherms for calculation of the pore size distribution allows for a realistic assessment of carbon materials porosity.

**Keywords:** Adsorption, active carbon, adsorption isotherm, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, pore size distribution.