

POLITECHNIA WROCLAWSKA

Wydział Chemiczny

Rozprawa doktorska

**Materiały węglowe aktywowane  
wodorotlenkiem potasu**

Krzysztof Kierzek

**Promotor: Prof. dr hab. inż. Jacek Machnikowski**

Wrocław 2006

## SPIS TREŚCI

1. Wprowadzenie.....	1
2. Przegląd literatury .....	3
2.1. Struktura i tekstura materiałów węglowych.....	3
2.1.1. Karbonizacja surowców aromatycznych .....	5
2.1.2. Karbonizacja surowców polimerycznych lub makromolekularnych.....	8
2.2. Węgłe aktywne.....	8
2.2.1. Ogólna charakterystyka węgla aktywnych.....	8
2.2.2. Aktywacja fizyczna i chemiczna – zalety i ograniczenia .....	10
2.3. Otrzymywanie węgla aktywnych w procesie aktywacji wodorotlenkiem potasu .....	13
2.3.1. Wpływ natury surowca .....	13
2.3.2. Skład mieszaniny reakcyjnej .....	14
2.3.3. Warunki procesu.....	15
2.4 Mechanizm reakcji surowców organicznych z alkaliarni .....	17
2.4.1. Aktywacja substancji polimerowych alkaliarni .....	17
2.4.2. Aktywacja substancji węglowych alkaliarni.....	19
2.5. Właściwości powierzchniowe materiałów aktywowanych KOH .....	19
2.5.1. Powierzchniowe grupy tlenowe, ich pochodzenie i stabilność.....	19
2.5.2. Metody badań powierzchniowych grup tlenowych .....	22
2.5.3. Grupy tlenowe w produktach aktywacji wodorotlenkiem potasu.....	25
2.6. Perspektywiczne kierunki zastosowania materiałów węglowych aktywowanych KOH.....	27
2.6.1. Magazynowanie metanu .....	27
2.6.2. Magazynowanie wodoru.....	33
2.6.3. Kondensatory podwójnej warstwy elektrycznej.....	36
2.6.4. Adsorpcja zanieczyszczeń organicznych.....	42
3. Cel pracy .....	44
4. Zakres i metodyka pracy .....	45
4.1. Zakres badań .....	45
4.2. Surowce organiczne .....	45
4.3. Prace preparatywne.....	46
4.3.1. Karbonizacja surowców organicznych .....	46
4.3.2. Procesy aktywacji wodorotlenkiem potasu.....	47
4.3.3. Obróbka termiczna węgla aktywnych .....	48
4.3.4. Formowanie monolitów z pyłowych węgla aktywnych.....	48

4.4. Badania fizykochemiczne produktów karbonizacji i aktywacji.....	50
4.4.1. Analiza techniczna i elementarna .....	50
4.4.2. Badania sorpcyjne.....	50
4.4.3. Badania porozymetryczne .....	51
4.4.4. Spektroskopia Ramana .....	53
4.4.5. Badanie właściwości kwasowo-zasadowych.....	54
4.4.6. Analiza wymiarów i morfologii ziaren.....	55
4.4.7. Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM).....	55
4.5. Badania elektrochemiczne .....	56
4.5.1. Kondensator elektrochemiczny.....	56
4.5.2. Elektrosorpcja wodoru.....	59
4.6. Badania wysokociśnieniowej adsorpcji metanu.....	61
5. Wyniki badań i dyskusja .....	64
5.1. Wpływ surowca na właściwości produktów aktywacji wodorotlenkiem potasu.....	64
5.1.1. Aktywacja surowców różnego pochodzenia.....	64
5.1.2. Wpływ stopnia karbonizacji surowca pochodzenia węglowego i pakowego na właściwości produktów aktywacji KOH.....	75
5.2. Wpływ warunków aktywacji na rozwój porowatości .....	92
5.2.1. Skład mieszaniny reakcyjnej .....	93
5.2.2. Temperatura aktywacji .....	94
5.2.3. Czas aktywacji.....	97
5.2.4. Typ reaktora i skala procesu .....	100
5.3. Modyfikacja właściwości węgla aktywnych w procesach obróbki termicznej .....	100
5.3.1. Skład elementarny .....	101
5.3.2. Właściwości kwasowo-zasadowe .....	102
5.3.3. Struktura porowata.....	104
5.4. Badania elektrochemiczne .....	107
5.4.1. Badania elektrochemiczne węgla aktywnych otrzymanych z różnych surowców w warunkach wyczerpującej aktywacji.....	107
5.4.2. Wpływ stopnia karbonizacji surowca węglowego.....	114
5.4.3. Zależność między właściwościami elektrochemicznymi a wielkością porów .....	117
5.4.4. Badania w układzie trójelektrodowym .....	120
5.5. Elektrochemiczne magazynowanie wodoru w materiałach aktywowanych KOH .....	127
5.6. Badania nad otrzymaniem adsorbentów do magazynowania metanu.....	133
5.6.1. Badania nad doborem lepiszcza.....	134
5.6.2. Badania monolitów formowanych w temperaturze pokojowej .....	137

5.6.3. Badania monolitów otrzymanych w podgrzewanej matrycy .....	142
6. Podsumowanie badań.....	150
7. Wnioski .....	155
8. Wykaz literatury cytowanej .....	157

## 1. Wprowadzenie

Porowate materiały węglowe, a zwłaszcza węgle aktywne, są z powodzeniem stosowane od wielu lat w procesach usuwania zanieczyszczeń z wody i powietrza, rozdziału mieszanin gazowych i odzyskiwania cennych substancji. Zwiększone wymagania w tradycyjnych dziedzinach zastosowania węgla aktywnych oraz pojawiające się nowe obszary potencjalnych zastosowań powodują, że wciąż poszukuje się materiałów ściśle spełniających określone, wysokie wymagania.

Aktywacja surowców organicznych i materiałów węglowych alkaliami, zwłaszcza wodorotlenkiem potasu, jest znaną od wielu lat metodą otrzymywania mikroporowatych materiałów o szczególnie wysokiej powierzchni właściwej i stosunkowo wąskim rozrzucie wymiarów porów. Uciążliwa technologia wytwarzania oraz pyłowy charakter materiałów aktywowanych KOH, spowodowały, że mimo unikatowego charakteru porowatości nie znalazły one szerokiego zastosowania. Wydaje się, że szansą dla tego typu materiałów mogą być rozwijające się aktualnie technologie magazynowania energii. Z punktu widzenia mikroporowatych materiałów otrzymywanych poprzez aktywację KOH, perspektywnymi dziedzinami są procesy adsorpcyjnego magazynowania metanu i wodoru oraz akumulacji ładunku elektrycznego w kondensatorach podwójnej warstwy elektrycznej.

Zainteresowanie wykorzystaniem węgla aktywowanych wodorotlenkiem potasu w procesach ciśnieniowej adsorpcji metanu wiąże się zastosowaniem gazu naturalnego, jako paliwa do silników pojazdów mechanicznych. Adsorpcja na powierzchni materiału porowatego jest rozważana jako rozwiązanie alternatywne do stosowanego obecnie sprężania pod ciśnieniem 20 MPa (CNG – *compressed natural gas*). Mikroporowate węgle aktywne wyróżniają się spośród dostępnych adsorbentów zdecydowanie najlepszymi charakterystykami adsorpcji metanu w warunkach umiarkowanego ciśnienia (3,5 MPa), rozważanego w zastosowaniach praktycznych.

Nie mniej atrakcyjnym sposobem magazynowania energii w systemach mobilnych są procesy elektrosorpcji wodoru na porowatej katodzie węglowej w procesie kontrolowanej elektrolizy wody w temperaturze otoczenia i pod ciśnieniem atmosferycznym. Dotychczasowe wyniki badań pozwalają sądzić, że efektywność zgromadzonego tą techniką wodoru może przewyższać oferowaną przez systemy wysokociśnieniowe lub kriogeniczne. Również w tym wypadku warunkiem koniecznym do praktycznego zastosowania tego

sposobu akumulacji wodoru jest opracowanie materiału o ekstremalnie wysokiej objętości mikroporów i jednocześnie dobrym przewodnictwie elektrycznym.

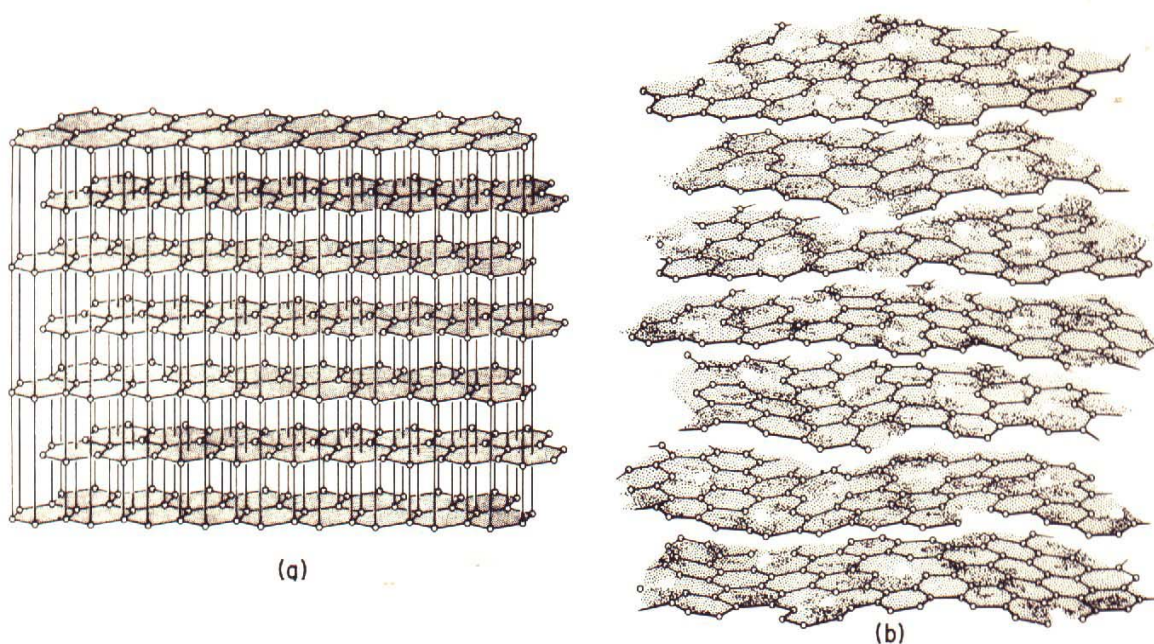
Od kilku lat porowate materiały węglowe są rozważane jako materiał elektrody kondensatora elektrochemicznego, w którym ładunek elektryczny magazynowany jest na powierzchni spolaryzowanej elektrody węglowej. Trwają prace nad zastosowaniem tego typu układów do wspomaganie pracy ogniw paliwowych w pojazdach o napędzie elektrycznym. Duża maksymalna moc prądu elektrycznego uzyskiwana z kondensatora pozwala skutecznie rekompensować chwilowe skoki energii pobieranej przez zespół napędowy, co pozwala ograniczyć rezerwy mocy dla głównego źródła zasilania. Węgłe aktywowane wodorotlenkiem potasu o wysokiej powierzchni właściwej i dostosowanym do danego elektrolitu układzie porów, mogą okazać się dla tego celu odpowiednim materiałem.

## 2. Przegląd literatury

### 2.1. Struktura i tekstura materiałów węglowych

Termin „materiały węglowe” określa klasę materiałów naturalnych i sztucznych, które zbudowane są głównie z pierwiastka węgla. Najczęściej są to stałe produkty rozkładu termicznego różnego typu substancji organicznych.

Struktura większości materiałów węglowych bazuje na heksagonalnej strukturze grafitu, w której rozległe, wzajemnie zorientowane warstwy zbudowane z poliskondensowanych pierścieni aromatycznych i nazywane warstwami grafenowymi tworzą regularne pakiety o ściśle określonych, jednakowych odległościach między sąsiednimi płaszczyznami – 0,335 nm (Rys. 1a).



**Rys. 1.** Struktura grafitu (a) i materiału węglowego turbostratycznego (b) [1].

Jednak struktura rzeczywistych materiałów węglowych wykazuje znaczne odstępstwa od budowy kryształów grafitu. Warstwy grafenowe materiałów węglowych zawierają defekty, m.in. w postaci luk, pierścieni pięcioczłonowych, atomów międzywęzłowych czy heteroatomów podstawionych za atomy węgla. Ich ilość zależy od składu i budowy stosowanego surowca, a także metod i warunków otrzymywania materiału węglowego.

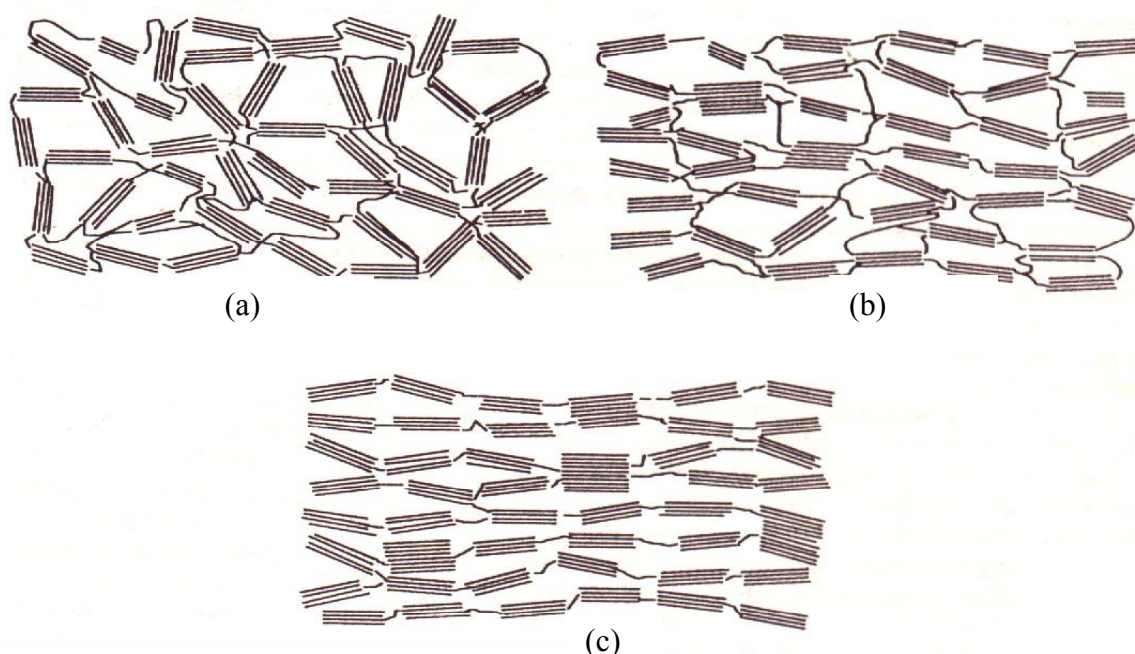
Konsekwencją zaburzeń jest niepłaska budowa warstw i większa niż w graficie odległość międzywarstwowa.

Obok defektów w budowie warstw grafenowych, materiały węglowe wyróżnia ograniczony wymiar warstw, brak wzajemnej ich orientacji i występowanie wiązań poprzecznych. Struktura tego typu nazywana jest strukturą turbostratyczną (Rys. 1b) i charakteryzuje budowę materiałów węglowych otrzymywanych w procesach pirolizy substancji organicznych, niezależnie od stopnia ich karbonizacji

Franklin zaproponowała [2] podział turbostratycznych materiałów węglowych na dwie grupy pod względem zdolności do ulegania grafityzacji:

- łatwo ulegające grafityzacji w wysokich temperaturach (grafityzujące),
- ulegające grafityzacji w niewielkim stopniu w wysokich temperaturach (niegrafityzujące).

Różnice te wynikają przede wszystkim ze stopnia orientacji pakietów warstw grafenowych (Rys. 2).



**Rys. 2.** Struktura materiału węglowego: niegrafityzującego (a), częściowo grafityzującego (b), grafityzującego (c) [2].

W materiałach niegrafityzujących pakiety warstw mają niewielkie wymiary, są przypadkowo zorientowane względem siebie, występują liczne nieregularności w ułożeniu warstw w stosy i silne wiązania poprzeczne oraz zaburzenia i defekty w budowie warstw elementarnych.



Węgłe niegrafityzujące charakteryzują się dobrze rozwiniętą pierwotną strukturą porowatą, małą gęstością rzeczywistą (helową) oraz znaczną twardością. Stanowią naturalne surowce do otrzymywania węgla aktywnych. W materiałach węglowych grafityzujących warstwy grafenowe zawierają mniej defektów. Pakiety warstw zorientowane są w sposób zbliżony do równoległego, a wiązania między nimi są nieliczne i słabe. Porowatość takich materiałów jest słabo rozwinięta.

Struktura materiałów węglowych otrzymywanych w procesach obróbki termicznej substancji wielkocząsteczkowych, przebiegających w fazie skondensowanej, zależy w decydującym stopniu od natury surowca wyjściowego.

### 2.1.1. Karbonizacja surowców aromatycznych

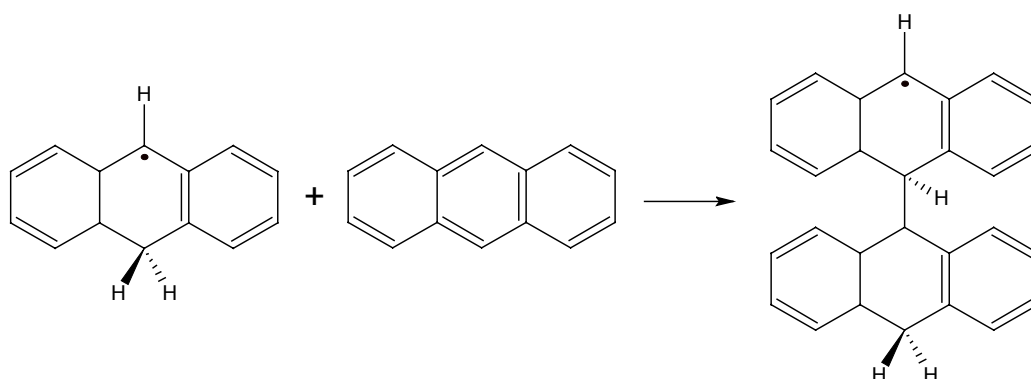
Podczas procesu karbonizacji substancji o znacznej zawartości poliskondensowanych węglowodorów aromatycznych, takich jak substancje pakowe z procesów koksowania i upłynniania węgla, ciężkie frakcje z przerobu ropy naftowej i niektóre węgle kamienne, tworzą się materiały węglowe grafityzujące o mocno zorientowanym ułożeniu pakietów warstw grafenowych, wykazując optyczną anizotropię.

Badania Brooksa i Taylora [3] wykazały, że podczas ogrzewania substancji pakowych, w zakresie temperatur 350-500°C proces karbonizacji zachodzi przez stadium formowania anizotropowej, plastycznej fazy pośredniej – *mezofazy* [4]. Tworzeniu się mezofazy towarzyszy szereg reakcji wolnorodnikowych. Do najważniejszych z nich należą [4-6]:

- kraking wiązań C-H i C-H i powstanie reaktywnych mało- i średnicząsteczkowych molekuł
- przegrupowania wewnątrzcząsteczkowe
- polimeryzacja termiczna
- aromatyzacja
- eliminacja wodoru i podstawników węglowodorowych

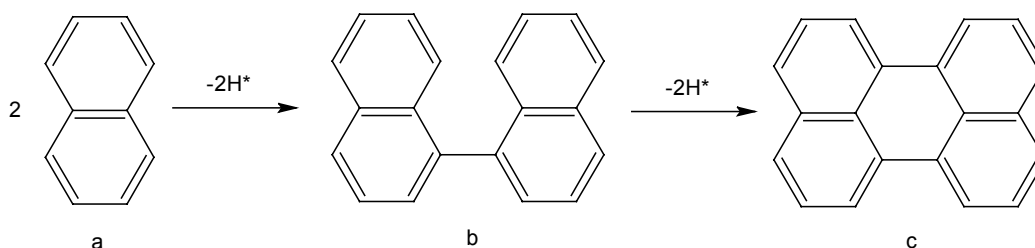
W wyniku krakingu powstają dwa rodzaje molekuł: bardzo niestabilne ugrupowanie wolnorodnikowe typu  $\sigma$ , generowane na skutek utraty wodoru aromatycznego oraz, bardziej stabilne, ugrupowanie typu  $\pi$ , powstające w miejscu odłączenia się przypierścieniowego łańcucha alifatycznego. Reakcje krakingu są często połączone z wewnątrzcząsteczkowym przeniesieniem protonu. Na przykładzie modelowego antracenu można zaobserwować, że proces polimeryzacji aromatycznych węglowodorów poliskondensowanych przebiega z

utworzeniem formacji typu  $\pi$  powstałej z przegrupowania nietrwałego rodnika antrylowego typu  $\sigma$  (Rys. 3).



**Rys. 3.** Początkowe reakcje wolnorodnikowe zachodzące podczas karbonizacji antracenu [6].

Głównym typem reakcji zachodzącym podczas formowania się mezofazy węglowej jest odwodorniająca polimeryzacja węglowodorów aromatycznych. Proces biegnie w dwóch etapach opisywanych jako termiczna polimeryzacja i kondensacja aromatyczna [6]. W pierwszym etapie powstaje dimer w wyniku utworzenia się pojedynczego wiązania C-C (Rys. 4b). Uprzywilejowane miejsca w pierścieniu aromatycznym, w których powstają wiązania C-C można przewidzieć opierając się na teorii rozkładu gęstości elektronowej w obrębie pierścieni aromatycznych [7-9]. Zamknięcie pierścienia może nastąpić tylko wtedy gdy dimer został utworzony w korzystnych pozycjach pierścienia (Rys. 4c).



**Rys. 4.** Mechanizm polimeryzacji i kondensacji węglowodorów aromatycznych [10].

W bardziej złożonych układach, takich jak paki, należy brać również pod uwagę zjawisko odparowywania lżejszych składników i polimeryzację bardziej reaktywnych molekuł o niskiej masie cząsteczkowej. Oba procesy zwiększają średnią masę cząsteczkową fazy anizotropowej i wpływają na bardziej rozległe uporządkowanie produktu karbonizacji.

Szczegółowe badania nad procesem karbonizacji paków naftowych [11,12] dowodzą, że składniki o masie cząsteczkowej poniżej 400 daltonów destylują przed początkiem polimeryzacji, a główną reakcją w procesie formowania się mezofazy jest polimeryzacja cząsteczek o masie ok. 580 daltonów do form dimerów o masie ok. 1200 daltonów. Wiązania chemiczne łączące oba fragmenty dimerów to przede wszystkim mostki typu aryl-aryl; sporadycznie mostki metylenowe. Reakcje dealkylacji, które zwiększają stopień aromatyzacji i uporządkowania dwuwymiarowego składników paku, mają niewielki wpływ na tworzenie się mezofazy. Kolejny etap karbonizacji polega na dalszej polimeryzacji składników molekuł o masie cząsteczkowej większej niż 2000 daltonów. Proces ten znacząco podnosi lepkość i temperaturę mięknięcia składników mezofazy, a trwający dłużej prowadzi do resolidacji mieszaniny reakcyjnej i utworzenia półkoku.

Gdy temperatura karbonizacji przekroczy 500°C obserwuje się przemianę półkoku w koks, podczas której następuje usunięcie narożnych atomów wodoru oraz grup metylowych i tlenowych, co umożliwia dalszą kondensację aromatycznych lamel i utworzenie pakietów warstw grafenowych.

Występowanie fazy plastycznej w czasie ogrzewania substancji organicznych jest istotnym czynnikiem umożliwiającym powstanie mezofazy, ponieważ tylko w fazie płynnej możliwe jest przegrupowanie istniejących w układzie cząstek. Utrzymanie zaś półpłynnego środowiska reakcji w zakresie temperatur 400-500°C jest warunkiem koniecznym do tworzenia struktury o rosnącym uporządkowaniu, wyróżniającej się optyczną anizotropią. Zasięg osiągniętego stopnia uporządkowania zależy od lepkości ośrodka oraz reaktywności chemicznej związków przejściowych. Zbyt duża reaktywność składników powoduje usieciowanie układu przed osiągnięciem przez niego płynności umożliwiającej porządkowanie się cząsteczek. Masa cząsteczkowa płaskich molekuł aromatycznych tworzących mezofazę (tzw. mezogennych) musi być odpowiednio duża, rzędu 800-1000 daltonów. Jeżeli tak nie jest, siły van der Waalsa są zbyt słabe, aby utrzymać molekuly tworzące obszar anizotropowy blisko siebie. Rozwój mezofazy nie jest zależny od szczegółów struktury, stopnia aromatyczności lub składu pierwiastkowego mezogennych molekuł, co wyjaśnia powstawanie mezofazy z substancji typu paków o różnym składzie chemicznym [13].

Węgle kamienne średniouwęglone są przykładem surowca makromolekularnego, którego termiczna depolimeryzacja generuje, choć w ograniczonym stopniu, molekuly zdolne do tworzenia mezofazy. W rezultacie, koksy z tych węgli są zaliczane do substancji grafityzujących, lecz o niższej niż koksy pakowe podatności do grafityzacji.

### **2.1.2. Karbonizacja surowców polimerycznych lub makromolekularnych**

Surowce organiczne o budowie polimerycznej zarówno naturalne (drewno, kolby kukurydzy, łupiny orzechów, torf, węgiel brunatny, niskouwęglony węgiel kamienny) jak i sztuczne (polimery syntetyczne) dają w wyniku karbonizacji izotropowe węgle niegrafityzujące. Piroliza materiałów tego typu przebiega przede wszystkim w fazie stałej, a pewne cechy systemu makromolekularnego surowca mogą być zachowane w produkcji karbonizacji.

Dokładny mechanizm pirolizy tej grupy materiałów nie jest możliwy do określenia i jest specyficzny dla konkretnego surowca. Możliwe jest jednak opisanie ogólnych, wspólnych dla wszystkich materiałów polimerycznych procesów związanych z rozkładem pierwotnej struktury makromolekularnej [14,15]. We wczesnym etapie karbonizacji (300-350°C) następuje rozpad mniej trwałych wiązań w sieci polimerycznej i powstanie wolnych makromolekuł. Obserwuje się przy tym ubytek części lotnych w postaci wody, dwutlenku węgla, metanolu i metanu oraz przegrupowanie atomów węgla w bardziej stabilną formę sześciocząłowego pierścienia. Generowane są również wiązania poprzeczne między makromolekułami i dzięki powstającej sztywnej, usieciowanej strukturze węglowej obserwuje się powstanie mikroporowatości materiału. Kiedy temperatura karbonizacji przekracza 500°C zwiększa się stopień uwęglenia i aromatyzacji struktury, na skutek eliminacji atomów wodoru i tlenu. Powyżej 700°C obserwuje się już małe pakiety warstw poliskondensowanych sześciocząłowych pierścieni węglowych. Istniejące pomiędzy nimi silne wiązania poprzeczne uniemożliwiają jednak ich wzajemne uporządkowanie i przebieg procesu grafityzacji.

## **2.2. Węgłe aktywne**

### **2.2.1. Ogólna charakterystyka węgli aktywnych**

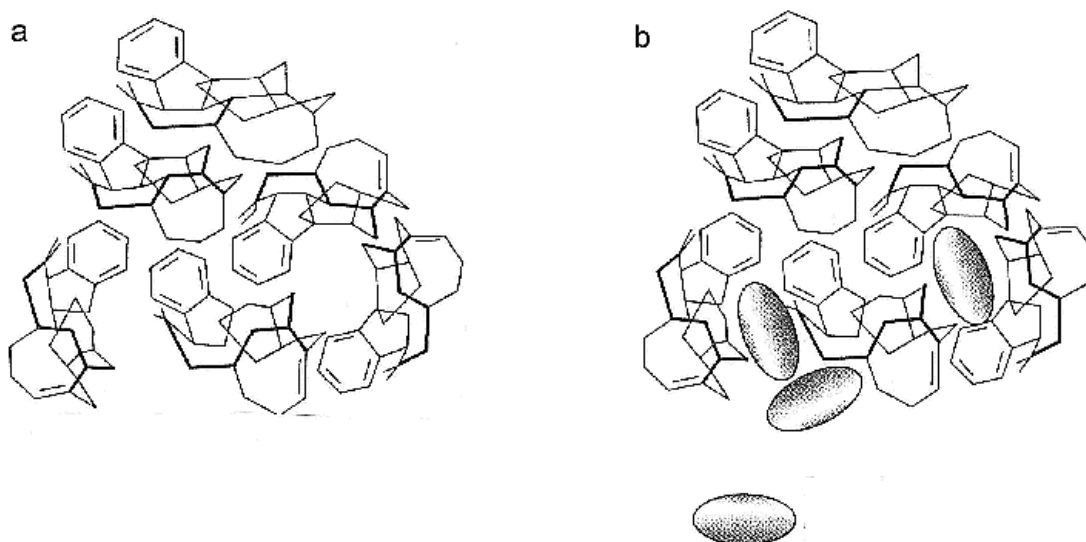
Węgłe aktywne należą do grupy materiałów węglowych o bardzo silnie rozwiniętej porowatości i powierzchni właściwej. W skali technicznej są otrzymywane z surowców naturalnych: kopalnych paliw stałych (węgiel kamienny, węgiel brunatny, torf) i materiałów lignino-celulozowych (drewno, lignina, pestki owoców, skorupy orzechów). W warunkach laboratoryjnych stosuje się również sacharozę oraz żywice syntetyczne. Wszystkie wymienione surowce organiczne należą do substancji makromolekularnych lub

polimerycznych, których karbonizacja prowadzi do materiałów węglowych niegrafityzujących lub słabo grafityzujących.

Węgle aktywne, ze względu na swoją dostępność, unikatową porowatość oraz neutralność wobec środowiska, znajdują zastosowanie w wielu dziedzinach życia. Używane są przede wszystkim w procesach adsorpcyjnego oczyszczania gazów i cieczy ze składników o bardzo małej koncentracji. Do procesów o największym znaczeniu przemysłowym i użytkowym zalicza się: usuwanie siarkowodoru z gazu ziemnego, oczyszczanie wody pitnej (smak, zapach, chlorofenole) i odpadowej (pestycydy, detergenty, metale ciężkie, barwniki), odzyskiwanie par lotnych rozpuszczalników organicznych (aceton, benzen, chloro- i fluorowcopochodne węglowodorów itp.), usuwanie  $\text{SO}_2$  i tlenków azotu z gazów spalinowych, odzyskiwanie par węglowodorów w trakcie przeładunku paliw ciekłych, usuwanie par rtęci z powietrza, oczyszczanie powietrza w systemach klimatyzacyjnych. W mniejszej skali węgle aktywne są wykorzystywane jako sita molekularne do rozdzielania mieszanin gazowych (np. separacja metanu od wyższych homologów) oraz jako katalizatory i nośniki katalizatorów. Szacuje się [16], że światowa produkcja różnego typu węgla aktywnych wynosi obecnie około 390 000 ton na rok i wzrasta w tempie ok. 7% rocznie. Do krajów o największym zużyciu węgla aktywnych na głowę ludności należą Japonia (2,5 kg) i Stany Zjednoczone (2,0 kg), na przeciwnym biegunie znajdują się kraje Afryki (0,2 kg).

Szybki wzrost znaczenia węgla aktywnych w krajach o najlepiej rozwiniętej gospodarce jest spowodowany zarówno zwiększonymi potrzebami w wymienionych tradycyjnych dziedzinach zastosowań jak i perspektywą rozwoju nowych technologii opartych na wykorzystaniu materiałów porowatych. Należą do nich m.in. nowoczesne systemy magazynowania energii.

Atomy węgla w strukturze węgla aktywnego występują, w przeważającej ilości, w sześciocząłowych pierścieniach aromatycznych oraz alifatycznych, jednak można także wyróżnić pierścienie pięcio- i siedmiocząłowe [17]. Jako podstawniki lub heteroatomy wbudowane w pierścienie występują także tlen, siarka i azot. Układy pierścieniowe to resztkowe, silnie zdefektowane warstwy grafenowe połączone między sobą mostkami (wiązania poprzeczne), które nadają węglom aktywnym odpowiednią twardość. Dzięki chaotycznemu rozmieszczeniu w przestrzeni i wiązaniom poprzecznym układy pierścieniowe są luźno upakowane, dlatego między nimi mogą istnieć wolne przestrzenie. Przestrzenie te tworzą strukturę porowatą węgla aktywnych (Rys. 5).



**Rys. 5.** Model budowy węgla aktywnego bez zaadsorbowanych cząsteczek (a) i z zaadsorbowanymi cząsteczkami (b) [17].

Na strukturę porowatą składają się połączone ze sobą pory o różnym kształcie i wielkości. Według IUPAC (The International Union of Pure and Applied Chemistry) pory klasyfikuje się pod względem szerokości na [18]:

- mikropory, < 2nm
  - ultramikropory, < 0,5nm
  - supermikropory, od 1 do 2nm
- mezopory, od 2 do 50nm
- makropory, > 50nm

Największą zdolność adsorpcyjną mają mikropory, ponieważ ich wielkość jest porównywalna z wielkością adsorbowanych cząstek. Mezopory oprócz znaczącego udziału w adsorpcji odgrywają także rolę głównych arterii transportowych dla adsorbatu, a makropory pełnią głównie funkcję transportową.

### 2.2.2. Aktywacja fizyczna i chemiczna – zalety i ograniczenia

Struktura i tekstura porowata materiału węglowego zaczyna się kształtować już podczas procesu karbonizacji materiału (rozdział 2.1.2). Dalsze powiększanie porowatości następuje w trakcie aktywacji. Decydującym czynnikiem wpływającym na szybkość i efektywność procesu jest stopień nieuporządkowania struktur grafenowych surowca węglowego. Liczne

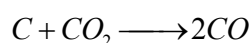
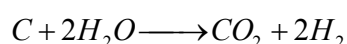
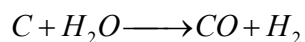
defekty występujące w materiałach wyjściowych oraz produktach ich karbonizacji są miejscami uprzywilejowanymi dla elementarnych reakcji z czynnikami zgazowującymi.

Procesy otrzymywania materiałów węglowych o rozwiniętej porowatości i powierzchni właściwej dzieli się powszechnie na dwie grupy, określane jako aktywacja fizyczna (gazowa) i chemiczna [19].

Wytwarzanie węgla aktywnego z surowca organicznego przy zastosowaniu aktywacji fizycznej przebiega w dwóch etapach [16]:

- karbonizacji w temperaturze 500-800°C, podczas której usuwane są wilgoć i organiczne części lotne, a materiał wzbogaca się w pierwiastek C i powstaje pierwotna struktura porowata. Parametry procesu są dobierane indywidualnie do użytego surowca ale nie mają dużego wpływu na ostateczną strukturę porowatą węgla aktywnego.
- aktywacji, czyli częściowe zgazowanie pozostałości po karbonizacji czynnikami utleniającymi:
  - parą wodną (800-1000°C)
  - dwutlenkiem węgla (800-1000°C)
  - tlenem (poniżej 800°C)
  - kombinacją wyżej wymienionych gazów

Na tym etapie przebiegają reakcje:



Znaczny wpływ na stopień rozwinięcia struktury porowatej podczas aktywacji fizycznej mają temperatura procesu, reaktywność materiału węglowego oraz aktywność czynnika zgazowującego, bowiem limitują one szybkość aktywacji. Z wymienionych czynników utleniających najbardziej aktywny jest tlen, a najmniej dwutlenek węgla. Ponadto znana jest prawidłowość, że użycie dwutlenek węgla w procesie aktywacji wpływa na silniejsze rozwinięcie struktury mikro- i ultramikroporów, a pary wodnej – struktury o szerszej dystrybucji wymiarów porów, z dużym udziałem mezoporów.

Główną zaletą aktywacji fizycznej jest niski koszt wytworzenia jednostkowej ilości węgla aktywnego, przez co materiały te są, już od dawna, powszechnie stosowane w różnych gałęziach przemysłu i gospodarce komunalnej. Ponadto, przy odpowiednio dobranym surowcu, materiał aktywny zachowuje kształt ziaren prekursora, np.: ze skorup orzecha

kokosowego można otrzymać granulaty węgla aktywnego o bardzo małej ścieralności, a aktywacja materiałów włóknistych prowadzi do wytworzenia tkanin lub mat o zdolnościach sorpcyjnych.

Przy pomocy aktywacji fizycznej dość rzadko otrzymuje się węgiel aktywny o powierzchni właściwej przekraczającej 2000 m<sup>2</sup>/g. W trakcie procesu występuje duży ubytek masy surowca – nawet powyżej 70 %, a uzyskane materiały charakteryzują się niezbyt dużą mikroporowatością i małą wytrzymałością mechaniczną [19].

Wytwarzanie węgla aktywnych metodą aktywacji chemicznej jest jednoetapowym procesem karbonizacji/aktywacji polegającym na reakcji surowca lignino-celulozowego (torf, drewno, łupiny orzechów, pestki owoców) z czynnikiem aktywującym, którym w skali przemysłowej jest H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> lub ZnCl<sub>2</sub>.

W porównaniu z aktywacją fizyczną aktywacja chemiczna, przy zastosowaniu odpowiednich surowców i reagentów, pozwala na [16]:

- ominięcie wstępnego etapu karbonizacji surowca,
- otrzymanie węgla aktywnego z większą wydajnością i o lepiej rozwiniętej strukturze porowatej,
- uzyskanie materiału węglowego o bardzo dużej powierzchni właściwej,
- uzyskanie sorbentu o większym udziale mezoporów,
- obniżenie temperatury procesu,
- ograniczenie tworzenia się smoły,
- odpopielenie i odsiarczenie próby.

Przeprowadzenie procesu aktywacji chemicznej jest mniej skomplikowane niż aktywacji fizycznej a jednocześnie stwarza więcej możliwości w procesie tworzenia węgla aktywnych o wymaganym rozkładzie szerokości porów. Po zakończeniu termicznego etapu procesu, konieczne jest jednak oddzielenie stałych reagentów i produktów ich rozkładu od materiału porowatego oraz ich regeneracja lub utylizacja. To właśnie ten etap aktywacji chemicznej silnie wpływa na wysoki koszt procesu oraz jest na tyle kłopotliwy, że ta metoda aktywacji jest stosowana rzadziej niż aktywacja fizyczna [16]. Technologie aktywacji przy użyciu chlorku cynku zostały całkowicie wycofane ze względu na ochronę środowiska naturalnego.

Na skalę laboratoryjną w procesach aktywacji chemicznej stosowano wodorotlenki i węglany potasu i sodu oraz chlorki glinu i magnezu. Najbardziej obiecującym spośród tych czynników aktywujących jest KOH.



### 2.3. Otrzymywanie węgla aktywnych w procesie aktywacji wodorotlenkiem potasu

Historia badań nad otrzymywaniem węgla aktywnych przy zastosowaniu wodorotlenku potasu jako czynnika aktywującego ma ponad 20 lat. W pracy opublikowanej w roku 1984, Marsh i współpracownicy [20] stosując aktywację KOH surowych koksów naftowych otrzymali mikroporowate węgle aktywne o nieosiągalnej innymi metodami powierzchni  $S_{\text{BET}} = \text{ok. } 2700 \text{ m}^2/\text{g}$ . Wyniki tej pracy stanowiły podstawę technologii, według której produkowano przez około 10 lat, w skali przemysłowej, pyłowe węgle aktywne o nazwach handlowych AX-21, PX-21 i Maxsorb [21].

Renesans badań nad aktywacją KOH w ostatnich latach XX wieku wywołany został poszukiwaniem materiałów porowatych o nietypowych właściwościach, dla nowych zastosowań, zwłaszcza w dziedzinie magazynowania energii. Wyniki tych prac istotnie poszerzyły wiedzę na temat wpływu na strukturę porowatą produktów aktywacji KOH takich czynników jak natura surowca, stosunek reagentów i warunki procesu (temperatura, czas, przepływa gazu obojętnego). Najbardziej kompleksowe badania, dotyczące aktywacji antracytu, zostały przeprowadzone na Uniwersytecie w Alicante w zespole prof. A. Linaresa-Solano [22-24].

#### 2.3.1. Wpływ natury surowca

Surowce stosowane w badaniach laboratoryjnych nad otrzymywaniem porowatych materiałów węglowych w reakcji z wodorotlenkiem potasu można podzielić na kilka grup:

- naturalne i syntetyczne polimery: celuloza i lignina [25], trzcina cukrowa [26], żywica fenolowo-formaldehydowa [27], poliakrylonitryl [28],
- węgle brunatne [29], węgle kamienne [30] i antracyty [22],
- produkty karbonizacji węgla kamiennych [31], sacharozy [26] i koksy naftowe [32],
- nanorurki węglowe [33].

Wyniki tych prac wskazują, że z dowolnej substancji organicznej o budowie polimerycznej lub makromolekularnej można otrzymać w reakcji z KOH materiał o doskonale rozwiniętej porowatości i bardzo wysokiej powierzchni właściwej. Ze względu na odmienne warunki aktywacji stosowane w poszczególnych pracach trudno jest bezpośrednio porównać przydatność różnych surowców z tej grupy do otrzymywania węgla aktywnych.

Dla węgla kopalnych, rozwój porowatości w procesie aktywacji zależy od stopnia uwęglenia surowca. Stosując aktywację antracytu ( $V^{\text{daf}} = 7\%$ ) w temperaturze  $700^\circ\text{C}$  przy stosunku KOH/surowiec 2:1 i czasie 1 godzina otrzymywano węgle aktywne o niższej

powierzchni właściwej ( $S_{\text{BET}} = 1450 \text{ m}^2/\text{g}$ ) i węższej dystrybucji wymiarów mikroporów niż dla węgla kamiennego bitumicznego ( $V^{\text{daf}} = 27\%$ ) –  $S_{\text{BET}} = 2100 \text{ m}^2/\text{g}$  [34].

Badania Marsha i współpracowników [20] nad aktywacją koksów węglowych i naftowych różnego pochodzenia (temperatura  $800^\circ\text{C}$ , 2 godziny, stosunek KOH/surowiec 4:1) wykazały istotny wpływ temperatury karbonizacji surowca i jego tekstury optycznej na rozwój porowatości. Największe powierzchnie właściwe ( $S_{\text{BET}}$  rzędu  $2700 \text{ m}^2/\text{g}$  przy ubytku masy ponad 50%) uzyskano dla produktów aktywacji surowych koksów naftowych o teksturze mozaikowej. Aktywacja koksów surowych o silnie rozwiniętej anizotropii pozwoliła osiągnąć powierzchnie właściwe w zakresie  $1600\text{-}2000 \text{ m}^2/\text{g}$  przy ubytku masy ok. 30%. Praktycznie nie uległy aktywacji koksy kalcynowane i koks metalurgiczny. Widać wyraźnie, że surowce o niższym stopniu karbonizacji są bardziej reaktywne w stosunku do KOH i prowadzą do wytworzenia węgla aktywnych o silnie rozwiniętej powierzchni wewnętrznej.

### 2.3.2. Skład mieszaniny reakcyjnej

Stosunek masowy wodorotlenku potasu do surowca organicznego lub węglowego w mieszaninie reakcyjnej należy do najważniejszych parametrów określających rozwój porowatości w produkcie aktywacji.

Otowa i współpracownicy [35] stosowali w procesie aktywacji mieszaninę KOH i koksu naftowego w stosunkach wagowych w zakresie 1:1 do 10:1. Powierzchnia właściwa i objętość porów otrzymanych węgla aktywnych zwiększała się proporcjonalnie do pierwotnego składu mieszaniny reakcyjnej w przedziale od 1:1 do 4:1. Maksymalne rozwinięcie struktury porowatej osiągnięto przy stosunku 4:1 – powierzchnia  $S_{\text{BET}}$  powyżej  $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Ewans i współpracownicy [26] w wyniku aktywacji KOH ( $750^\circ\text{C}$ , 1 godzina) produktów karbonizacji trzciny cukrowej, otrzymali materiały, których stopień rozwinięcia struktury porowatej wykazywał liniową zależność od stosunku surowiec/KOH w przedziale od 1:1,5 do 1:6.

W pracy Yanga i współpracowników [31], w wyniku aktywacji produktów karbonizacji węgla kamiennego w  $800^\circ\text{C}$  przez 1 godzinę, otrzymano węgle aktywne o powierzchni wewnętrznej BET od ok.  $1600 \text{ m}^2/\text{g}$  przy stosunku masowym surowiec/KOH 1:0,8 do ok.  $2900 \text{ m}^2/\text{g}$ , przy stosunku 1:6. Ubytek masy surowca wzrastał proporcjonalnie do stopnia rozwinięcia powierzchni właściwej produktu w zakresie 24,5 do 53,3%.

Lozano-Castelló i współpracownicy [22] aktywowali antracyt impregnowany roztworem KOH w stosunku wagowym suchy wodorotlenek/surowiec od 2:1 do 5:1 w temperaturze 700°C przez 1 godzinę w przepływie azotu. Badania wykazały, że powierzchnia  $S_{\text{BET}}$  oraz objętość mikroporów rośnie wraz ze wzrostem udziału KOH w mieszaninie reakcyjnej do wartości 4:1 (Tabela 1).

**Tabela 1.** Wpływ stosunku surowiec/KOH na rozwinięcie struktury porowatej antracytu aktywowanego KOH (700°C, 1h)

Stosunek KOH/antracyt	Objętość mikroporów		Powierzchnia $S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Udział mikroporów
	$V_{\text{CO}_2}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{N}_2}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )		
1:1	0,37	0,37	726	0,92
2:1	0,86	0,89	2021	0,93
3:1	0,72	1,35	2758	0,81
4:1	0,81	1,45	3290	0,85
5:1	0,73	1,44	3183	0,77

Natomiast największą ilość ultramikroporów ( $V_{\text{CO}_2}$ ) uzyskano już przy stosunku 2:1 i była ona prawie niezmienna przy wyższych stężeniach KOH w mieszaninie. Przy stosunku 5:1 nastąpiło zatrzymanie tworzenia się struktury porowatej oraz zmniejszenie udziału ultramikroporów. Według autorów przy tak dużym nadmiarze KOH w mieszaninie reakcyjnej, w końcowym etapie procesu nastąpiła częściowa destrukcja i poszerzenie utworzonych wcześniej mikroporów.

Wyniki przedstawionych prac sugerują, że dla materiałów węglowych optymalnym, z punktu widzenia rozwoju porowatości i powierzchni właściwej, stosunkiem KOH/surowiec jest 4:1.

### 2.3.3. Warunki procesu

Na strukturę porowatą produktu aktywacji wodorotlenkiem potasu, oprócz rodzaju surowca i składu mieszaniny reakcyjnej, wpływają temperatura, czas trwania procesu i atmosfera gazowa.

Lozano-Castelló i współpracownicy [24] aktywowali KOH antracyt w stosunku wagowym wodorotlenek/surowiec 3:1 przez 1 godzinę w zakresie temperatur od 700 do 950°C. Badania wykazały, że ze wzrostem temperatury procesu w przedziale 700-850°C rośnie powierzchnia  $S_{\text{BET}}$  (od 2650 do 3500 m<sup>2</sup>/g), objętość mikroporów (od 1,19 do 1,51 cm<sup>3</sup>/g) oraz ulega poszerzeniu rozkład wymiarów mikroporów otrzymanych produktów aktywacji. W wyniku aktywacji antracytu w 950°C otrzymano węgiel aktywny o znacznie niższej powierzchni  $S_{\text{BET}}$  (2180 m<sup>2</sup>/g) i objętości mikroporów (1,01 cm<sup>3</sup>/g) oraz o bardzo dużym udziale mezoporów.

Wu i współpracownicy [28] aktywowali KOH wstępnie utlenione tkaniny z poliakrylonitrylu (PAN) w zakresie temperatur od 500°C do 900°C przy różnych stosunkach KOH/PAN. Wykazano, że optymalną temperaturą aktywacji chemicznej dla poliakrylonitrylu jest 800°C, a czas aktywacji powinien wynosić 30 minut, przy stosunku KOH/PAN 3:1. W tych warunkach otrzymano węgle aktywne o największej powierzchni właściwej, w granicach 2500-3000 m<sup>2</sup>/g.

Wpływem parametrów procesu aktywacji KOH na strukturę porowatą produktu zajmowali się również Teng i Wang [27]. W ich pracy surowcem wyjściowym była żywica fenolowo-formaldehydowa nasycona roztworem KOH. Aktywacja prowadzona była w temperaturach w zakresie od 500°C do 900°C w czasie 0-3 godziny. Badania wykazały, że najefektywniejszą temperaturą procesu aktywacji żywicy jest 800°C, ponieważ w tej temperaturze objętość porów i powierzchnia właściwa są największe (odpowiednio 0,96 cm<sup>3</sup>/g i 1840 m<sup>2</sup>/g).

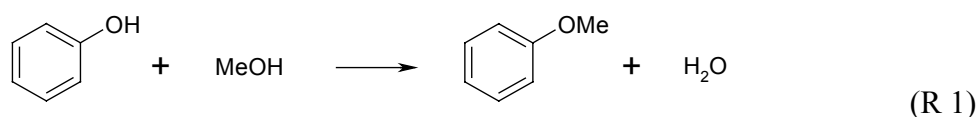
W procesie aktywacji wodorotlenkiem potasu, duży wpływ na rozwinięcie struktury porowatej węgla aktywnego ma szybkość przepływu gazu obojętnego. Lozano-Castelló i współpracownicy [22] aktywowali antracyt (KOH/surowiec 2:1, 700°C, 1 godzina) w atmosferze azotu przepływającego z szybkością od 80 do 800 ml/min. Wraz ze zwiększaniem ilości dozowanego gazu rosła powierzchnia  $S_{\text{BET}}$  (od 940 do 2020 m<sup>2</sup>/g) i objętość mikroporów (od 0,43 do 0,89 cm<sup>3</sup>/g) otrzymywanych węgli aktywnych.

## 2.4. Mechanizm reakcji surowców organicznych z alkali

### 2.4.1. Aktywacja substancji polimerowych alkali

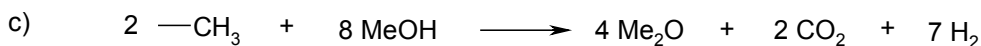
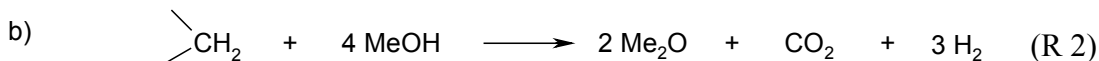
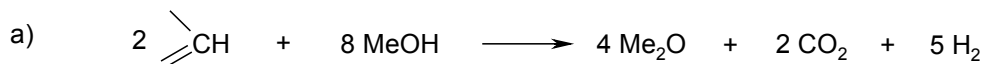
Karbonizacja takich surowców organicznych jak nisko uwęglony węgiel kamienny, materiały lignino-celulozowe czy polimery i żywice syntetyczne w środowisku wodorotlenków metali alkalicznych prowadzi do znacznych zmian w procesach ich termicznego rozkładu.

W temperaturze 200-600°C obserwuje się wydzielanie wody jako efekt reakcji grup fenolowych z wodorotlenkiem (równanie R1) oraz konwencjonalnej dekompozycji grup tlenowych. Ilość wody jest znacznie mniejsza niż podczas pirolizy w środowisku obojętnym, z uwagi na silnie higroskopijne właściwości wodorotlenku powodujące jej częściowe zatrzymanie w środowisku reakcji [36]

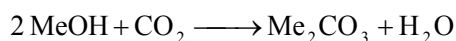


Procesy odwodornienia związane z aromatyzacją i rozpadem grup metylowych i metylenowych przebiegają intensywnie już w znacznie niższej temperaturze (250-400°C) [36], przy czym większość tych ugrupowań rozpada się z wydzielaniem gazowego H<sub>2</sub> i CO<sub>2</sub> (równanie R2), w przeciwieństwie do procesu pirolizy w środowisku obojętnym, gdzie rozkład ugrupowań alifatycznych przebiega głównie z wydzielaniem CH<sub>4</sub> i w znacznie wyższych temperaturach [37]. Na tym etapie karbonizacji usuwane są również słabo związane heteroatomy. Rozpad łańcuchów alifatycznych (równanie R2a i b) rozpoczyna się w temperaturze od 250°C (surowce niskouwęglone) do 400°C (surowce wysokouwęglone). Odwodornienie struktur aromatycznych (równanie R2c) przebiega powyżej 500°C, a jego intensywność, mierzona ilością wydzielanego wodoru, zwiększa się wraz ze wzrostem stopnia uwęglenia surowca organicznego [36]. W wyniku tych reakcji kształtuje się już wstępna struktura mikroporowata.

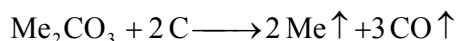
Znaczna część powstającego w tych reakcjach CO<sub>2</sub> jest zatrzymywana przez tlenek i wodorotlenek alkaliczny (równanie R3), czego dowodem jest nieproporcjonalnie mała, w stosunku do H<sub>2</sub>, ilość CO<sub>2</sub> opuszczającego środowisko reakcji oraz obecność węglanu w stałych produktach reakcji [38].



Proces R3a jest odwracalny. Maksymalne przesunięcie reakcji w kierunku tworzenia się węglanu występuje przy ok. 600°C. Podczas aktywacji w wyższych temperaturach obserwuje się mniejszy udział węglanu w mieszaninie poreakcyjnej oraz nasilenie się emisji CO<sub>2</sub> [38].



W zakresie temperatur 650-950°C obserwuje się intensywne wydzielanie CO z mieszaniny reakcyjnej oraz pojawienie się charakterystycznego lustra na wewnętrznej powierzchni reaktora, w wyniku osadzenia się na nim par metali alkalicznych. Jest to efekt zgazowania, ukształtowanego w niższych temperaturach, szkieletu węglowego w sumarycznych reakcjach: [36-39]



Szybkość tych reakcji zwiększa się przy dużym stosunku KOH/surowiec. Proces eliminacji pierwiastka C ze szkieletu węglowego z udziałem pośrednich reakcji formowania się kompleksu typu C-O-Me w niższych temperaturach, wyniku reakcji R1 oraz częściowego utlenienia ugrupowań metylenowych oraz, w mniejszym stopniu, węgla aromatycznego [37,40]

W wyniku przebiegu reakcji R4 kształtują się główna struktura porowata w otrzymywanych węglach aktywnych.

### 2.4.2. Aktywacja substancji węglowych alkaliami

Mechanizm reakcji materiałów węglowych opiera się głównie na reakcjach R2a i R4. Ponieważ proces zgazowania szkieletu węglowego przez tlenek lub węglan zachodzi poprzez etap formowania kompleksów C-O-Me, aktywacja alkaliami surowców o niewielkiej zawartości wodoru aromatycznego i alifatycznego (koks metalurgiczny, koksy kalcynowane, grafit) przebiega w niewielkim stopniu [20,41,42].

Nie bez znaczenia jest również stopień uporządkowania przestrzennego materiału węglowego. Surowce o przypadkowym zorientowaniu i silniejszym zdefektowaniu pakietów warstw grafenowych aktywują się stosunkowo łatwo. Kształtowanie się struktury mikroporowatej w materiałach o wysokim stopniu uporządkowania strukturalnego (np. oczyszczone nanorurki węglowe) polega na interkalacji metalicznego Me (łatwiej K, trudniej Na) między warstwy grafenowe i ich częściowej separacji [33].

## 2.5. Właściwości powierzchniowe materiałów aktywowanych KOH

Charakter chemiczny powierzchni węgla aktywnych określa rodzaj, ilość i sposób związania z nią różnych heteroatomów. Na powierzchni węgla aktywnego występują różne rodzaje grup funkcyjnych, analogiczne do tych występujących w typowych organicznych związkach aromatycznych. Największe znaczenie mają grupy tlenowe ze względu na powszechność, łatwość wprowadzania, reaktywność i stosunkowo dużą trwałość

### 2.5.1. Powierzchniowe grupy tlenowe, ich pochodzenie i stabilność

Grupy tlenowe znajdujące się na powierzchni materiałów węglowych determinują w znacznym stopniu ich właściwości adsorpcyjne, elektrochemiczne, katalityczne, kwasowo-zasadowe, utleniająco-redukujące, hydrofilowo-hydrofobowe i inne [19].

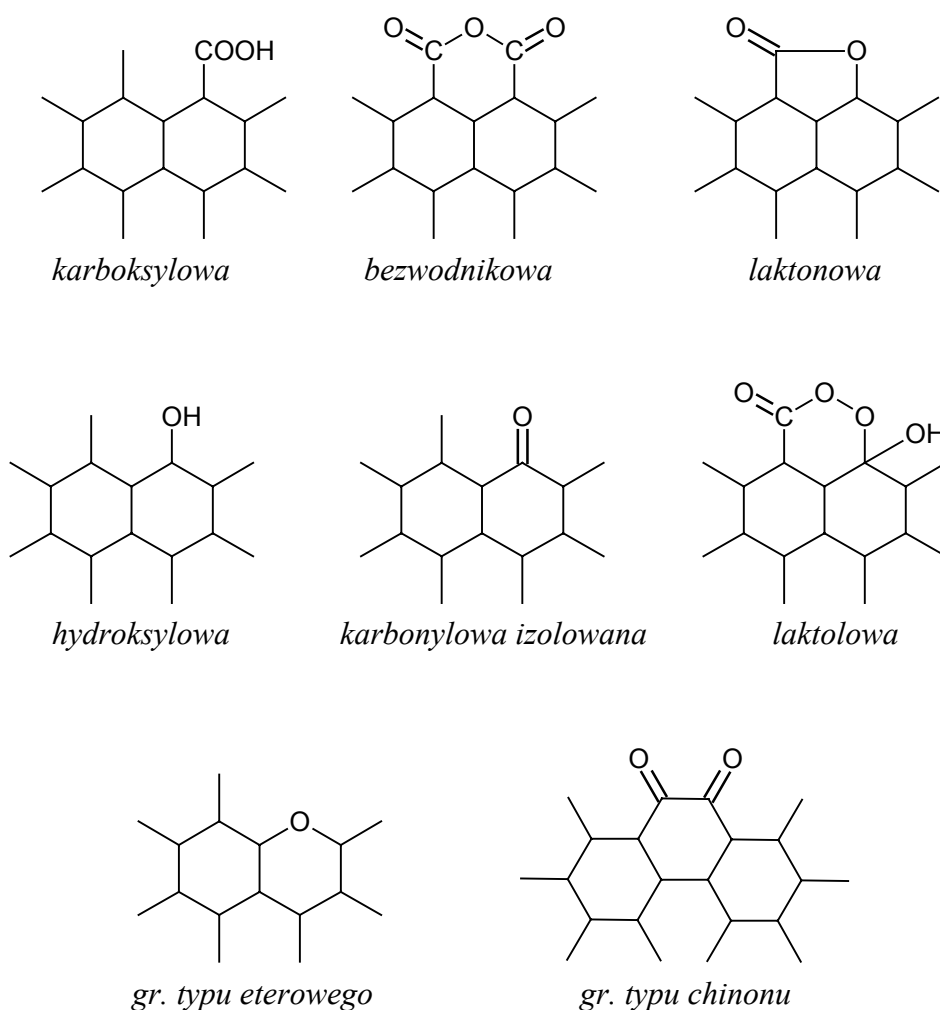
Powierzchniowe związki tlenowe, ze względu na charakter chemiczny, dzieli się zwykle na dwa główne rodzaje [19]:

- grupy funkcyjne o charakterze kwasowym – zobojętniane przez zasady;
- grupy funkcyjne o charakterze zasadowym – zobojętniane przez kwasy.

Kwasowe grupy tlenowe są stosunkowo dobrze poznane. Na Rysunku 6 przedstawiono struktury powierzchniowych kwasowych grup tlenowych [43]:

- grupy karbonyłowe typu chinonowego,

- grupy karboksylowe,
- grupy hydroksylowe o charakterze fenolowym,
- grupy bezwodnikowe powstałe z połączenia dwóch grup karboksylowych położonych dostatecznie blisko siebie,
- grupy laktonowe normalne lub laktole powstałe z połączenia grupy karbonylowej z grupą karboksylową lub hydroksylową położoną dostatecznie blisko,
- grupy laktonowe typu fluoresceiny.



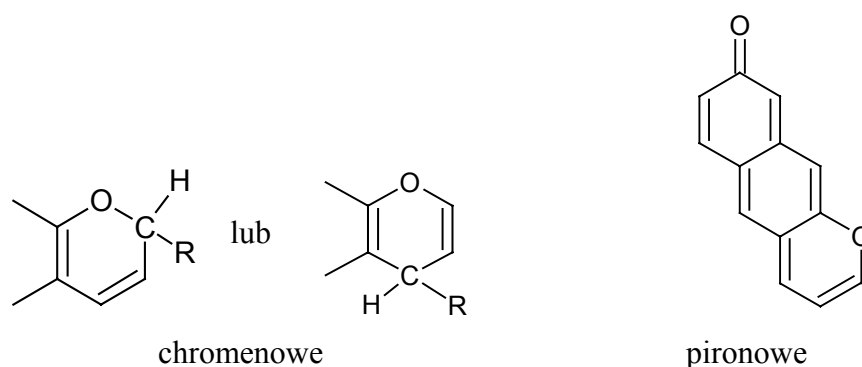
**Rys. 6.** Podstawowe typy kwasowych powierzchniowych grup funkcyjnych [43].

Zasadowe powierzchniowe grupy tlenowe nie są tak dobrze poznane jak grupy kwasowe. Słabe własności zasadowe mogą wynikać z zasadowego charakteru aromatycznych



elektronów  $\pi$  warstw grafenowych. Jednak przede wszystkim za zasadowość powierzchni odpowiedzialne są, przedstawione na Rysunku 7, grupy tlenowe:

- chromenowe,
- pironowe.



**Rys. 7.** Typy grup funkcyjnych o charakterze zasadowym [19].

Powierzchniowe tlenowe grupy funkcyjne mogą pochodzić z surowca wyjściowego, z którego był otrzymany określony węgiel aktywny. Dotyczy to przede wszystkim surowców bogatych w tlen takich jak drewno, sacharoza, żywica fenolowo-formaldehydowa. Znaczne ilości tlenu mogą być wprowadzone podczas samego procesu otrzymywania węgla aktywnego oraz w wyniku utleniania różnymi czynnikami np. powietrzem, kwasem azotowym, nadtlenkiem wodoru [44-48].

Powierzchniowe grupy tlenowe utworzone na powierzchni węgla aktywnego podczas procesu aktywacji czy też w procesie modyfikacji utleniającej są w pełni stabilne do temperatury  $\sim 200^\circ\text{C}$ . Niezależnie od pochodzenia grup tlenowych, podczas wygrzewania węgla aktywnego w wyższych temperaturach rozkładają się one do dwutlenku węgla, tlenku węgla i wody. W temperaturach powyżej  $1000^\circ\text{C}$  zostają całkowicie usunięte.

Menendez i współpracownicy [49-52] prowadzili badania na wpływem wygrzewania komercyjnego węgla aktywnego NORIT C w atmosferze obojętnej i redukcyjnej, na jego właściwości powierzchniowe i ich stabilność. Stwierdzili oni, że w trakcie wygrzewania próbki węgla w atmosferze obojętnej, np. azotu w temperaturze  $950^\circ\text{C}$  usuwane są praktycznie wszystkie powierzchniowe grupy tlenowe. Powoduje to zmianę kwasowego charakteru powierzchni węgla aktywnego na zasadowy. Jednakże wygrzewanie w atmosferze obojętnej sprawia, że na powierzchni węgla w miejscu usuniętych grup tlenowych tworzą się

niewysyczone wiązania, centra wolnorodnikowe, które chemisorbują tlen w obecności powietrza nawet w temperaturze 25°C. Po pierwszym intensywnym okresie chemisorpcji, zachodzi nadal powolne i ciągle utlenianie – węgiel ulega „starzeniu”. Proces ten przyśpiesza obecność wody lub podwyższona temperatura.

Wyrzewanie w atmosferze redukcyjnej (wodoru), nie tylko usuwa tlen w postaci CO<sub>2</sub>, CO i H<sub>2</sub>O, ale usuwa także bardzo reaktywne atomy węgla w postaci CH<sub>4</sub>. Powierzchnia węgla aktywnego, podobnie jak w przypadku stabilizacji w atmosferze azotu, nabiera charakteru zasadowego. Istotną różnicą jest to, że powierzchnia uzyskana w tym procesie jest stabilna. Powstają niereaktywne, wysyczone wiązania C–H. Wykazano, że węgiel aktywny wygrzewany w atmosferze wodoru chemisorbował w temperaturze 25°C dwadzieścia razy mniej tlenu niż wygrzewany w atmosferze azotu. W tym przypadku znaczna chemisorpcja tlenu z otoczenia następuje dopiero w temperaturze wyższej niż 150°C. Co ważne, węgiel stabilizowany w atmosferze redukcyjnej zachowuje swoje zasadowe własności przez znaczny okres czasu. Pomiar pH<sub>PZC</sub> jako funkcji czasu wskazują, że zasadowość powierzchni rośnie w przeciągu 30 dni od procesu stabilizacji, a następnie nie zmienia się przez 150 dni.

Wyrzewanie w temperaturze do 950°C nie powoduje znaczących zmian wielkości powierzchni właściwej węgla aktywnych. Dopiero powyżej tej temperatury następuje zmniejszenie powierzchni, z powodu częściowego uporządkowania struktury materiału [49-52].

### 2.5.2. Metody badań powierzchniowych grup tlenowych

Metodami najczęściej stosowanymi do identyfikacji i oznaczenia zawartości powierzchniowych grup tlenowych oraz do określenia charakteru chemicznego powierzchni materiałów węglowych są [53]:

- selektywne zobojętnianie (miareczkowanie alkacymetryczne),
- pomiary elektrokinetyczne (pH<sub>PZC</sub> i IEP),
- spektroskopia w podczerwieni (FTIR),
- spektroskopia rentgenowska fotoelektronów (XPS),
- temperaturowo programowana desorpcja (TPD).

Oznaczenie powierzchniowych grup tlenowych metodą miareczkowania alkacymetrycznego opiera się na założeniu, że stałe kwasowe grup karboksylowych, laktonowych i fenolowych różnią się o kilka rzędów wielkości, dlatego możliwa jest ich neutralizacja odpowiednio dobranymi zasadami. Kwasowość poszczególnych grup

funkcyjnych zależy między innymi od ich położenia i otoczenia, czyli od rozmiaru warstw grafenowych oraz od rodzaju i pozycji innych podstawników. Jednak różnice między poszczególnymi grupami tlenowymi są na tyle duże, że można je rozróżnić metodą miareczkowania. Twórcą tej metody jest H. Boehm [53,54].

W metodzie Boehma oznaczanie grup tlenowych o charakterze kwasowym polega na ich neutralizacji zasadami o wzrastającej mocy. Zakłada się, że:

- $\text{NaHCO}_3$  zobojętnia grupy karboksylowe (najsilniejsze),
- $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zobojętnia grupy karboksylowe i laktonowe,
- $\text{NaOH}$  zobojętnia grupy karboksylowe, laktonowe i fenolowe,
- $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  zobojętnia grupy karboksylowe, laktonowe, fenolowe i karbonylowe.

Grupy zasadowe neutralizowane są przez kwas solny.

Metoda selektywnego zobojętniania pozwala jedynie na określenie ilości poszczególnych rodzajów grup tlenowych. Charakter chemiczny powierzchniowych grup tlenowych określany jest z powodzeniem przez  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  (PZC – point of zero charge), czyli równowagową wartość pH zawiesiny węgla aktywnego w wodzie. Oznaczenie opiera się na fakcie, że pH elektrolitu będącego w kontakcie z rozdrobnioną substancją stałą zmienia się w kierunku PZC, tzn. wartości przy której całkowity ładunek powierzchni osiąga wartość zerową.

Zawiesina może wykazywać odczyn zasadowy lub kwaśny; odczyn ten wykazuje korelację z całkowitą zawartością tlenu – im ta zawartość jest większa tym niższa wartość  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  czyli tym silniejsza kwasowość wyciągu wodnego.

IEP, czyli punkt izoelektryczny, jest również pomiarem pH jednak podstawą tego oznaczenia jest proces elektroforezy. Polega ona na ruchu cząstek koloidalnych lub cząstek zawiesiny w polu elektrycznym. Pomiar szybkości elektroforezy pozwala wyznaczyć potencjał elektrokinetyczny –  $\zeta$ -pH. Punkt, w którym ten potencjał wynosi zero jest punktem izoelektrycznym IEP [53].

Spektroskopia w podczerwieni zaliczana jest do metod instrumentalnych. Polega ona na wykorzystaniu różnicy w intensywności pasm absorpcji promieniowania poszczególnych grup funkcyjnych. Głównym założeniem jest to, że intensywność pasma jest proporcjonalna do stężenia danej grupy funkcyjnej w cząsteczce.

Niewielka dokładność uzyskanych wyników nie pozwala na ich wykorzystanie do oznaczeń ilościowych, jednak dostarczają one wielu istotnych informacji na temat typu grup

funkcyjnych obecnych na powierzchni węgla. Zakres występowania pasm absorpcji poszczególnych grup tlenowych przedstawiono w Tabeli 2.

**Tabela 2.** Obszary absorpcji promieniowania IR powierzchniowych tlenowych grup funkcyjnych węgla aktywnego [55]

Związek lub grupa tlenowa (rodzaj drgań)	Zakres absorpcji promieniowania [ $\text{cm}^{-1}$ ]		
	1000-1500	1500-2050	2050-3700
C-O w eterach (rozciągające)	1000-1300		
Alkohole	1049-1276		3200-3640
Fenolowe: C-OH (rozciągające) O-H	1000-1220 1160-1200		2500-3620
Karbonylowe	1100-1500	1590-1600	
C=C aromatyczne (rozciągające)		1585-1600	
Chinonowe		1550-1680	
Kwasy karboksylowe	1120-1200	1665-1760	2500-3300
Laktonowe	1160-1370	1675-1790	
Bezwodniki karboksylowe	980-1300	1740-1880	
C-H (rozciągające)			2600-3000

Kolejną metodą instrumentalną stosowaną do badania powierzchniowych grup tlenowych węgla aktywnych jest spektroskopia elektronów wybijanych promieniami rentgenowskimi - XPS [56]. W metodzie tej promieniowanie rentgenowskie o dość dużej energii powoduje jonizację i połączoną z tym emisję elektronów z wewnętrznych powłok elektronowych atomów próbki. Spektroskopia fotoelektronów polega na pomiarze energii kinetycznej elektronów emitowanych przez substancję w wyniku efektu fotoelektrycznego, który polega na całkowitej absorpcji fotonu i emisji elektronu orbitalnego, tzw. fotoelektronu. Wybity elektron przejmuje całkowicie energię padającego fotonu zmniejszoną o energię jonizacji.

Znając energię padającego kwantu i energię kinetyczną fotoelektronów można wyznaczyć energię wiązania elektronów na poszczególnych orbitalach, która jest wielkością charakterystyczną dla elektronu danego pierwiastka i może służyć do identyfikacji tego pierwiastka. Ponadto energia wiązania jest wielkością zależną od sposobu wiązania w cząsteczce atomu emitującego elektron. Dlatego z elektronowego widma energetycznego można otrzymać informacje nie tylko o składzie, ale również o otoczeniu chemicznym atomu, ponieważ każdy rodzaj wiązań wpływa na energię wiązania elektronów w atomie

Stosując spektroskopię elektronów można badać w sposób niedestrukcyjny zarówno powierzchnię ciał stałych, jak i zaadsorbowane na niej substancje. Przyjmuje się, że fotoelektrony są emitowane z maksymalnej głębokości 5 nm, elektrony pochodzące z atomów położonych głębiej niż 5 nm pod powierzchnią próbki mają niewielkie szanse wydostania się na zewnątrz. Dla głębokości ponad 2–3 nm występują charakterystyczne straty energii. Z tego względu metoda ta jest specyficzna dla badania właściwości powierzchni.

Metodą również skuteczną w przypadku badania powierzchniowych grup tlenowych jest temperaturowo programowana desorpcja TPD [53]. Metoda ta opiera się na fakcie, że grupy tlenowe z powierzchni węgla aktywnego usuwane są w stosunkowo niskich temperaturach w postaci CO<sub>2</sub> i CO. Próbkę są ogrzewane w próżni lub w atmosferze helu ze stałą prędkością, a utworzone w ten sposób gazy takie jak H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CO i H<sub>2</sub> badane są przy pomocy spektroskopii masowej. Przyjmuje się, że każdy rodzaj powierzchniowych grup tlenowych rozkłada się do określonych produktów i w danym zakresie temperatur. Do temperatury 200°C ugrupowania tlenowe są stabilne, a w temperaturach powyżej 1000°C następuje ich całkowite usunięcie. W temperaturach niższych (200 – 250°C) w produktach gazowych występuje CO<sub>2</sub>, woda oraz bardzo małe ilości CO. W temperaturze ~500°C zaczyna się intensywne wydzielanie CO i w miarę dalszego wzrostu temperatury stopniowo maleje stosunek CO<sub>2</sub>/CO. Produkty i zakres temperatur rozkładu poszczególnych grup tlenowych występujących na powierzchni węgla aktywnych wyznaczone przez różnych naukowców metodą TPD podano w Tabeli 3 [55].

### **2.5.3. Grupy tlenowe w produktach aktywacji wodorotlenkiem potasu**

Właściwościom powierzchniowym węgla aktywnych otrzymanych w procesach aktywacji wodorotlenkiem potasu poświęcono w literaturze niewiele uwagi.

**Tabela 3.** Produkty i temperatury rozkładu powierzchniowych grupy tlenowych oznaczone metodą TPD [55]

Powierzchniowe grupy tlenowe	Produkty rozkładu	Temperatura rozkładu (*) [°C]
Karboksyłowe	CO <sub>2</sub>	250 100-400 200-250
Laktonowe	CO <sub>2</sub>	627 350-400 190-650
Fenolowe	CO	600-700
Karbonyłowe	CO	700-980 800-900
Bezwodniki karboksylowe	CO + CO <sub>2</sub>	600 627 350-400
Eterowe	CO	700
Chinonowe	CO	700-980 800-900

(\*) dane pochodzą z różnych źródeł [55]

Otowa i współpracownicy [35] wykazali, że węgiel aktywny otrzymywany w skali przemysłowej, MAXSORB zawiera 7 – 11% masowych tlenu. Metodą selektywnego zobojętniania Boehma stwierdzono, że około połowa elementarnego tlenu występuje w postaci kwasowych powierzchniowych grup tlenowych takich jak:

- grupy karboksylowe (R – COOH),
- grupy laktonowe (R – OCO),
- fenolowe (R – OH),
- chinonowe (R=O),

W wyniku wygrzewania węgla aktywnego w 700°C w atmosferze obojętnej przez 1 godzinę ilość grup tlenowych uległa ok. 3-krotnemu zmniejszeniu ( z 161 do 49 meq/100g węgla

aktywnego). Całkowicie zostają usunięte grupy karboksylowe i znacznie maleje udział grup laktonowych i fenolowych na korzyść grup chinonowych.

## **2.6. Perspektywiczne kierunki zastosowania materiałów węglowych aktywowanych KOH**

Do najbardziej perspektywicznych dziedzin zastosowania materiałów aktywowanych wodorotlenkiem potasu należą nowoczesne systemy magazynowania energii. Szczególnie atrakcyjne są procesy adsorpcyjnego magazynowania metanu i wodoru oraz magazynowania energii elektrycznej w kondensatorach elektrochemicznych. Głównym źródłem zainteresowania tymi technologiami jest poszukiwanie niekonwencjonalnych źródeł energii dla napędu pojazdów mechanicznych.

Materiały te mogą również znaleźć zastosowanie jako specjalne adsorbenty do usuwania zanieczyszczeń organicznych – szczególnie tam, gdzie potrzebna jest ponadprzeciętna pojemność sorpcyjna i dynamika procesu.

### **2.6.1. Magazynowanie metanu**

Zainteresowanie zagadnieniem adsorpcji metanu na węglu aktywnym ma silne uzasadnienie praktyczne. Gaz naturalny, czyli w praktyce metan, ze względu na duże zasoby, dostępność, niewielką ilość zanieczyszczeń i niską cenę stanowi bardzo atrakcyjne paliwo do zasilania silników pojazdów mechanicznych, konkurencyjne w stosunku do powszechnie stosowanych paliw ciekłych. Szacuje się, że ponad milion pojazdów, najwięcej w Argentynie i we Włoszech, jest napędzanych gazem ziemnym sprężonym w zbiorniku do ciśnienia 20MPa i ilość takich pojazdów ciągle rośnie. Poważnym problemem jest jednak niska gęstość energii (ciepło spalania na jednostkę objętości) metanu - 0,8 MJ/l przy ciśnieniu 2 MPa, a 9,7 MJ/l przy 20 MPa. Dla benzyny i oleju napędowego wartości te wynoszą odpowiednio 32 i 37 MJ/l). Stosowanie gazu sprężonego do tak wysokich ciśnień stwarza również poważne problemy natury technicznej (masa i cylindryczny kształt zbiornika, 4-stopniowe sprężanie, względy bezpieczeństwa). Skraplając metan można zwiększyć gęstość energii do 23 MJ/l, jednak ze względu na niską temperaturę wrzenia (-161°C) powszechne stosowanie paliwa w tej postaci jest mało realne.

Rozwiązaniem alternatywnym do sprężania pod wysokim ciśnieniem jest adsorpcja metanu na powierzchni materiału porowatego. Założono, że adsorpcyjne magazynowanie metanu powinno być prowadzone przy jednostopniowym sprężaniu co ogranicza stosowane ciśnienie do 5MPa. W praktyce, dla oceny zdolności do adsorpcji metanu różnych adsorbentów przyjęto raczej arbitralnie wyniki pomiarów przy ciśnieniu 3,5 MPa w temperaturze 298 K. Porównanie adsorpcji metanu w tych warunkach na porowatych materiałach nieorganicznych (bentonity, zeolity), organicznych (polimery) i węglowych wskazuje jednoznacznie najwyższą zdolność magazynowania metanu na mikroporowatych węglach aktywnych [57,21].

Ponieważ temperatura otoczenia jest powyżej temperatury krytycznej metanu, adsorpcja tego gazu może zachodzi efektywnie w porach o szerokości mniejszej niż 4-5 średnic molekuly (0,39 nm), praktycznie w mikroporach, których udział powinien być jak najwyższy. Siły odpowiedzialne za adsorpcję gwałtownie maleją w miarę zwiększania szerokości porów i równowaga adsorpcji ustala się na poziomie charakterystycznym dla płaskiej powierzchni. Z tego powodu pory szersze niż 2 nm (mezo- i makropory) nie przyczyniają się do zwiększenia zdolności adsorpcyjnej, choć mogą być przydatne jako pory transportowe.

Teoretyczne rozważania oparte na symulacjach molekularnych i teorii gęstości funkcjonalnej przewidują maksymalną gęstość metanu 223 mg/cm<sup>3</sup> dla adsorpcji w porach o szerokości 1,12 nm, które zapewniają największą gęstość upakowania [21,58]. Ponieważ w obliczeniach uwzględnia się odległość między środkami ciężkości atomów węgla tworzących pory, optymalna efektywna szerokość porów dla adsorpcji metanu wynosi 0,78 nm, tj. 1,12 – 0,34 nm (średnica atomu węgla). W temperaturze 298 K materiał o takiej szerokości porów mógłby teoretycznie zmagazynować w jednostce objętości 220 objętości metanu (220 V/V). Byłby to porowaty materiał węglowy w formie monolitu o gęstości pozornej 0,67 g/cm<sup>3</sup>. Dostępne na rynku węgle aktywne znacznie odbiegają od tego modelu.

Rzeczywistą przydatność materiału węglowego do magazynowania metanu najlepiej charakteryzuje ilość gazu jaka może być odzyskiwana (desorbowana) z układu. Na początku lat 90-tych Departament Energii USA określił wymagania w tym zakresie dla pojazdów mechanicznych zasilanych gazem naturalnym adsorbowanym pod ciśnieniem 3,5 MPa na poziomie 150 V/V. Uwzględniając, że po redukcji ciśnienia do 0,1 MPa ok. 15% gazu nie ulega desorpcji wymagana jest zdolność adsorpcyjna układu rzędu 175 V/V [21].

W objętości realnego zbiornika wypełnionego adsorbentem można wyróżnić cztery komponenty [59]:



- Wolne przestrzenie między cząstkami (ziarnami, granulami, pastylkami itp.) materiału węglowego.
- Objętość makro- i mezoporów w ziarnach adsorbenta, która dla metanu w temperaturze otoczenia, tj. znacznie powyżej temperatury krytycznej, spełnia rolę podobną do przestrzeni międzyziarnowych.
- Objętość zajmowana przez atomy węgla.
- Obszar mikroporów, w których zachodzi adsorpcja powodująca odpowiedni wzrost gęstości metanu.

Zwiększenie udziału mikroporów ma kluczowe znaczenie dla zwiększenia pojemności adsorpcyjnej zbiornika. Prowadzą do tego dwie drogi. Ograniczenie udziału mezo- i makroporów w cząstkach adsorbenta, z czym jest związane zwiększenie gęstości pozornej ziaren oraz zredukowania do minimum wolnych przestrzeni między cząstkami.

W badaniach nad wykorzystaniem do magazynowania metanu handlowych granulowanych węgla aktywnych skutecznym zabiegiem okazała się tzw. owalizacja ziaren [60,61]. Odpowiednia obróbki mechaniczna powodowała usunięcie nieregularnej zewnętrznej warstwy granul charakteryzującej się najwyższym udziałem mezo- i makroporów, a także zwiększała istotnie stopień upakowania materiału. W wyniku wzrostu gęstości pozornej adsorbenta z 0,41 do 0,46 g/cm<sup>3</sup> przy zachowaniu powierzchni właściwej  $S_{BET}$  na poziomie ok. 1300 m<sup>2</sup>/g wzrastała o 12% zdolność magazynowania metanu w zbiorniku.

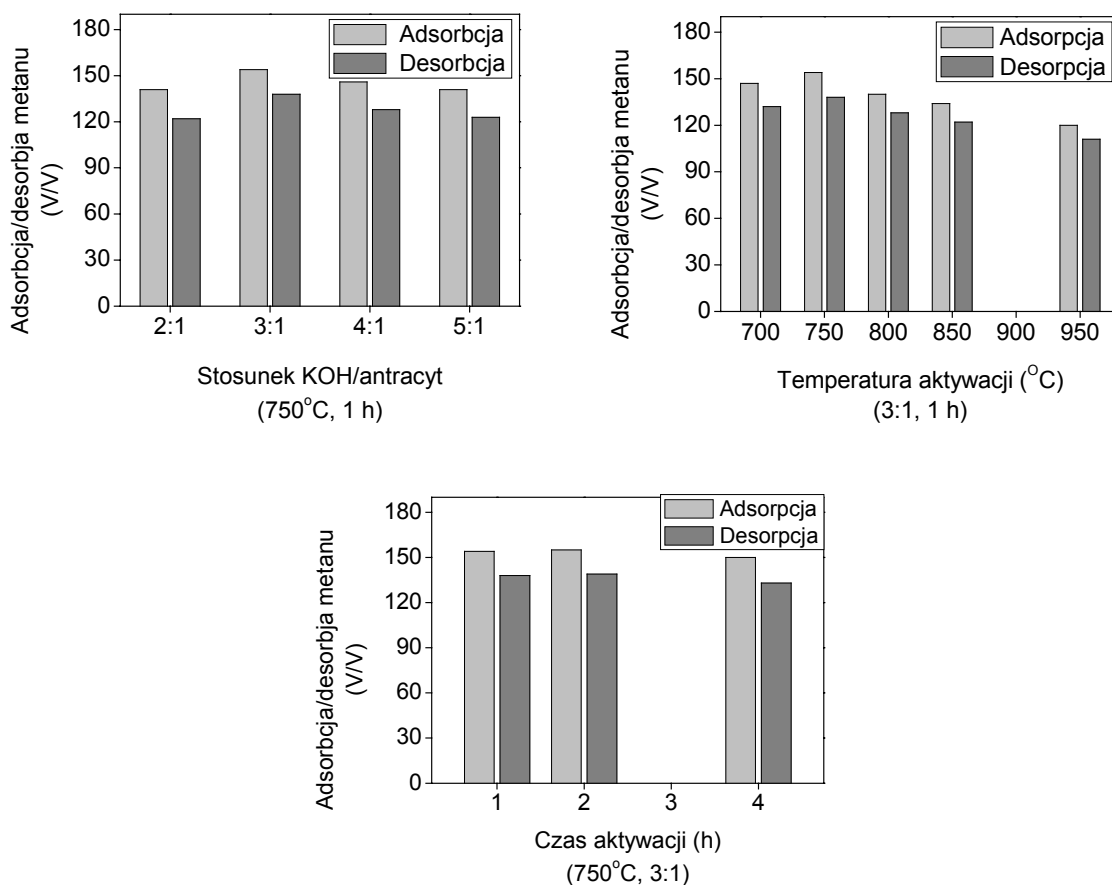
W badaniach fizycznie aktywowanych włókien węglowych stwierdzono niemal liniowy wzrost pojemności adsorpcyjnej metanu w miarę wzrostu powierzchni wewnętrznej (BET) w zakresie 1000 - 2000 m<sup>2</sup>/g [62]. Bardzo dobre (143 V/V) właściwości adsorpcyjne włókien aktywowanych do ubytku masy ok. 73% wyjaśniono zachowaniem wybitnie mikroporowatej struktury oraz zdolnością do upakowania do gęstości rzędu 0,7 g/cm<sup>3</sup>.

Powyższe rozważania prowadzą do wniosku, że przy otrzymywaniu adsorbentów do magazynowania metanu trzeba wybierać metody aktywacji i surowce, które prowadzą do selektywnego rozwoju struktury mikroporowatej bez tworzenia mezo- i makroporów. Spośród stosowanych w praktyce czynników aktywujących – para wodna i dwutlenek węgla w procesach aktywacji fizycznej oraz chlorek cynku, kwas fosforowy, wodorotlenki metali alkalicznych w procesach aktywacji chemicznej, to właśnie wodorotlenek potasu wyróżnia się najbardziej selektywnym działaniem.

Przy wielu zaletach, takich jak ekstremalnie wysoka objętość porów i powierzchnia właściwa, mikroporowatość i wąski rozrzut wymiarów porów, produkty wyczerpującej

aktywacji wodorotlenkiem potasu charakteryzują się jednak pylistą naturą i bardzo niskim stopniem upakowania (ciężar nasypowy rzędu  $0.27 \text{ g/cm}^3$ ), co stanowi zasadniczy problem w ich zastosowaniu do adsorpcji metanu. Wykazano [59], że zarówno w przypadku wypełnienia zbiornika typowym granulowanym adsorbentem jak i pyłowym produktem aktywacji KOH o silnie rozwiniętej mikroporowatej strukturze, mikropory stanowią zaledwie 16-17 % objętości całkowitej, natomiast 60–70 % zajmują przestrzenie międzyziarnowe oraz mezo- i makropory.

Szczegółowe badania procesu aktywacji wodorotlenkiem potasu antracytu [63] sugerują, że osiągnięcie maksymalnej pojemności adsorpcyjnej metanu (155 V/V) wymaga optymalizacji warunków i stopnia aktywacji tak aby mikroporowaty materiał przy wysokiej powierzchni właściwej charakteryzował się wąskim rozrzutem wymiarów porów i możliwie wysoką gęstością pozorną. Wyznaczone w cytowanej pracy optymalne parametry aktywacji to stosunek wagowy KOH/antracyt 3:1, temperatura  $750^\circ\text{C}$ , czas reakcji 2 godziny (Rys. 2.9).



**Rys. 8.** Wpływ warunków aktywacji antracytu na pojemność adsorpcyjną/desorpcyjną metanu otrzymanych węgli aktywnych [63].

W pracy [64] opracowano metodę prognozowania zdolności adsorpcji metanu na mikroporowatych węglach aktywnych na podstawie analizy dystrybucji wymiarów porów, której skuteczność zweryfikowano eksperymentalnie.

Na podstawie aktualnego stanu badań nad adsorpcyjnym magazynowaniem metanu można sądzić, że rozwiązaniem najbliższym praktycznej realizacji jest zastosowanie pyłowych adsorbentów uformowanych w monolityczne formy o wymiarach dostosowanych do kształtu zbiornika.

Istotny wpływ na pojemność adsorpcyjną monolitu ma rodzaj i ilość lepiszcza, które powinno zapewnić odpowiednią wytrzymałość mechaniczną przy możliwie niewielkiej redukcji porowatości węgla aktywnego w wyniku blokowania porów. Spośród różnego typu substancji (sól sodowa kwasów huminowych, alkohol poliwinylowy, żywica nowolakowa, lepiszcze firmy Waterlink Sutcliffe Carbons, teflon, lepiszcze celulozowe) stosowanych w pracy [65] do formowania monolitów z antracytu aktywowanego KOH, najkorzystniejsze właściwości – (desorpcja metanu 126 V/V) przy zadowalającej gęstości pozornej ( $0.58 \text{ g/cm}^3$ ) i właściwościach mechanicznych uzyskano dla 15% dodatku firmowego lepiszcza Waterlink Sutcliffe Carbons (Tabela 4).

**Tabela 4.** Gęstość i zdolność do adsorpcyjnego magazynowania metanu monolitów otrzymanych z antracytu aktywowanego KOH (3:1, 750°C, 2h) i formowanego przy użyciu różnego typu lepiszczy [65]

Próbka	Gęstość monolitu ( $\text{g/cm}^3$ )	Desorpcja metanu (V/V)
Bez lepiszcza	0,51	145
Sól sodowa kwasów huminowych	0,64	85
Alkohol poliwinylowy	1,00	29
Żywica nowolakowa	0,56	107
Waterlink Sutcliffe Carbons	10%	123
	15%	126
	20%	118
Teflon	0,55	114
Lepiszczce celulozowe	0,40	120

Obiecujące wyniki adsorpcji metanu uzyskano dla kształtek uformowanych bez lepiszcza z mikrokrystalicznej celulozy pod ciśnieniem do 100 MPa a następnie karbonizowanych i aktywowanych CO<sub>2</sub>. Najwyższą pojemność adsorpcyjną metanu (150 V/V) wykazywał monolit charakteryzujący się wybitnie mikroporowatą strukturą o średnim wymiarze porów 1,7 nm, gęstością pozorną 0,56 g/cm<sup>3</sup>, powierzchnią właściwą BET 2340 m<sup>2</sup>/g i objętością porów 1,05 cm<sup>3</sup>/g [66].

Gęstość pozorną (*piece density*) pyłowego wkładu adsorbującego próbowano również zwiększyć, przy zachowaniu zdolności adsorpcji obliczonej na jednostkę masy, w wyniku stosowania kompozytów węgiel aktywny/grafit (75:25% obj.) [67] lub węgiel aktywny/10-30% grafitu rozprężonego [68] oraz zagęszczanie mikroporowatego adsorbenta (A-21) przez rozkład termiczny dietylosilanu [67]. O ile dodatek grafitu ułatwiał jedynie kompaktację, zastosowanie grafitu rozprężonego i impregnacja dietylosilanem powodowały znaczący wzrost pojemności adsorpcyjnej jednostki objętości materiału.

Projektując pracujący cyklicznie system ciśnieniowej adsorpcji/desorpcji gazu naturalnego trzeba uwzględnić obecność w nim wyżej cząsteczkowych węglowodorów [69] oraz zjawiska transportu ciepła i masy występujące w dynamicznych warunkach magazynowania metanu [70]. Optymalny monolityczny adsorbent powinien charakteryzować się dobrym przewodnictwem cieplnym i przepuszczalnością dla gazu. Pomiar w komorze adiabatycznej wykazują, że efekt cieplny towarzyszący adsorpcji i desorpcji metanu w zakresie ciśnień 0,1-3,5 MPa może powodować zmiany temperatury rzędu 70°C, co zmniejsza pojemność adsorpcyjną o 35%. Symulacje molekularne i dane doświadczalne sugerują, że uwzględniając ograniczenia transportowe optymalna szerokość porów przy adsorpcji metanu jest 1,5 nm a przy desorpcji 2,5nm [70]. Poprawa właściwości transportu masy i ciepła wkładu adsorbującego może być ubocznym pozytywnym skutkiem stosowania adsorbentów kompozytowych.

Większość prac dotyczących adsorpcyjnego magazynowania metanu na węglach aktywnych jest ukierunkowana na wykorzystanie tej technologii do zasilania silników pojazdów mechanicznych. Znacznie mniej uwagi poświęcono dotychczas drugiej potencjalnie bardzo ważnej dziedzinie zastosowania tego procesu - w systemie dystrybucji gazu ziemnego. Chodzi o magazynowanie na ogromną skalę okresowego nadmiaru gazu ziemnego związanego z sezonowymi lub dobowymi wahaniami zapotrzebowania ze strony odbiorców. Symulacje wskazują [71], że w tym przypadku można prowadzić adsorpcję przy ciśnieniu nie przekraczającym 1 MPa, stosując typowy stosunkowo tani adsorbent a w tych warunkach proces jest ekonomicznie konkurencyjny w stosunku do sprężania gazu.

### 2.6.2. Magazynowanie wodoru

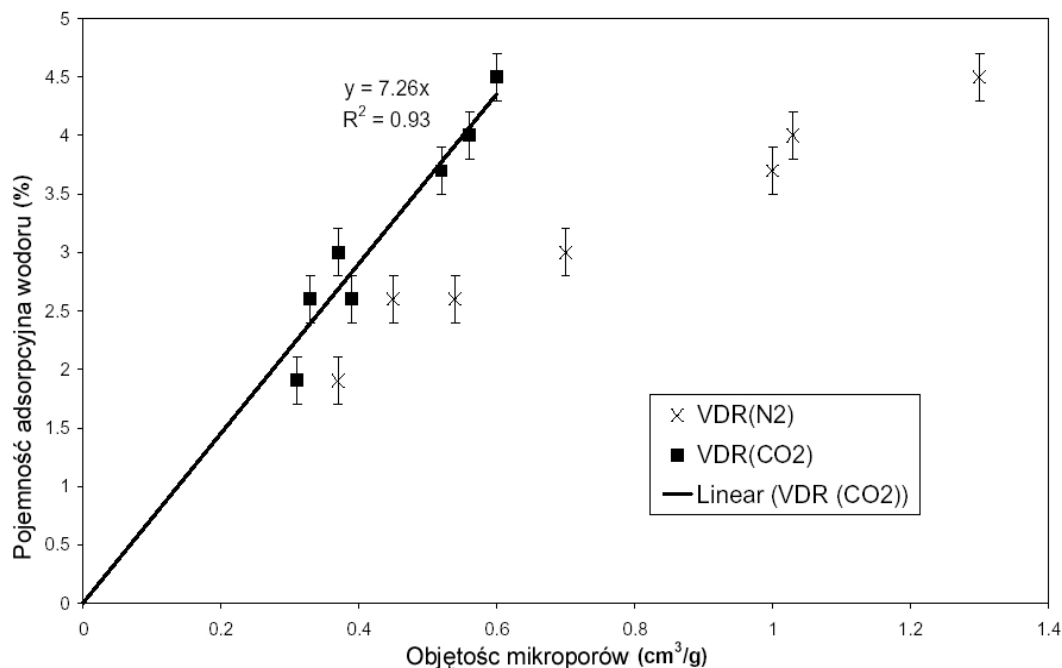
Zagadnienie magazynowania wodoru na materiałach porowatych ma podobne uzasadnienie praktyczne jak magazynowanie metanu. Ten wysokoenergetyczny gaz, spalający się z wydzieleniem tylko wody, jest doskonałym paliwem dla pojazdów samochodowych z napędem hybrydowym, gdzie przetwarzany jest, w ogniwie paliwowym, bezpośrednio na energię elektryczną.

Większość prototypowych, mobilnych systemów zasilania w wodór bazuje na sprężaniu wodoru w pustej butli do bardzo wysokiego ciśnienia. Od kilku lat próbuje się opracować system niskociśnieniowego magazynowania wodoru na materiałach mikroporowatych, na zasadach podobnych jak w przypadku gazu ziemnego.

Stosując obliczenia analogiczne jak dla metanu, szacuje się, że optymalna efektywna szerokość porów dla adsorpcji wodoru jest mniejsza niż dla metanu i wynosi 0,56 nm [72]. Teoretyczna, maksymalna zdolność adsorpcji na modelowej strukturze grafitu wynosi ok. 3,3% wag. przy ciśnieniu atmosferycznym [73,74], a więc 2 razy mniej niż minimalne wymagania dla zasilania mobilnych ogniw paliwowych – 6,5% wag. H<sub>2</sub> i 62 kg H<sub>2</sub> /m<sup>3</sup> [75]. Tak niska wartość optymalnej szerokości porów sprawia, że większość badaczy, zajmująca się tym zagadnieniem, wyeliminowała z obszaru zainteresowania węgle aktywne i bazuje głównie na bardzo specyficznych materiałach porowatych – nanorurkach węglowych [71,72,76], nanowłóknach grafitowych [77] i materiałach syntetyzowanych przy użyciu matryc zeolitowych (*templates*) [78,79]. Bardzo wysoka cena tego typu materiałów oraz wciąż niezadowalająca ich efektywność adsorpcji/desorpcji wodoru sprawia, że węgle aktywne o odpowiedniej strukturze porowatej, wciąż mogą być atrakcyjnymi materiałami do tego typu zastosowań.

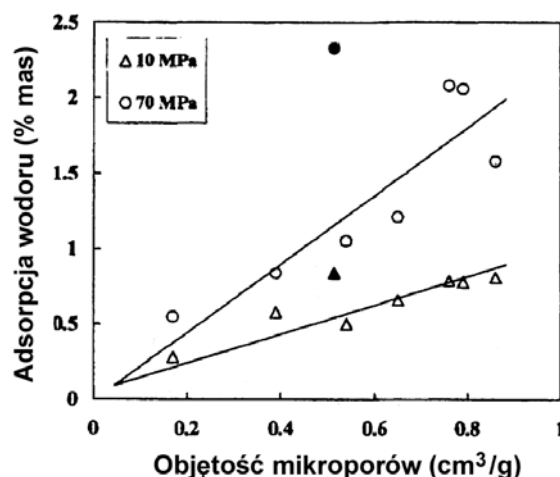
Badaniem przydatności węgla aktywnych do adsorpcyjnego magazynowania wodoru zajmował się Texier-Mandoki i współpracownicy [80]. Stosowano materiały aktywowane zarówno fizycznie jak i chemicznie. Jedną z największych pojemności adsorpcyjnych posiadał handlowy węgiel aktywowany KOH (AX21) o powierzchni S<sub>BET</sub> 2421 m<sup>2</sup>/g. W temperaturze 77K zaadsorbowano 2,4% H<sub>2</sub> przy ciśnieniu 1 bara i 4,5% H<sub>2</sub> przy 10 barach. Ponadto, autorzy wykazali, że pojemność adsorpcyjna wodoru badanych węgli aktywnych jest zależna liniowo od zawartości wąskich mikroporów (V<sub>DR,CO2</sub>) (Rys. 9). Niestety nie były przeprowadzane próby odzyskania tak zaadsorbowanego wodoru.

W badaniach adsorpcji wodoru w temperaturze 298K przy ciśnieniu 10 i 70 MPa na handlowych węglach aktywnych, aktywowanych włóknach węglowych oraz na antracycie



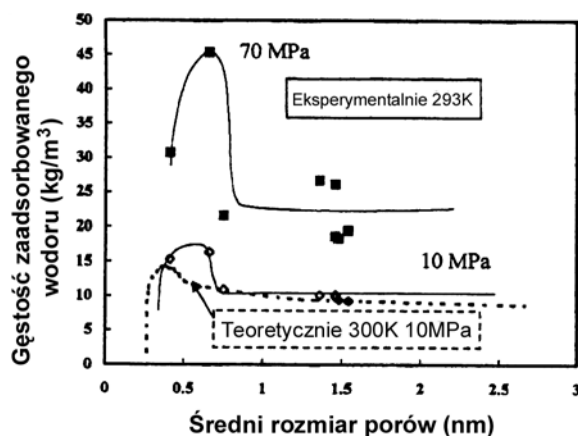
**Rys. 9.** Zależność pojemności adsorpcyjnej wodoru od objętości mikroporów i ultramicroporów dla ciśnienia 10 bar i temperatury 77K [80].

aktywowanym KOH stwierdzono [81] liniową zależność między ilością zgromadzonego wodoru, a objętością mikroporów (Rys. 10). Pochodzenie, rodzaj aktywacji (fizyczna, chemiczna) oraz makrostruktura (pył, włókno) materiału porowatego nie miały istotnego wpływu na pojemność adsorpcyjną.



**Rys. 10.** Zależność zaadsorbowanego wodoru (% mas.) od objętości mikroporów w materiale porowatym w temperaturze 298K, przy ciśnieniu 10 i 70 MPa (punkt dla antracytu aktywowanego KOH wyróżniony przez wypełnienie) [81].

Największą zdolność adsorpcji wodoru wykazywał antracyt aktywowany KOH. Materiał ten jako jedyny posiadał średni wymiar mikroporów 0,66 nm zbliżony do wartości teoretycznej, optymalnej dla adsorpcji wodoru (0,56 nm) i znalazł się znacznie powyżej obszaru trendu liniowego (Rys. 11). Potwierdza to konieczność optymalizacji szerokości porów węgla aktywnego, obok zwiększania objętości mikroporów, w celu jego efektywnego wykorzystania do adsorpcyjnego magazynowania wodoru.



**Rys. 11.** Gęstość fazy zaadsorbowanego wodoru w zależności od szerokości porów węgla aktywnego (---, krzywa teoretyczna) [81].

Od kilku lat intensywnie badana jest elektrosorpcja wodoru, tworzącego się w wyniku elektrolizy wodnego roztworu kwasu lub zasady na porowatych materiałach węglowych [82-88]. Węgiel aktywny w takim układzie stanowi elektrodę ujemną, która polaryzowana jest powyżej napięcia rozkładowego wody. Powstający w tych warunkach wodór *in statu nascendi* zatrzymywany jest w mikroporowatej strukturze elektrody. W takim układzie węgle aktywne wykazują większą zdolność do gromadzenia wodoru niż podczas konwencjonalnej adsorpcji z fazy gazowej [89]. Dokładny mechanizm procesu elektrosorpcji nie jest znany. Szczegółowe badania woltametryczne i kinetyczne (przy różnych temperaturach elektrolitu) sugerują przebieg dwóch równoległych procesów: fizysorpcji molekuł wodoru i chemisorpcji atomów wodoru na wysokoenergetycznych centrach aktywnych w nanoporowatej strukturze materiału węglowego, która jest niedostępna dla molekuł  $H_2$  podczas tradycyjnej adsorpcji z fazy gazowej [82,88,90]. Technika ta jest tym bardziej interesująca, iż w procesie utleniania zakumulowanego wcześniej wodoru (przy odwrotnej polaryzacji elektrod) odzyskujemy energię w postaci prądu elektrycznego, który może być użyty do zasilania hybrydowych pojazdów samochodowych, bez udziału kosztownego ogniwa paliwowego. Do tej pory

maksymalna ilość wodoru zakumulowanego w sposób odwracalny techniką elektrosorpcji na włókninie wiskozowej karbonizowanej i aktywowanej CO<sub>2</sub> ( $S_{\text{BET}}=1500 \text{ m}^2/\text{g}$ ) wynosi 1,8% mas. H<sub>2</sub> w temperaturze 298K i przy ciśnieniu atmosferycznym [82].

Przedstawione rozważania teoretyczne i dane eksperymentalne wskazują, że materiały węglowe aktywowane w łagodnych warunkach wodorotlenkiem potasu mogą znaleźć również zastosowanie w procesach magazynowania wodoru.

### 2.6.3. Kondensatory podwójnej warstwy elektrycznej

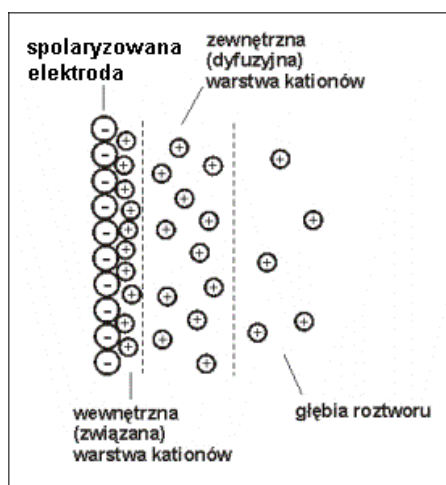
Kondensatory podwójnej warstwy elektrycznej (EDLC – electric double layer capacitor) zaliczane są do kategorii kondensatorów elektrochemicznych czyli superkondensatorów. Ta nowa generacja urządzeń do magazynowania energii zajmuje pośrednie miejsce między bateriami elektrochemicznymi a kondensatorami dielektrycznymi. Superkondensatory mogą magazynować ilości energii 20-200 razy większe niż konwencjonalne kondensatory, pozwalają jednocześnie osiągać gęstości prądowe typowe dla kondensatorów a nieosiągalne dla baterii.

Przewiduje się możliwość zastosowania superkondensatorów m.in. w pojazdach napędzanych silnikiem elektrycznym w postaci hybrydowych układów z akumulatorem [91,92], w impulsowej technice laserowej, jako zasilacza awaryjnego komputerów itp.

Działanie kondensatora podwójnej warstwy elektrycznej polega na wykorzystaniu zjawiska gromadzenia się, na zasadzie adsorpcji jonów elektrolitu, ładunku elektrycznego w podwójnej warstwie, której pierwszy model przedstawił H. Helmholtz [93]. Podczas procesu ładowania na powierzchni elektrody wytwarzany jest film zbudowany z nośników energii określonego znaku, związany głównie siłami elektrostatycznymi (Rys. 12). Wyładowanie wiąże się z destrukcją utworzonego filmu bez przemian chemicznych materiału elektrody. Ponieważ nie ma transferu ładunku przez powierzchnię graniczną elektroda/elektrolit, tego typu kondensatory wytrzymują praktycznie nielimitowaną liczbę cykli pracy. Zaletą kondensatora jest także zdolność do rozładowania i ładowania w krótkim czasie przy dużej mocy prądu, bezpieczny dla środowiska materiał i możliwość stosowania zarówno wodnych jak i organicznych elektrolitów. W pierwszym przypadku, ze względu na niski potencjał rozkładu wody, nominalne napięcie kondensatora nie może przekroczyć 1 V, w drugim można je zwiększyć do 3 V. Ponieważ, zgodnie z prawem Coulomba i teorią pola elektrycznego [94], ilość energii elektrycznej zgromadzona w kondensatorze jest wprost



proporcjonalna do kwadratu panującego na nim potencjału, stosując elektrolit organiczny zamiast wodnego możemy, teoretycznie, zakumulować 9 razy więcej energii.



**Rys. 12.** Budowa podwójnej warstwy elektrycznej (po stronie elektrody ujemnej).

Zjawisko tworzenia się podwójnej warstwy elektrycznej występuje na każdym materiale zanurzone w elektrolicie i spolaryzowanym zewnętrznym potencjałem. W większości tradycyjnych akumulatorów elektrycznych, użyte elektrody posiadają bardzo małą powierzchnię kontaktu z elektrolitem i ilość energii akumulowanej, podczas ładowania w podwójnej warstwie elektrycznej jest znikoma, w porównaniu z energią wymienianą między elektrodą i elektrolitem na zasadzie Faradajowskich reakcji redoks. Sytuacja zmienia się diametralnie, kiedy zastosujemy jako elektrodę materiał przewodzący o dobrze rozwiniętej strukturze porowatej, np. węgiel aktywny. Ilość energii akumulowana na jednostkę masy elektrody jest wtedy na tyle duża, że stwarza to możliwość zastosowania takiego układu w praktyce. Ponadto kondensatory typu EDLC są bardzo tanią technologią ze względu na niską cenę węgla aktywnego stanowiącego materiał elektrody.

W pracach badawczych, jako materiał elektrody kondensatora elektrochemicznego wykorzystuje się, oprócz porowatych materiałów węglowych (kondensatory typu EDLC) [34, 95-103], również amorficzne tlenki metali szlachetnych (ruten, mangan) [104,105] i przewodzące polimery (polianilina, polipirol) [106,107].

W superkondensatorach wykorzystujących tlenki metali szlachetnych i przewodzące polimery, między elektrolitem a elektrodą zachodzą reakcje redoks, które są źródłem wysokiej pseudopojemności i zapewniają dużą szybkość ładowania i rozładowania. Pojemność właściwa tlenkowych superkondensatorów sięga 720-760 F/g [103]. Ich wadą jest

wysoka cena i możliwość stosowania jedynie wodnych elektrolitów. W przypadku przewodzących polimerów dzięki mechanizmowi objętościowego gromadzeniu ładunku uzyskiwane są wysokie pojemności w granicach 300-800 F/g. Problemem jest niska stabilność tych materiałów wynikająca z pęcznienia i skurczu polimeru podczas cyklicznej pracy [98].

Biorąc pod uwagę wszystkie te uwarunkowania kondensatory elektrochemiczne z elektrodami z porowatego materiału węglowego są najbliższe praktycznego zastosowania. Jako kryterium praktycznej realizacji technologii przyjmuje się uzyskiwanie w warunkach cyklicznej pracy pojemności elektrycznej rzędu 60 F/cm<sup>3</sup>, czyli w zależności od gęstości upakowania materiału elektrody 100-200 F/g. Teoretycznie, osiągnięcie założonych wartości nie powinno stanowić problemu. Pojemność właściwa podwójnej warstwy elektrycznej wyznaczona dla powierzchni grafitu wynosi ok. (0,2 F/m<sup>2</sup>) [96]. Stosując odpowiednie metody aktywacji stosunkowo łatwo można otrzymać węgle aktywne o powierzchniach właściwych (BET) przekraczających 2000 m<sup>2</sup>/g, a więc potencjalnej możliwości akumulowania ładunku rzędu 400 F/g. Podawane w literaturze wartości pojemności elektrycznej elektrod wykonanych z węgla aktywnych często nie przekraczają 100 F/g. Przyczyny tak niskiego stopnia wykorzystania potencjału porowatych materiałów węglowych do gromadzenia ładunku w podwójnej warstwie elektrycznej w praktycznym laboratoryjnym kondensatorze mogą tkwić zarówno we właściwościach aktywnego materiału elektrody jak i konstrukcji elektrody.

Teoretyczną pojemność elektryczną jednostki masy węgla aktywnego można wyrazić bardzo prosto jako iloczyn powierzchni właściwej (m<sup>2</sup>/g) oraz właściwej pojemności elektrycznej (F/m<sup>2</sup>) [101]. W praktyce jednak na wielkość ładunku akumulowanego w jednostce masy materiału wpływa tylko ta część powierzchni, która jest dostępna dla stosowanego elektrolitu, czyli elektrochemicznie dostępna, a która może się dość znacznie różnić od powierzchni oznaczonej np. metodą BET. Wielkość elektrochemicznie dostępnej powierzchni jest określona przez strukturę fizyczną układu porów, którą można wyrazić jako rozkład wymiarów porów oraz przez zwilżalność powierzchni. Przypuszcza się, że zwilżalność może się istotnie zmieniać w zależności od charakteru chemicznego powierzchni.

Wpływ rodzaju elektrolitu jest związany głównie z wymiarem solwatowanych jonów. Hydratowane jony, np. K<sup>+</sup> i OH<sup>-</sup> mają zbliżony wymiar do molekuly N<sub>2</sub>. Dlatego w przypadku elektrolitów wodnych, najczęściej 6M KOH i 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, przyjmuje się, że mikropory materiału węglowego w których może zachodzić adsorpcja N<sub>2</sub> (tj. pory szersze od ok. 0,5 nm) są również elektrochemicznie dostępne dla hydratowanych jonów. Jako elektrolit

organiczny stosowany jest często 1,5 M tetrafluoroboran tetraetyloamonowy ( $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ ) w węglanie propylenu lub acetonitrylu. W pierwszym z tych rozpuszczalników solwatowane jony  $\text{BF}_4^-$  i  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$  mają wymiary rzędu, odpowiednio, 2 i 5 nm, a więc powierzchnia mikroporów powinna być dla nich niedostępna [98].

W pracy układu kondensatora zasadniczą rolę będzie odgrywać również szybkość dyfuzji jonów w porach, limitująca uzyskanie w krótkim czasie dużych energii. Stosując spektroskopię impedancyjną wykazano [97], że pory o szerokościach ponad 1,1 nm, reprezentujące 25% powierzchni wewnętrznej, mogą być dostępne w czasie 0,1 sek, podczas gdy pory o szerokościach 0,6 nm w ciągu 5 sek. W celu zapewnienia odpowiedniej szybkości dyfuzji, w praktyce konieczne może okazać się zastosowanie w kondensatorach węgla aktywnych o szerokich porach, nawet kosztem powierzchni właściwej i pojemności elektrycznej. W tym kontekście bardzo istotną rolę odgrywa zwilżalność powierzchni przez elektrolit, która jest związana z obecnością grup funkcyjnych.

Drugim czynnikiem decydującym o pojemności elektrycznej określonej masy (lub objętości) węgla aktywnego jest pojemność właściwa jednostki powierzchni mikro- i mezoporów dostępnych dla elektrolitu. Pojemność ta zależy od fizycznej i chemicznej struktury materiału budującego ścianki porów i dla realnego węgla aktywnego może znacznie odbiegać od zmierzonych dla powierzchni grafitu  $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ .

Wielkość ładunku, który może być akumulowany w podwójnej warstwie elektrycznej w odniesieniu do jednostki powierzchni wiąże się najczęściej z przewodnictwem elektrycznym podłoża. W pracy [101] bardzo istotną rolę przypisano orientacji krystalitów materiału węglowego względem powierzchni porów. Węgiel aktywny jest rozpatrywany jako mieszanina mikrodomen (krystalitów) zbudowanych z warstw grafenowych. Pojemność właściwa podwójnej warstwy elektrycznej ( $\text{F}/\text{cm}^2$ ) jest sumą pojemności zakumulowanych na powierzchni każdej z tych mikrodomen. Korzystne jest ustawienie krystalitów krawędziami w kierunku powierzchni. Tak zorientowana frakcja materiału dobrze przenosi ładunek elektryczny a ponadto łatwiej generowane i bardziej stabilne są na niej grupy funkcyjne. Gęstość ładunku akumulowana w podwójnej warstwie będzie na takiej powierzchni wysoka, w przeciwieństwie do powierzchni płaszczyzn bazowych krystalitów materiału węglowego, które zachowują się jak półprzewodnik i zawierają mało grup funkcyjnych. Autor przyjął, że frakcja powierzchni węgla aktywnego zajmowana przez krawędzie krystalitów, a zatem także pojemność właściwa jednostki powierzchni, jest proporcjonalna do stosunku wysokości do średnicy krystalitów ( $L_c/L_a$ ) wyznaczonego metoda rentgenowską.

Charakter chemiczny powierzchni węgla aktywnego może się zmieniać w szerokich granicach w zależności od występujących grup funkcyjnych. Mogą one pochodzić z materiału wyjściowego jaki i być wprowadzone w wyniku późniejszej obróbki. Wiele uwagi poświęcono zwłaszcza grupom tlenowym, ze względu na powszechność występowania i łatwość wprowadzania. Pozytywne skutki obecności grup tlenowych wiąże się najczęściej z poprawą zwilżalności powierzchni przez elektrolit oraz zwiększeniem pojemności w wyniku faradajowskich reakcji dających efekt pseudopojemności [98]. Nakładanie się tych dwóch efektów dodatkowo utrudnia jednoznaczne określenie roli tlenowych grup funkcyjnych w materiale elektrody kondensatora elektrochemicznego.

Utlenianie węgli aktywnych prowadzone jest najczęściej powietrzem lub tlenem w podwyższonej temperaturze albo kwasem azotowym. W zależności od stosowanego czynnika utleniającego, warunków utleniania (stężenia, temperatury, czasu) i natury utlenianego węgla na powierzchni węgla tworzą się różne ilości kompleksów tlenowych o charakterze kwasowym lub zasadowym [108,109]. Zmiana charakteru chemicznego powierzchni, a często również rozwój porowatości w wyniku utleniania zwiększa zwilżalność i reaktywność i modyfikuje właściwości elektrochemiczne materiału węglowego.

Badania cyklowoltametryczne węgla aktywnego utlenianego tlenem w temperaturze 250°C, połączone z programowaną desorpcją termiczną (TPD) i spektroskopią XPS wykazały [110], że w miarę postępującego utlenienia, w wyniku wprowadzania grup karboksylowych i chinonowych, wzrasta pojemność właściwa kondensatora. Elektrody z węgla utlenionych wykazywały bardzo dobrą stabilność pojemności podczas 100 cykli ładowania/rozładowania.

Znaczne zwiększenie pojemności właściwej obserwowano również w efekcie utleniania węgla aktywnego kwasem azotowym w temperaturze 90°C [111,112]. Poddając węgle utlenione termicznej obróbce w temperaturach 150-900°C wykazano, że termiczna desorpcja najmniej stabilnych grup tlenowych, rozkładających się z wydzieleniem CO<sub>2</sub> (karboksylowe, laktonowe) prowadzi do zwiększenia pojemności elektrycznej. Autorzy sugerują, że również w przypadku utleniania za pomocą HNO<sub>3</sub> za zwiększenie pojemności odpowiedzialne są kompleksy tlenowe desorbujące jako CO, natomiast kompleksy desorbujące jako CO<sub>2</sub> obniżają pojemność ponieważ ułatwiają tworzenie agregatów utrudniających migrację ładunku.

Badania elektrochemiczne węgli aktywnych otrzymanych przez utlenianie HNO<sub>3</sub> i selektywną desorpcję termiczną wprowadzonych grup tlenowych wykazały, że pojemność podwójnej warstwy elektrycznej zależy od charakteru chemicznego powierzchni i pH elektrolitu [113]. Zwrócono również uwagę, że grupy funkcyjne mogą być elektrochemicznie

reaktywne tylko w pewnych zakresach potencjału. Można to wykorzystać przy projektowaniu asymetrycznego układu kondensatora dobierając odpowiednio materiał elektrody dodatniej i ujemnej [101].

Obecność na powierzchni węgla aktywnych grup kwasowych, desorbujących jako CO<sub>2</sub>, wpływa korzystnie na wytrzymałość mechaniczną wykonanych z nich elektrod kondensatora [102]. Najbardziej efektywnym czynnikiem utleniającym był nadtlenek wodoru.

W badaniach elektrochemicznych węgla utlenionych główna uwaga jest zwrócona na zwiększenie pojemności elektrycznej w wyniku utleniania, niewiele jest natomiast publikowanych danych na temat stabilności właściwości w czasie cyklicznej pracy. W przypadku tak modyfikowanych materiałów niektóre powierzchniowe grupy funkcyjne mogą ulegać rozkładowi przy zmianie obciążenia elektrody, co spowoduje spadek pojemności.

W publikowanych niedawno pracach wykazano bardzo korzystny wpływ obecności ugrupowań azotu, wprowadzonych na drodze amoksydacji węgla brunatnego [114] lub pochodzących z surowca polimerowego [115], na pojemność elektryczną węgla aktywnego. Wysokie pojemności ok. 220 F/g w kwasowym elektrolicie, posiadały materiały zawierające już 2-3 % azotu, przy odpowiednio dużej powierzchni właściwej ok. 1400 m<sup>2</sup>/g. Konieczne wydają się dalsze badania w celu potwierdzenia i wyjaśnienia obserwowanych efektów.

Wprowadzenie na powierzchnię tlenowych i azotowych grup funkcyjnych jest jedną z kilku proponowanych metod zwiększenia pojemności właściwej materiałów węglowych przez włączenie szybkich reakcji faradajowskich. Podejmowane są próby tworzenia kompozytów węgiel/przewodzący polimer przez elektropolimeryzację lub chemiczną polimeryzację odpowiedniego monomeru (anilina, pirol) na powierzchni materiału węglowego. Homogeny nanokompozyt otrzymany przez elektrochemiczne osadzanie polipirolu na nanorurkach węglowych wykazywał efekt synergizmu w akumulowaniu ładunku elektrycznego [116-119]. Otwarta sieć mezoporów kompozytu umożliwiała dyfuzję jonów w masie polipirolu co prowadziło do objętościowej akumulacji ładunków.

Alternatywną metodą jest wprowadzenie do porowatego materiału elektrody węglowej elektroaktywnych cząstek tlenków metali przejściowych np. RuO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Pierwsze próby z tlenkiem rutenu osadzonym na sadzy węglowej nie wykazały jednak znaczącego wzrostu pojemności elektrycznej [120].

Wyniki oznaczeń pojemności elektrycznej odnoszone są najczęściej do porowatości zmierzonym na proszkowym węglu aktywnym, z którego następnie jest formowana elektroda stosowana w pomiarach elektrochemicznych. Formowania elektrody obejmuje prasowanie pasty zawierającej zazwyczaj oprócz aktywnego materiału porowatego dodatek poprawiający

przewodnictwo (5-15% sadzy acetylenowej) oraz lepiszcze, najczęściej chlorek poliwinylidenu, PVDC (5-20%). Duże znacznie, przy tej operacji, ma rozmiar cząstek węgla aktywnego oraz ilość i technika dodawania lepiszcza. Bardzo pylisty materiał węglowy wpływa na zmniejszenie przewodności właściwej elektrody, z kolei lepiszcze przyczynia się do blokowania ujść porów redukując w ten sposób powierzchnię wewnętrzną dostępną dla elektrolitu. Z badań własnych wynika, że w zależności od techniki dodawania lepiszcza, ubytek roboczej (dostępnej dla elektrolitu) powierzchni wewnętrznej materiału porowatego wynosi od 5 do 15%. Stopień zablokowania ujść porów można zmniejszyć przez obróbkę cieplną gotowej elektrody [121].

Biorąc pod uwagę zasadę działania kondensatora podwójnej warstwy elektrycznej, należy sądzić, że wielkość powierzchni właściwej węgla aktywnego, jest najważniejszym kryterium oceny jego przydatności jako materiału elektrody kondensatora elektrochemicznego EDLC. Produkty aktywacji KOH, pod warunkiem, że będą się charakteryzować możliwie szerokim zakresem wymiarów porów, powinny być atrakcyjnymi materiałami to tego typu zastosowań.

#### **2.6.4. Adsorpcja zanieczyszczeń organicznych**

Dzięki silnie rozwiniętej strukturze mikroporowatej materiały węglowe aktywowane wodorotlenkiem potasu mogą znaleźć zastosowanie jako adsorbenty chemicznych zanieczyszczeń z wody.

Materiały porowate o powierzchni właściwej  $\sim 3000\text{m}^2/\text{g}$  i dobrze rozwiniętej strukturze porowatej okazały się bardzo skuteczne przy oczyszczaniu wody pitnej. Otowa, Nojima i Miyazaki badali usuwanie z wody  $\text{NaClO}$  i  $\text{CHCl}_3$  [35]. Dwa strumienie wody zawierające odpowiednio 2 ppm  $\text{NaClO}$  i 50 ppb  $\text{CHCl}_3$  przepuścili w temperaturze  $25^\circ\text{C}$  przez dwie kolumny wypełnione węglem aktywnym MAXSORB (powierzchnia  $S_{\text{BET}}$  powyżej  $3000\text{m}^2/\text{g}$ ). Pomiary zostały zakończone gdy stężenie zanieczyszczeń w obu przypadkach wynosiło 25 ppb. Identyczne pomiary przeprowadzili dla węgla aktywowanego parą wodną o powierzchni właściwej  $1530\text{m}^2/\text{g}$ . Badania wykazały, że węgiel aktywowany KOH usuwa zanieczyszczenia 2-3 razy skuteczniej niż węgiel aktywowany fizycznie. Fakt ten wskazuje na to, że wpływ na proces adsorpcji z roztworu ma zarówno wymiar porów materiału węglowego jak i jego powierzchnia właściwa.

Materiały aktywowane wodorotlenkiem potasu są również skutecznym adsorbentem zanieczyszczeń organicznych o średnim rozmiarze cząsteczek występujących w wodzie [122].

Węgłe aktywne otrzymane w wyniku aktywacji KOH (800°C, 4:1, 1-3h) produktów karbonizacji zużytych opon samochodowych, węgla kamiennego i brunatnego oraz koksu naftowego, o dość zróżnicowanym stopniu rozwinięcia struktury porowatej ( $S_{\text{BET}} = 630\text{-}3290 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $V_{\text{T}} = 0,32\text{-}1,91 \text{ cm}^3/\text{g}$ ), charakteryzowały się dobrą oraz bardzo dobrą pojemnością adsorpcyjną względem błękitu metylenowego. Największą ilość barwnika (1100 mg/g) usunięto przy pomocy materiału otrzymanego w wyniku wyczerpującej, 3-godzinnej aktywacji koksu naftowego. Tak wysoka wartość wynikała, zarówno z wysokiej powierzchni właściwej adsorbenta, jak i z dobrze dopasowanej do cząsteczki błękitu metylenowego dystrybucji wymiaru porów. Handlowe węgle aktywne powszechnie stosowane, do usuwania tego typu zanieczyszczeń, posiadają o wiele niższą pojemność adsorpcyjną (Calgon F300 – 240 mg/g).

Wpływem struktury porowatej węgla aktywowanych KOH na pojemność oraz dynamikę adsorpcji zanieczyszczeń organicznych z fazy wodnej, zajmowali się R.L. Tseng i S.K. Tseng [123]. Prowadząc karbonizację a następnie aktywację KOH (780°C, 1h) kolb kukurydzy otrzymano dwie grupy węgla aktywnych. W wyniku łagodnej aktywacji (stosunek KOH/surowiec = 0,5÷2) otrzymano materiały o powierzchni  $S_{\text{BET}}$  od 840 do 1220  $\text{m}^2/\text{g}$  i wybitnie mikroporowatej strukturze (grupa I), a w wyniku intensywnej aktywacji (stosunek KOH/surowiec = 3÷6) - węgle aktywne o powierzchni  $S_{\text{BET}}$  od 1980 do 2600  $\text{m}^2/\text{g}$  i większym udziale mezoporów (grupa II). Jako modelowe adsorbenty stosowano fenol, 4-chlorofenol, 2,4-dichlorofenol, błękit metylenowy i inne barwniki. Dla małocząsteczkowych zanieczyszczeń (fenoli) pojemność adsorpcyjna była proporcjonalna do wielkości powierzchni  $S_{\text{BET}}$  w obu grupach węgla aktywnych. Dla barwników, dzięki lepiej dopasowanej strukturze porowatej, zdecydowanie efektywniejsze okazały się węgle aktywne z grupy II. W tym przypadku pojemności adsorpcyjne były praktycznie niezależne od powierzchni  $S_{\text{BET}}$  adsorbenta. Stwierdzono, że kinetyka adsorpcji fenolu z roztworu wodnego na węglu aktywnym z grupy II jest aż 10-krotnie większa (efektywny współczynnik dyfuzji,  $D_s = 33,2 \text{ m}^2/\text{s} \cdot 10^{12}$ ) niż na typowych adsorbentach otrzymywanych poprzez aktywację fizyczną.

W pracy Hayashi i Yamamoto [124] wykazano, że materiały węglowe aktywowane alkaliom mogą być też z powodzeniem zastosowane do usuwania lotnych związków organicznych (VOC). Aktywowane  $\text{K}_2\text{CO}_3$  odpady pianki poliuretanowej wykazywały 4-krotnie większą zdolność adsorpcji par benzenu i acetonu od komercyjnego (aktywacja fizyczna) węgla aktywnego o podobnej dystrybucji wymiarów porów. Zdolność adsorpcji wzrosła nieproporcjonalnie mocno w stosunku do stopnia rozwinięcia powierzchni.

### 3. Cel pracy

Praca dotyczy otrzymywania zaawansowanych porowatych materiałów węglowych przy zastosowaniu specyficznego czynnika aktywującego – wodorotlenku potasu.

Celem przeprowadzonych badań było:

- poznanie możliwości kształtowania struktury porowatej i właściwości powierzchniowych produktów aktywacji, przy zastosowaniu powszechnie dostępnych surowców – węgla kamiennego i paku węglowego.
- określenie przydatności materiałów aktywowanych wodorotlenkiem potasu dla zastosowań w nowoczesnych systemach magazynowania energii.



## 4. Zakres i metodyka pracy

### 4.1. Zakres badań

W pracy można wyróżnić dwie części.

W części pierwszej przedstawiono wyniki badań nad wpływem natury surowca, temperatury karbonizacji i warunków procesu aktywacji wodorotlenkiem potasu na strukturę porowatą, właściwości powierzchniowe i rozkład wymiarów ziaren węgla aktywnych. Podstawowymi surowcami stosowanymi w procesach aktywacji były produkty karbonizacji w różnych temperaturach węgla kamiennego i paku węglowego. W ograniczonym zakresie wykorzystywano antracyt, handlowy węgiel aktywny oraz półkoks z poliakrylonitrylu (PAN) i mieszanek pak-PAN.

Na przykładzie półkoku z węgla i mezofazy węglowej określono wpływ stosunku KOH/prekursor, temperatury i czasu aktywacji na parametry struktury porowatej, wyznaczone na podstawie izoterm adsorpcji/desorpcji N<sub>2</sub> w 77K. W badaniach charakteru chemicznego powierzchni węgla aktywnych stosowano analizę elementarną, miareczkowanie kwasowo-zasadowe i oznaczanie pH w punkcie równowagowym (pH<sub>PZC</sub>). Zbadano wpływ obróbki termicznej w atmosferze obojętnej i redukcyjnej na charakter chemiczny powierzchni i strukturę układu porów. Stopień i sposób dezintegracji ziaren surowców w procesie aktywacji określono przy pomocy analizy sitowej i mikroskopii skaningowej.

Druga część pracy obejmuje badania nad wykorzystaniem otrzymanych węgla aktywnych jako materiału elektrody kondensatora elektrochemicznego oraz w procesach elektrosorpcji wodoru i wysokociśnieniowej adsorpcji metanu. Do oceny właściwości elektrochemicznych węgla aktywnych stosowano badania galwanostaticzne, potencjodynamiczne i spektroskopię impedancyjną. Pojemność magazynową metanu przy ciśnieniu do 5 MPa oznaczono na kształtkach uformowanych z wybranych pyłowych węgla aktywnych z dodatkiem lepiszcza polimerowego. Charakterystyka monolitów obejmowała, oprócz badań struktury mikroporowatej metodą adsorpcji N<sub>2</sub> w 77K, analizę porozymetryczną, pozwalającą określić wielkość przestrzeni międzyziarnowych.

### 4.2. Surowce organiczne

Podstawowymi surowcami organicznymi stosowanymi w badaniach były:

- Węgiel kamienny, gazowy typ 33 z kopalni Szczygłowiec

- Pak węglowy o temperaturze mięknięcia 99,6°C (Mettler) otrzymany w skali laboratoryjnej w procesie destylacji próżniowej smoły z koksowni Makoszowy oczyszczonej metodą wirowania [125]

Wyniki analizy technicznej i elementarnej węgla i paku podano w Tabeli 5.

**Tabela 5.** Charakterystyka surowców wyjściowych

Surowiec	Analiza techniczna % mas.			Analiza elementarna % mas.				
	W <sup>a</sup>	A <sup>d</sup>	V <sup>daf</sup>	C <sup>daf</sup>	H <sup>daf</sup>	N <sup>daf</sup>	S <sup>daf</sup>	O <sup>diff</sup>
Węgiel kamienny „Śzczygłowiec” (C)	1,7	3,1	31,9	86,0	5,1	1,6	0,4	6,9
Pak węglowy „Makoszowy” (P)	~0	~0	47,0 <sup>1</sup>	92,5	4,8	0,9	0,3	1,5

<sup>1</sup> liczba koksowania

Węgiel gazowy t.33 jest reprezentantem makromolekularnych surowców organicznych. W wyniku jego karbonizacji otrzymuje się spieczony i wytrzymały mechanicznie koks o izotropowej teksturze optycznej, wskazującej na przypadkową orientację pakietów warstw grafenowych.

Pak ze smoły oczyszczonej jest typowym prekursorem grafityzujących materiałów węglowych. Występowanie rozwiniętej anizotropii optycznej w produktach karbonizacji świadczy o uporządkowanej strukturze i zorientowanemu ułożeniu pakietów warstw grafenowych.

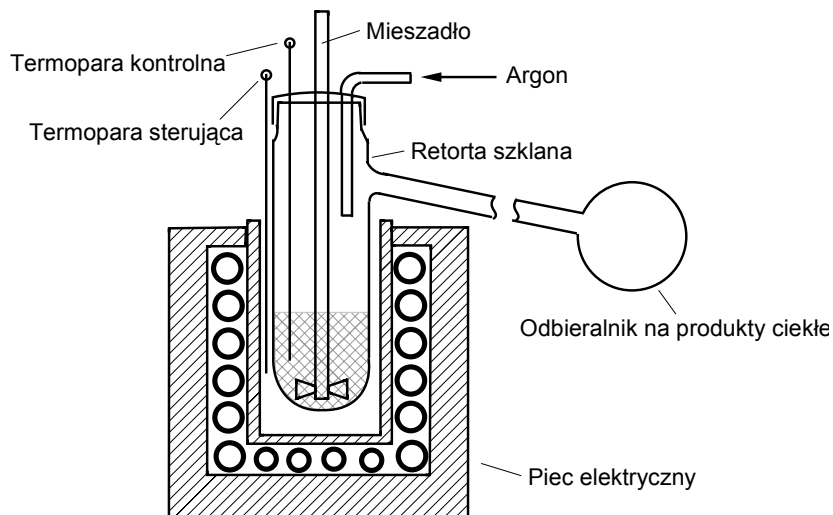
### 4.3. Prace preparatywne

#### 4.3.1. Karbonizacja surowców organicznych

Proces otrzymywania materiałów węglowych o różnym stopniu karbonizacji obejmował pirolizę surowców organicznych w temperaturze 520°C oraz obróbkę termiczną otrzymanych półkoksów w zakresie temperatur 600-1000°C.

Pirolizę węgla lub paku prowadzono w pionowej retorcie szklanej (Rys. 13), w której wsad o masie 50-60 g ogrzewano z szybkością 5°C/min do 520°C i wygrzewano przez 2h.

W tej samej aparaturze, wyposażonej dodatkowo w mieszadło mechaniczne, otrzymano mezofazę węglową. Temperatura karbonizacji wynosiła 470°C i była utrzymywana przez 5 godzin, a zawartość retorty była intensywnie mieszana.



Rys. 13. Schemat budowy reaktora do preparatyki półkoksów i mezofazy.

Dalszą obróbkę termiczną półkoksów z węgla kamiennego i paku węglowego o uziarnieniu 0-1,8 mm przeprowadzono w poziomym piecu elektrycznym w łódce kwarcowej, umieszczonej w reaktorze w postaci rury kwarcowej o średnicy wewnętrznej 36 mm, w przepływie argonu 30 dm<sup>3</sup>/godz. Temperaturę końcową utrzymywano przez 2 godziny, a szybkość nagrzewania pieca wynosiła 10°C/min.

#### 4.3.2. Procesy aktywacji wodorotlenkiem potasu

Większość procesów preparatyki węgla aktywnych przeprowadzono w kwarcowym reaktorze rurowym o średnicy 36 mm. Mieszaninę reakcyjną o masie ok. 30 g, składającą się ze sproszkowanego KOH i surowca organicznego o uziarnieniu 0,1-0,63 mm lub 0,1-1,2 mm w stosunku masowym od 2:1 do 5:1 umieszczano w łódce niklowej. Ogrzewanie prowadzono do temperatury końcowej w zakresie 600-900°C z szybkością 10°C/min. Czas wygrzewania wynosił od 0,5 do 5h. Aktywacja przebiegała w atmosferze argonu przepływającego przez reaktor z szybkością 30 dm<sup>3</sup>/h co odpowiadało liniowej szybkości przepływu ok. 50 cm/min. Po zakończeniu wygrzewania, rurę kwarcową wysuwano z pieca i studzono silnym strumieniem powietrza do temperatury pokojowej.

Otrzymany spiek węgla aktywnego z produktami rozkładu wodorotlenku potasowego wymywano z łódki niklowej strumieniem wody destylowanej. Po odsączeniu nadmiaru alkalicznego roztworu zawiesinę węgla aktywnego zalewano 5% HCl i wstawiano do łaźni ultradźwiękowej o temperaturze 50°C na ok. 15 minut, a następnie sączono pod próżnią na lejku Büchnera. Pozostały na sączku materiał węglowy przemywano gorącą wodą destylowaną do momentu aż przesącz nie wykazywał obecności jonów chlorkowych. Węgiel aktywny suszono w powietrzu w temperaturze 110°C do stałej masy, po czym przechowywano go w eksykatorze.

Wykonano również testy aktywacji w tym samym reaktorze lecz w mniejszej skali (5-7g mieszaniny reakcyjnej) oraz w pionowej retorcie, w której mieszaninę reakcyjną umieszczano w niklowej gilzie. Stwierdzono, że typ reaktora i skala procesu mają zauważalny wpływ na efekt aktywacji.

#### **4.3.3. Obróbka termiczna węgla aktywnych**

Procesy obróbki termicznej węgla aktywnych przeprowadzono w piecu rurowym w atmosferze obojętnej (argon) i redukcyjnej (wodór). W atmosferze obojętnej, ok. 6 g próbki ogrzewano w łódce kwarcowej z szybkością 10°C/min do temperatury końcowej 700°C lub 950°C utrzymywanej przez 2h. Wygrzewanie w atmosferze wodoru przeprowadzono w temperaturze 700, 950 i 1100°C przez 3h. Próbki po obróbce termicznej przechowywano w eksykatorze z P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

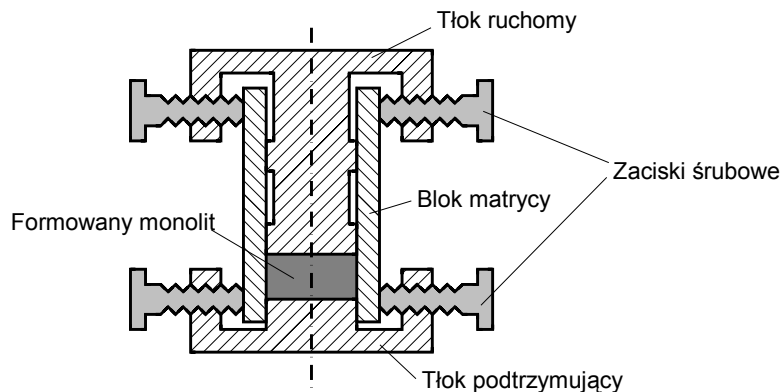
#### **4.3.4. Formowanie monolitów z pyłowych węgla aktywnych**

Do formowania monolitów zaprojektowano i wykonano matryce ze stali kwasoodpornej o średnicy 18 mm. Pyłowe produkty aktywacji mieszano z lepiszczem polimerowym dodawanym w ilości 5-10% masowych w postaci suchej lub roztworu w odpowiednim rozpuszczalniku, w celu jego lepszego rozprowadzenia między ziarnami węgla aktywnego. Testowano następujące substancje wiążące:

- Alkohol poliwinylowy (PVA) z dodatkiem wody,
- Fluorek poliwinylidenu (PVDF) z dodatkiem acetonu,
- Fluorek poliwinylidenu (PVDF) – pył,
- Żywica nowolakowa (nowolak) z dodatkiem wody lub metanolu,
- Żywica nowolakowa z utwardzaczem, urotropiną (nowolak 7) z dodatkiem acetonu,

- Metyloceluloza (MC) w dodatkiem wody.

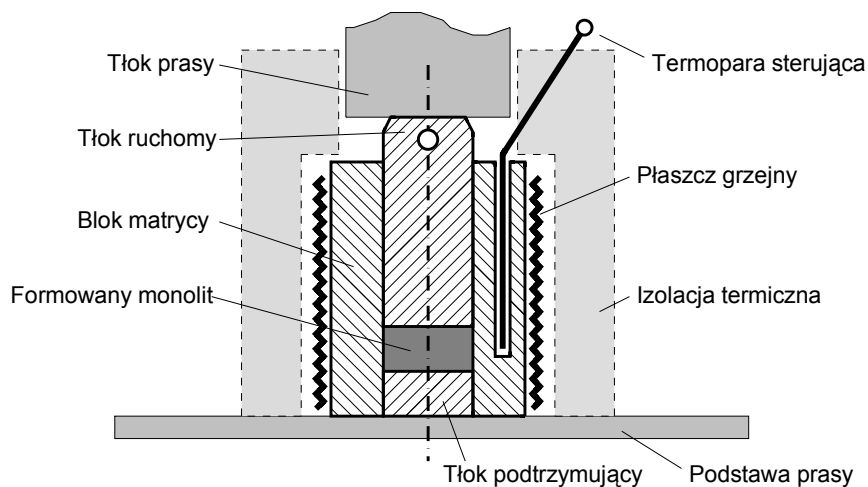
Wstępne próby otrzymywania monolitycznych adsorbentów wykonano w matrycy zaopatrzonej w zaciski śrubowe zapobiegającej rozsuwaniu się jej tłoków po usunięciu nacisku prasy (Rys. 14).



Rys. 14. Schemat budowy matrycy z zaciskami śrubowymi.

Formowanie pastylek o średnicy 18 mm i wysokości ok. 10 mm z pasty węgiel aktywny-lepiszcze prowadzono w temperaturze otoczenia przy maksymalnym nacisku 2 ton (ok. 115 MPa). Po prasowaniu pastylki suszono ostrożnie w matrycy lub wyjęte, a następnie karbonizowano.

W dalszym etapie badań zmodyfikowano budowę matrycy (Rys. 15) w sposób umożliwiający ogrzewanie pastylki w czasie prasowania z kontrolowaną szybkością 2-3°C/min i temperaturą końcową w zakresie 100-250°C.



Rys. 15. Schemat budowy matrycy bez zacisków śrubowych.

Prasowanie pasty węgiel aktywny-lepiszcze prowadzono przy maksymalnym nacisku 10 ton (ok. 580 MPa), utrzymując próbkę w maksymalnej temperaturze przez 20-40 minut. W tych warunkach usunięcie większości rozpuszczalnika i usieciowanie lepiszcza zachodziło podczas prasowania. Uformowaną kształtkę, po usunięciu z matrycy, suszono w powietrzu w temperaturze 120-200°C przez 2 godziny. Końcową obróbkę termiczną monolitu prowadzono w temperaturze 300-400°C w atmosferze argonu, przy szybkości ogrzewania 5°C/min, utrzymując temperaturę końcową przez 1 godzinę. Ten etap obróbki termicznej miał na celu poprawę właściwości mechanicznych monolitów i odblokowanie części porów węgla aktywnego w wyniku rozkładu termicznego usieciowanego lepiszcza.

Gotowy do badań monolit stanowił zwartą bryłę (bez widocznych rozwarstwień) o średnicy ok. 18,4 mm i wysokości 7-9 mm.

#### **4.4. Badania fizykochemiczne produktów karbonizacji i aktywacji**

##### **4.4.1. Analiza techniczna i elementarna**

Analizę techniczną produktów karbonizacji i aktywacji wykonano według odpowiednich Polskich Norm:

- zawartość wilgoci, wg PN-83/C-04523
- zawartość popiołu, wg PN-77/C-97065
- zawartość części lotnych, wg PN-G-04516

Oznaczenie składu elementarnego, tj. oznaczenie zawartości węgla, wodoru, azotu i siarki wykonano za pomocą analizatora składu elementarnego CHNS VarioEL. Analizy wykonywano na próbkach w stanie suchym, rozdrobnionych do ziarna poniżej 0,2 mm, a wyniki analizy przeliczano na stan suchy i bezpopiołowy (*daf*) na podstawie danych z analizy technicznej. Zawartość tlenu obliczano z różnicy mas pozostałych pierwiastków.

##### **4.4.2. Badania sorpcyjne**

Podstawowe parametry struktury porowatej określono przez pomiar sorpcji azotu w 77K na automatycznym analizatorze powierzchni NOVA2200 firmy Quantachrome. Z izotermy adsorpcji/desorpcji wyznaczono następujące parametry charakteryzujące strukturę porowatą w obszarze mikro- i mezoporów:

- $S_{BET}$  – powierzchnia porów obliczona z równania BET do ciśnienia cząstkowego  $p/p_0 \approx 0,2$ ,
- $V_T$  – objętość całkowita porów, obliczona na podstawie maksymalnej adsorpcji par azotu przy  $p/p_0 = 0,96$ ,
- $V_{DR,N_2}$  – objętość mikroporów obliczona z równania Dubinina-Radushkevicha [126] do  $p/p_0 \approx 0,015$ ,
- $L_{0,N_2}$  – maksimum w dystrybucji wymiarów mikroporów wg Stoeckliego [127],
- Dystrybucja wymiarów mezoporów obliczona z równania Kelvina z poprawką Halsey'a [128],
- Dystrybucja wymiarów porów w zakresie mikroporów i małych mezoporów obliczona metodą DFT (*Density Function Theory*) przy użyciu programu komputerowego obsługującego aparat.

Dla części próbek wykonano pomiary adsorpcji  $CO_2$  w 273K, na tym samym aparacie. Z izotermy wyznaczono parametry charakteryzujące strukturę porowatą w zakresie wąskich mikroporów:

- $V_{DR,CO_2}$  – objętość mikro- i ultramikroporów obliczona z równania Dubinina-Radushkevicha [126],
- $L_{0,CO_2}$  – maksimum w dystrybucji wymiarów mikro- i ultramikroporów wg Stoeckliego [128],
- Dystrybucja wymiarów mikroporów obliczona metodą DFT (program komputerowy).

Przed właściwymi pomiarami izoterm adsorpcji, próbki odgazowywano w próżni w 300°C przez całą noc (w przypadku adsorpcji  $N_2$ ) lub przez 3-4 godziny (adsorpcja  $CO_2$ ).

W interpretacji wyników przyjęto, że izoterma adsorpcji  $N_2$  w 77K dostarcza informacji o strukturze mikroporów o szerokościach powyżej 0,7 nm oraz o mezoporach, natomiast izoterma adsorpcji  $CO_2$  w 273K pozwala oszacować porowatość w zakresie 0,4-0,8 nm.

#### 4.4.3. Badania porozymetryczne

Porozymetrię rtęciową zastosowano do badania makro- i mezoporów w monolitach. Pomiary wykonano przy użyciu aparatu PASCAL 440 produkcji CE Instruments w zakresie ciśnień od atmosferycznego do 400 MPa, co pozwoliło na pomiar objętości i rozkładu wymiarów porów w zakresie promieni od ok. 7000 nm do 1,8 nm, tzn. od makroporów (promień porów 7000 – 25 nm) do mezoporów bardzo małych wymiarów (promień porów 25 – 1,8 nm). Na podstawie pomiaru objętości rtęci penetrującej w pory przy określonym

ciśnieniu równowagowym, wyznaczono rozkład objętości porów w funkcji ich promieni korzystając z prawa Washburna [57] wiążącego wielkość porów z ciśnieniem:

$$r = \frac{2\gamma \cos \Theta}{\Delta p} \quad (\text{R } 5)$$

gdzie:

r - promień porów

$\Delta p$  - ciśnienie potrzebne do penetracji rtęci w pory

$\gamma$  - napięcie powierzchniowe rtęci

$\theta$  - kąt zwilżania

Przyjmując napięcie powierzchniowe  $\gamma = 480 \text{ nN/m}$ , kąt zwilżania  $\theta = 141,3^\circ$  oraz cylindryczny kształt porów zależność powyższa przyjmuje postać:

$$r = \frac{7500}{\Delta p} \quad (\text{R } 6)$$

gdzie:

r - promień porów [nm]

$\Delta p$  – ciśnienie bezwzględne [ $\text{kg/cm}^2$ ]

Dla określenia poprawki na ściśliwość rtęci przeprowadzono cechowanie dylatometrów wykonując analizę bez próbki (ślepa).

Oprócz rozkładu wymiarów porów na podstawie analizy porozymetrycznej wyznaczono dla monolitów gęstość w rtęci przy ciśnieniu 0,1 MPa i 400 MPa. Przy ciśnieniu 0,1 MPa rtęć nie penetruje do wnętrza monolitu uformowanego w wyniku prasowania pod ciśnieniem, a jedynie go obmywa, czyli zmierzona wartość  $d_K$  jest gęstością uformowanej kształtki i charakteryzuje osiągnięty stopień upakowania pyłowego węgla aktywnego (*packing density*). Pod ciśnieniem 400 MPa rtęć może penetrować przestrzenie międzyziarnowe i pory szersze niż 3,6 nm w monolicie, zatem zmierzona wartość  $d_P$  jest gęstością pozorną (*apparent density*) pyłowego węgla aktywnego tj. materiału węglowego (sieć atomów węgla) z mikroporami, a ściśle porami o szerokości mniejszej niż 3,5 nm.



Za autorami pracy [57] w kształtce uformowanego adsorbenta o objętości  $V$  i gęstości upakowania  $d_K$  wyróżniano cząstkowe objętości zajmowane przez sieć atomów węgla  $V_C$ , mikropory (<3,5 nm)  $V_\mu$  oraz mezo-/makropory i przestrzenie międzyziarnowe  $V_{M+Z}$ :

$$V = \frac{1}{d_K} = V_C + V_\mu + V_{M+Z} \quad (\text{R } 7)$$

Przyjmując gęstość pozbawionego porów (rzeczywistą) materiału węglowego 2,2 g/cm<sup>3</sup> oraz znając gęstości zmierzone w rtęci przy ciśnieniu 0,1 MPa ( $d_K$ ) i 400 MPa ( $d_P$ ) wyznaczono udziały frakcji atomów węgla  $F_C$ , mikroporów  $F_\mu$  oraz mezo-/makroporów i przestrzeni międzyziarnowych  $F_{M+Z}$  w jednostce objętości monolitu [21]:

$$F_C = \frac{d_K}{2,2} \quad (\text{R } 8)$$

$$F_\mu = d_K \left( \frac{1}{d_P} - \frac{1}{2,2} \right) \quad (\text{R } 9)$$

$$F_{M+Z} = d_K \left( \frac{1}{d_K} - \frac{1}{d_P} \right) \quad (\text{R } 10)$$

#### 4.4.4. Spektroskopia Ramana

Badania struktury szkieletu węglowego produktów aktywacji wykonano przy pomocy spektroskopii ramanowskiej na aparacie Jobin-Yvon T64000 z detektorem CCD chłodzonym ciekłym azotem z filtrem Notcha. Widmo było analizowane przy użyciu lasera argonowego ( $\lambda=514.5$  nm) o mocy wyjściowej 25mW (ok. 1 mW na próbce). Analizowany obszar próbki stanowił kilka  $\mu\text{m}^3$ . Czas akwizycji wynosił 2x60s. Analizowano widmo uzyskane w zakresie przesunięcia ramanowskiego od 800 do 2000  $\text{cm}^{-1}$  i uśrednione z kilku badanych mikroobszarów materiału. Po dekonwolucji pasm przy użyciu funkcji Gaussa i Lorentza otrzymano cztery podstawowe sygnały, które są przypisywane w węglach aktywnych [129,130] następującym typom struktur:

- Pasma G1 przy ok. 1600  $\text{cm}^{-1}$  – słabo zdefektowana struktura turbostratyczna,
- Pasma D1 przy ok. 1350  $\text{cm}^{-1}$  – naroża pakietów warstw struktury turbostratycznej,

- Pasma G2 przy 1540-1560  $\text{cm}^{-1}$  – klastery zbudowane z atomów węgla o hybrydyzacji  $sp^2$ ,
- Pasma D2 przy 1150-1250  $\text{cm}^{-1}$  – naroża klastrów.

W literaturze nie interpretuje się bezwzględnych intensywności indywidualnych sygnałów lecz ich wzajemne stosunki intensywności. Przyjmuje się [129], że:

- I(D1/G1) – charakteryzuje wielkość pakietów warstw w strukturze turbostratycznej,
- I(D2/G2) – charakteryzuje udział węgla amorficznego między klastrami,
- I(G2/G1) – charakteryzuje stosunek fazy nieuporządkowanej (klastery) do uporządkowanej (krystalicy).

#### 4.4.5. Badanie właściwości kwasowo-zasadowych

W badaniach właściwości kwasowo-zasadowych powierzchni węgla aktywnych stosowano metodę selektywnego zobojętniania Boehma [53,54] oraz oznaczanie równowagowego pH wyciągu wodnego, czyli  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ .

W metodzie Boehma tlenowe grupy funkcyjne o charakterze kwasowym zobojętnia się zasadami przyjmując, że:

- $\text{NaHCO}_3$  zobojętnia grupy karboksylowe (najsilniejsze),
- $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zobojętnia grupy karboksylowe i laktonowe,
- $\text{NaOH}$  zobojętnia grupy karboksylowe, laktonowe i fenolowe,
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  zobojętnia grupy karboksylowe, laktonowe, fenolowe i karbonylowe.

Ze względu na bardzo słaby charakter kwasowy grup karbonylowych w pracy nie oznaczano ich zawartości, a grupy tlenowe oznaczane przez neutralizację  $\text{NaOH}$  przyjęto jako całkowitą kwasowość powierzchni.

Centra o charakterze zasadowym zobojętnia się kwasem solnym.

W celu oznaczenia całkowitej zawartości grup kwasowych i zasadowych naważano ok. 0,5 g węgla aktywnego, zalewano 50 ml odpowiedniego roztworu neutralizującego o stężeniu 0,05M i wytrząsano przez 48 godzin. Po odsączeniu zawiesiny węgla, ilość związanego czynnika neutralizującego oznaczano metodą miareczkowania – odpowiednio roztworem  $\text{NaOH}$  i  $\text{HCl}$  o stężeniu 0,05M wobec czerwieni metylowej.

Przy badaniu zawartość grup karboksylowych oraz sumy grup karboksylowych i laktonowych, pobierano po ok. 0,5 g badanego węgla i zalewano 50 ml roztworu neutralizującego, odpowiednio, 0,05M  $\text{NaHCO}_3$  i 0,05N  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Po 48 godzinnym wytrząsaniu pobierano po 15 ml każdego z roztworów, dodawano do nich 20 ml 0,05M  $\text{HCl}$ ,

a następnie gotowano przez 3 minuty w celu usunięcia CO<sub>2</sub>. Po ostudzeniu, nadmiar HCl odmiareczkowany 0,05M roztworem NaOH wobec czerwieni metylowej.

Zawartość powierzchniowych grup tlenowych o charakterze kwasowym czyli grup karboksylowych, laktonowych i fenolowych wyrażono w ilości równoważników związanej odpowiedniej zasady, natomiast zawartość centrów o charakterze zasadowym wyrażono w ilości równoważników związanego HCl.

W celu oznaczenia pH<sub>PZC</sub>, czyli równowagowego pH wodnej zawiesiny węgla aktywnego, ok. 0,5 g węgla aktywnego zalewano 10 ml świeżo wygotowanej i ostudzonej wody destylowanej. Zawiesinę zamkniętą w pojemniku z tworzywa sztucznego wytrząsano 48 godzin, a następnie mierzono pH zawiesiny, które przyjęto jako pH<sub>PZC</sub>.

#### **4.4.6. Analiza wymiarów i morfologii ziaren**

##### **Dystrybucja rozmiarów cząstek**

Oznaczenie udziału poszczególnych frakcji ziarnowych w produktach karbonizacji (<0,18; 0,18-0,25; 0,25-0,355; 0,355-0,5 i >0,5 mm) i aktywacji (<0,063; 0,063-0,09; 0,09-0,125; 0,125-0,18 i >0,18 mm) wykonano przy użyciu analizy sitowej z ilości 0,5-1,5 g próbki, a dokładną dystrybucję rozmiarów ziaren (od 2 μm do 1,2 mm) wybranych materiałów uzyskano na analizatorze wymiarów cząstek Mastersizer 2000 firmy Malvern Instruments Ltd.

##### **Mikroskopia skaningowa**

Morfologię powierzchni oraz kształt i rozmiar pojedynczych ziaren materiału zbadano wykorzystując skaningową mikroskopię elektronową (SEM) na aparacie JSM 5800LV firmy Jeol. Napięcie przyspieszające elektronów wynosiło 20 KeV. Obserwacje prowadzono przy powiększeniach od 50 do 500 razy stosując metodę kontrastu międzyfazowego (analiza elektronów rozproszonych).

#### **4.4.7. Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM)**

Dla wybranych węgli aktywnych wykonano badania przy użyciu wysokorozdzielczej mikroskopii elektronów przechodzących (TEM) na aparacie Philips CM20 o zdolności rozdzielczej 0,24 nm, w paśmie 002 LF. Próbki do analizy poddawano dyspersji w metanolu

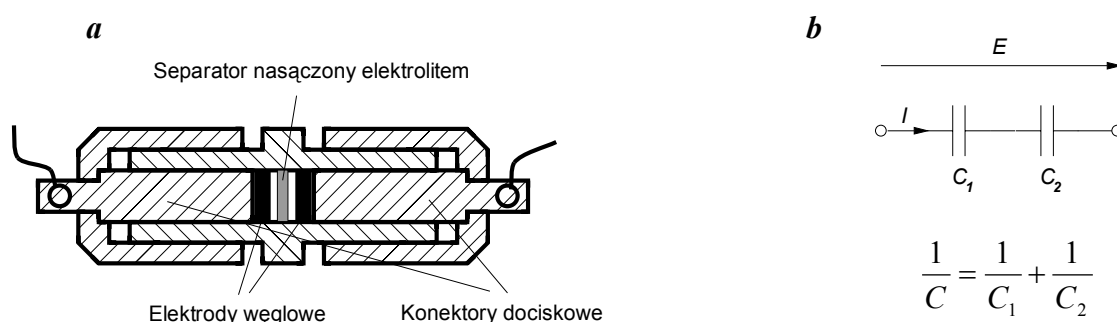
w płuczce ultradźwiękowej, a następnie nanoszono na błonki węglowe i suszono. Obserwacje prowadzono przy powiększeniach od 44 000 do 1 520 000 razy.

## 4.5. Badania elektrochemiczne

### 4.5.1. Kondensator elektrochemiczny

Elektrochemiczne właściwości badanych węgli aktywnych określono za pomocą pomiarów pojemności ładowania podwójnej warstwy elektrycznej tworzącej się na pograniczu faz elektroda/elektrolit.

Elektrody przygotowano w postaci tabletek o przekroju poprzecznym ok. 1 cm<sup>2</sup>. W skład tabletki wchodziły: materiał węglowy - 85% mas, sadza acetylenowa (poprawa przewodnictwa) - 5%, fluorek poliwinylidenu (substancja wiążąca) - 10%. Dobrze wymieszane składniki prasowano pod naciskiem 5 ton. Dwie tabletki o porównywalnej masie (w zakresie 5-20 mg) przedzielano separatorem, umieszczano w polipropylenowym naczyniu elektrochemicznym typu Swagelok (Rys. 16a) i nasączano elektrolitem - 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lub 6M KOH (środowisko wodne) lub 1M tetrafluoroboran tetraetyloaminy (TEABF<sub>4</sub>) w acetonitrylu (środowisko organiczne).



**Rys. 16.** Schemat budowy dwuelektrodowej celi pomiarowej typu Swagelok (a) i odpowiadający jej schemat elektryczny (b).

Tak skonstruowana cela pomiarowa, pod względem elektrycznym stanowiła dwa kondensatory połączone szeregowo (Rys. 16b), gdzie pojemność zmierzona na zaciskach celi wynosiła  $C$ , a rzeczywista pojemność podwójnej warstwy elektrycznej, tworzącej się w pojedynczej elektrodzie -  $2C$  (zakładając, że  $C_1 \approx C_2$ ).

Badania przeprowadzono na aparatach VMP firmy BIOLOGIC-Francja oraz ARBIN BT2000-USA, stosując następujące metody:

- Badania potencjodynamiczne – kondensator ładowano i rozładowywano cyklicznie przy kontrolowanym potencjale zmieniającym się z szybkością w zakresie od 2 do 50 mV/s. Odpowiedzią układu było natężenie prądu płynącego przez obwód. Dwie rejestrowane wartości – rzeczywisty potencjał kondensatora i chwilowy prąd ładowania/rozładowania, naniesione na wykres XY, tworzyły tzw. krzywą voltamperometryczną.
- Badania galwanostatyczne – kondensator ładowano i rozładowywano cyklicznie prądem o stałym natężeniu, rejestrując zmiany napięcia panującego na jego zaciskach pomiarowych. Przyjęto gęstość prądową - 100 mA na 1 g węgla aktywnego w pojedynczej elektrodzie (85% masy elektrody).
- Spektroskopia impedancyjna – kondensator ładowano i rozładowywano napięciem zmiennym o częstotliwości od 100 kHz do 1 mHz, rejestrując zmieniającą się reaktancję i rezystancję rzeczywistą układu. Dane te pozwoliły na wyliczenie rezystancji właściwej elektrody.

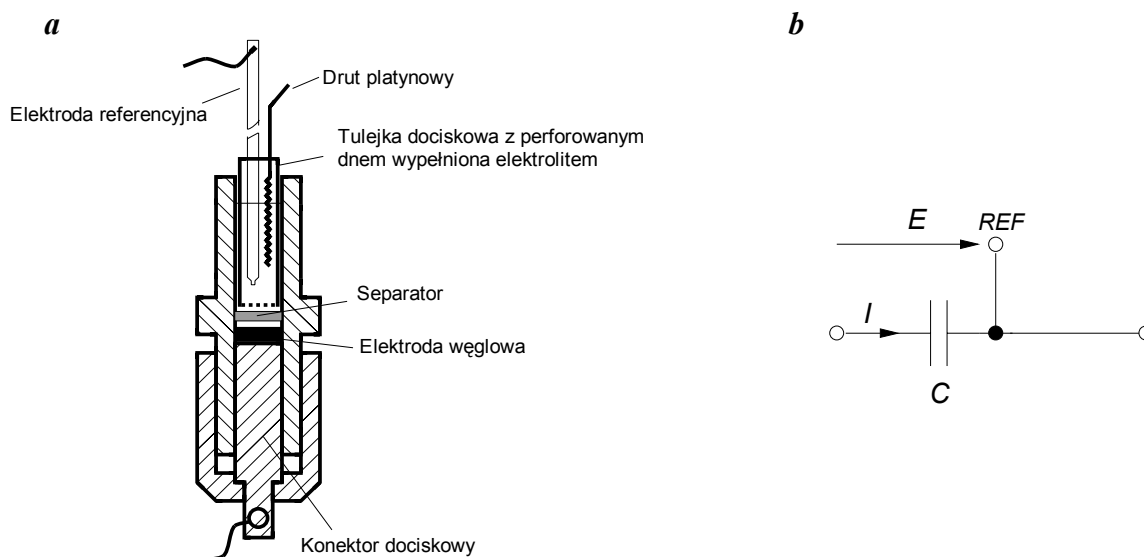
W opisanych badaniach, potencjał na zaciskach dwuelektrodowej celi pomiarowej (kondensatora elektrochemicznego) mieścił się w granicach od 0V do 0,6V dla elektrolitów wodnych lub od 0V do 2V dla elektrolitu organicznego. Przed pomiarami, zmontowany układ pozostawiano na kilka godzin w celu całkowitego nasączenia się elektrod roztworem elektrolitu.

W celu dokładniejszego, scharakteryzowania podwójnej warstwy elektrycznej tworzącej się na pojedynczej elektrodzie, część węgla aktywnych przebadano w układzie trójelektrodowym (Rys. 17).

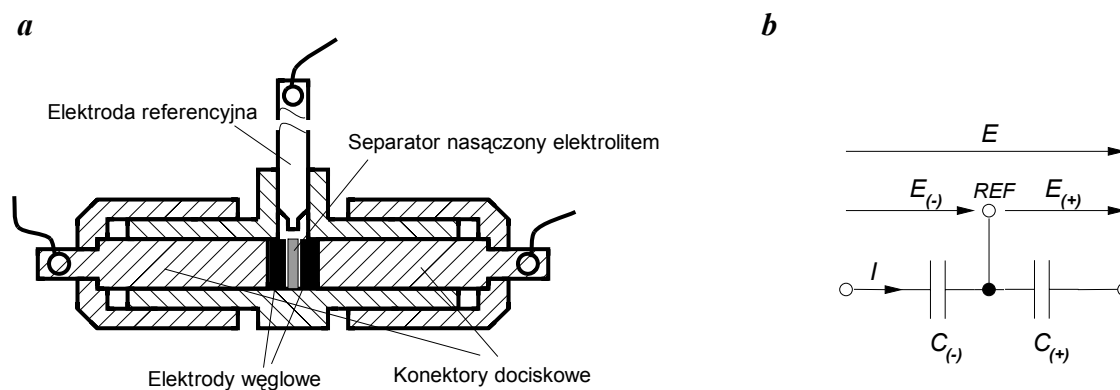
Dolną elektrodę, roboczą, stanowiła tabletką z badanym materiałem. Jako elektrodę przeciwną zastosowano drut platynowy. Elektroda robocza była polaryzowana dodatnio (0÷0,6V) względem elektrody odniesienia – Hg|Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a elektrolitem był 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Wielkość tworzącej się podwójnej warstwy elektrycznej mierzono metodą potencjodynamiczną przy szybkości ładowania/rozładowywania 5 mV/s.

Do zbadania potencjału równowagowego panującego na poszczególnych elektrodach, pracujących w rzeczywistym kondensatorze elektrochemicznym oraz do oszacowania udziału obydwu podwójnych warstw elektrycznych w całkowitym zgromadzonym w kondensatorze ładunku, zastosowano układ z dwoma elektrodami z węgla aktywnego. Elektrodą odniesienia

był  $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{SO}_4$  gdy elektrolitem był 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lub  $\text{Hg}|\text{HgO}$  dla 6M  $\text{KOH}$  jako elektrolitu (Rys. 18).



**Rys. 17.** Schemat budowy trójelektrodowej celi pomiarowej z platynową elektrodą przeciwną i elektrodą referencyjną (a) i odpowiadający jej schemat elektryczny (b).



**Rys. 18.** Schemat budowy trójelektrodowej celi pomiarowej z elektrodą referencyjną i dwiema, pracującymi naprzemiennie, elektrodami roboczymi (a) oraz odpowiadający jej schemat elektryczny (b).

Potencjał równowagowy na poszczególnych elektrodach zanurzonych w elektrolicie mierzono, po uprzednim „sformatowaniu” kondensatora czterema cyklami voltamperometrycznymi w przedziale od 0 do 1V. Formatowanie ułatwiło penetrację elektrolitu do układu porów, a tym samym przyspieszyło stabilizację potencjału

równowagowego. Następnie na obu elektrodach wykonano właściwe pomiary potencjodynamiczne i galwanostatyczne, polaryzując je względem elektrody referencyjnej, o 0,5V poniżej (elektroda ujemna) lub 0,5V powyżej (elektroda dodatnia) oznaczonego wcześniej potencjału równowagowego. Ten sposób postępowania pozwolił zasymulować warunki panujące w rzeczywistym dwuelektrodowym kondensatorze (Rys. 16), ładowanym i rozładowywanym w zakresie potencjału od 0 do 1V. Pojemność tworzących się podwójnych warstw elektrycznych zmierzono metodą potencjodynamiczną (2 mV/s) i galwanostatyczną (100 mA/g).

Pomiary pojemności elektrycznej, odzwierciedlające udział elektrochemicznie aktywnej powierzchni materiału elektrodowego w ładowaniu i rozładowaniu kondensatora elektrochemicznego, poddano korelacji z takimi parametrami jak: rzeczywista powierzchnia badanych węgli aktywnych określona metodą fizycznej sorpcji, mikroporowatość i wymiar porów. Do najważniejszych zmierzonych parametrów należą:

- $C$  [F/g] - pojemność elektryczna grawimetryczna, odniesiona do masy węgla aktywnego w pojedynczej elektrodzie roboczej (85% masy elektrody),
- $C_S$  [F/cm<sup>2</sup>] – pojemność właściwa powierzchniowa, obliczona na podstawie pojemności grawimetrycznej odniesionej do powierzchni BET węgla aktywnego,
- $C_V$  [F/cm<sup>3</sup>] – pojemność właściwa objętościowa, obliczona na podstawie pojemności grawimetrycznej odniesionej do objętości mikroporów ( $V_{DR,N_2}$ ),
- $R$  [ $\Omega$ /cm<sup>2</sup>] – rezystancja wewnętrzna ogniwa (*ESR*), na podstawie spektroskopii impedancyjnej.

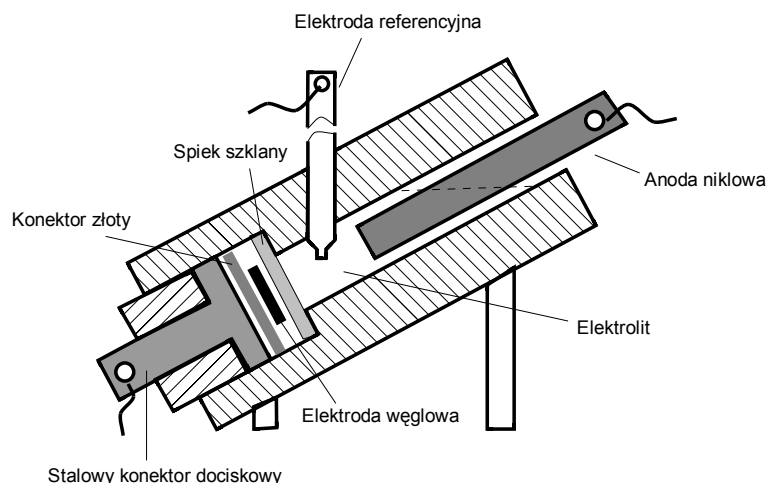
Badania właściwości elektrochemicznych węgli aktywnych wykonano podczas stażu na Uniwersytecie w Orleanie (Francja), a częściowo w Zakładzie Elektrochemii Stosowanej na Politechnice Poznańskiej.

#### 4.5.2. Elektrosorpcja wodoru

Badania nad elektrochemicznym gromadzeniem wodoru w węglach aktywnych wykonano w otwartej, trójelektrodowej celi pomiarowej wykonanej z polipropylenu (Rys. 19).

Elektrolitem był 6M KOH. Elektroda pomocniczą (przeciwną) była blaszka niklowa, a elektrodą referencyjną - Hg|HgO w 6M KOH. Elektrode roboczą stanowiła tabletką wykonana podobną techniką jak przy budowie kondensatora elektrochemicznego. Dodatkową substancją pomocniczą przy wykonywaniu tabletki był aceton dodawany na etapie mieszania

składników. Pozwoliło to na otrzymanie elektrody o lepszych właściwościach elastycznych. Po wyjęciu z prasy elektroda była wstępnie suszona w 110°C przez ok. 2 godziny, a następnie dosuszana w próżni przez ok. 12 godzin i ważona.



**Rys. 19.** Schemat budowy celi do pomiaru zdolności adsorpcyjnej wodoru na węglu aktywnym stanowiącym katodę podczas elektrochemicznego rozkładu wody.

Złota blaszka, zastosowana w celi pomiarowej, separowała stalowy konektor dociskowy od agresywnego elektrolitu, a jednocześnie zapewniała dobry kontakt elektryczny z powierzchnią elektrody. Spiek szklany przytrzymujący elektrodę z drugiej strony, umożliwiał jej kontakt z elektrolitem i jednocześnie był przepuszczalny dla nadmiaru gazowego wodoru, który wytwarzał się w procesie ładowania i ulatniał się z obszaru przyelektrodowego do otoczenia.

Sposób przeprowadzenia procesów elektrosorpcji i pomiarów ilości zakumulowanego wodoru zastosowany w obecnych badaniach został opisany w pracy Jurewicza i współpracowników [132].

Zdolność badanego węgla aktywnego do elektrochemicznego gromadzenia wodoru oceniano wstępnie na podstawie badań potencjodynamicznych. Elektrode węglową polaryzowano ujemnie z szybkością 5mV/s. Pierwsze cztery pętle voltamperometryczne wykonywano w zakresie od 0 do -0,6V w celu sformatowania elektrody. Każda kolejna pętla posiadała potencjał graniczny (*cut-off*) sukcesywnie pomniejszany o 0,1V – aż do przedziału od 0 do -2,1V.

Zaraz po badaniach potencjodynamicznych, elektrodę poddawano testom galwanostatycznym, mającym na celu dokładne określenie ilości zaadsorbowanego wodoru w



procesie ładowania/rozładowania modelowego ogniwa. Po podłączeniu do galwanostatu i odczekaniu 1 godzinę na ustalenie się potencjału równowagowego elektrody względem elektrolitu, ogniwo ładowano drastycznie (przeładowywano) przez 10 godzin prądem o gęstości 500mA na 1g węgla aktywnego zawartego w elektrodzie (85% masy elektrody). Następnie układ poddawano 1 godzinnej relaksacji. W tym czasie ulatniał się wytworzony w nadmiarze gazowy wodór i ustalał się potencjał równowagowy elektrody z zaadsorbowanym wodorem. Ogniwo rozładowywano prądem o gęstości 100mA/g do napięcia 0V. Wielkość ładunku elektrycznego odzyskanego w ostatnim etapie, wyrażone w *mAh*, odpowiadała ilości zdesorbowanego (utlenionego) wodoru (1% mas.  $H_2 \approx 275$  mAh) i charakteryzowała węgiel aktywny pod względem zdolności do akumulacji tego gazu techniką elektrosorpcji.

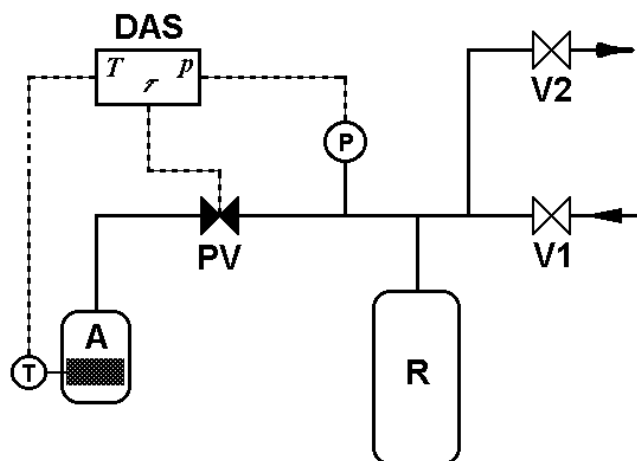
#### 4.6. Badania wysokociśnieniowej adsorpcji metanu

Zdolność monolitów do magazynowania metanu określono na podstawie adsorpcji tego gazu w temperaturze 298 K w zakresie ciśnień 0-6 MPa.

Pomiary wykonano w Katedrze Inżynierii i Technologii Adsorpcyjnej Wydziału Paliw i Energii na Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie.

Aparat do badań równowag adsorpcji metanu (Rys. 20) składał się z części dozującej (R) i ampułki z próbką adsorbentu (A) połączonych sterowanym elektrycznie zaworem pneumatycznym (PV) o czasie otwarcia poniżej 20ms. Zawory V1 i V2 umożliwiały odgazowanie układu oraz doprowadzenie adsorbowanego gazu z butli poprzez kolumnę osuszającą. Całość aparatury była termostatowana, a niezależny układ termostatowania ampułki pomiarowej umożliwiał rozszerzenia zakresu temperaturowego pomiarów.

Pomiar polegał na kontrolowanym rozprężeniu gazu z części dozującej do ampułki z adsorbentem. Przed przystąpieniem do pomiaru aparatura była odgazowywana przy otwartych zaworach PV i V2. Po odgazowaniu zamykano zawory PV i V2, a następnie przez zawór V1 wprowadzano gaz do dozera (R). Na manometrze odczytywano ciśnienie startowe i poprzez otwarcie zaworu pneumatycznego (PV) kontaktowano gaz z adsorbentem. Po ustaleniu się równowagi adsorpcyjnej ponownie odczytywano ciśnienie i zamykano zawór (PV). Do dozera wprowadzano następną porcję gazu i znowu otwierano zawór (PV). Powtarzanie tej procedury umożliwiało wyznaczenie kolejnych punktów izotermi adsorpcji. Ilość zaadsorbowaną przy danym ciśnieniu równowagowym obliczano z bilansu masy gazu w układzie.



**Rys. 20.** Schemat aparatury do badania równowag adsorpcji metanu przy podwyższonych ciśnieniach (A - ampułka z adsorbentem, R - dozera, V1, V2 - zawory iglicowe, PV - zawór pneumatyczny, P - czujnik ciśnienia, T - czujnik temperatury, DAS - system rejestracji danych).

Ilość gazu zaadsorbowanego dla każdego punktu izotermi wyznaczano z różnicy ilości gazu wprowadzonego do ampułki z próbką i gazu nie zaadsorbowanego w układzie w stanie równowagi:

$$g_{(i)}^G \cdot m_s = \frac{1}{RT} \left\{ \sum_{i=1}^n \left[ \frac{p_r^{(i)} \cdot V_r}{z_r^{(i)}} - \frac{p_{eq}^{(i)} \cdot (V_r + V_a + V_s)}{z_{eq}^{(i)}} \right] - \frac{p_r^{(i)} \cdot (V_a - V_s)}{z_{eq}^{(i)}} \right\} \quad (\text{R } 11)$$

gdzie:

$a^G$  - nadmiarowa zdolność adsorpcyjna,  $m_s$  - masa adsorbentu,

$p_r$  - ciśnienie w części dozującej przed rozprężeniem gazu do ampułki z adsorbentem,

$p_{eq}$  - ciśnienie równowagowe,

$z_r, z_{eq}$  - współczynniki ściśliwości gazu odpowiadające ciśnieniom  $p_r$  i  $p_{eq}$ ,

$V_r$  - objętość części dozującej,

$V_a$  - objętość ampułki,

$V_s$  - objętość adsorbentu,

$n$  - numer punktu na izotermie adsorpcji,

$R$  - stała gazowa,

$T$  - temperatura

W równaniach bilansowych odchylenia od praw gazu doskonałego uwzględniono przez zastosowanie równania stanu Beattie-Bridgema.

Objętość zajmowaną przez adsorbent wyznaczono na podstawie znajomości jego gęstości helowej (rzeczywistej), wyznaczono przy użyciu aparatu Accu-Pyc.

Na podstawie wyników pomiarów obliczono ilość metanu zmagazynowaną w jednostce objętości zbiornika  $V/V$  oraz współczynnik nadmiaru gazu w zbiorniku z adsorbentem w stosunku do zbiornika bez sorbentu  $F$ .

## 5. Wyniki badań i dyskusja

### 5.1. Wpływ surowca na właściwości produktów aktywacji wodorotlenkiem potasu

Aktywacja wodorotlenkiem potasu jest znana jako metoda otrzymywania wybitnie mikroporowatych materiałów z różnych surowców organicznych i węglowych. Brak jest jednak systematycznych badań opisujących związek między naturą surowca, określoną przez jego skład elementarny i budowę chemiczną lub krystaliczną, a zdolnością do rozwijania struktury porowatej w reakcji z KOH.

W pracy badania nad wpływem natury surowca na właściwości produktu aktywacji zrealizowano w dwóch etapach. Najpierw, przeprowadzono procesy aktywacji różnorodnych substancji organicznych i węglowych w ściśle powtarzalnych warunkach. Wykorzystano zarówno materiały specjalnie przygotowane dla tej pracy jak i stosowane w innych realizowanych z zespołem badaniach. Drugi etap obejmował systematyczne badania nad wpływem stopnia karbonizacji węgla kamiennego i paku na właściwości produktów aktywacji KOH.

#### 5.1.1. Aktywacja surowców różnego pochodzenia

W tej części pracy przeprowadzono aktywację wodorotlenkiem potasu następujących materiałów:

- Węgiel kamienny t.33 z kopalni „Szczygłowice” – C,
- Półkoks z węgla kamiennego t.33 z kopalni „Szczygłowice” – CS,
- Półkoks z paku ze smoły oczyszczonej z koksowni „Makoszowy” – PS,
- Mezofaza węglowa otrzymana z paku ze smoły oczyszczonej z koksowni „Makoszowy” – PM,
- Antracyt, stosowany do oznaczania spiekalności metodą Rogi – An,
- Handlowy węgiel aktywny, F400 (Chemviron), o powierzchni właściwej  $S_{\text{BET}} = 1070 \text{ m}^2/\text{g}$  – F400,
- Półkoksy z poliakrylonitrylu oraz jego mieszanin z pakiem w stosunku 1:1 i 1:3 [131] – PAN, P/PAN, P/PAN3.

W Tabeli 6 podano charakterystyki surowców stosowanych w procesach aktywacji.

Węgiel kamienny i antracyt reprezentują naturalne surowce o wyraźnie różnym stopniu uwęglenia. Węgiel t.33 można rozpatrywać jako makromolekularny system organiczny o dość

wysokiej zawartości heteroatomów i części lotnych. Antracyt jest materiałem węglowym o zwartej, zorientowanej teksturze i dużej odporności termicznej.

**Tabela 6.** Charakterystyka surowców różnego pochodzenia

Próba	Aa [%]	Vdaf [%]	Skład elementarny [%]				
			Cdaf	Hdaf	Ndaf	Sdaf	Odiff 1
C	3,1	31,9	86,0	5,1	1,6	0,4	6,9
An	1,8	5,7	93,6	2,8	0,8	0,7	2,1
CS	3,8	15,7	87,9	3,4	1,7	0,3	6,7
PM	0,5	17,4	93,4	3,7	1,1	0,2	1,6
PS	0,3	6,6	93,9	3,3	0,9	0,2	1,7
PAN	n.o.	~0	69,8	2,6	19,4	0,1	8,1
P/PAN	n.o.	~0	81,4	2,7	11,0	0,1	4,8
P/PAN3	n.o.	~0	88,3	2,5	7,1	0,1	2,0
F400	7,1	~0	94,0	0,4	0,5	0,9	4,2

<sup>1</sup> Obliczone z różnicy

Półkoks, mimo że zostały otrzymane w tej samej temperaturze, 520°C, w zależności od pochodzenia wyraźnie różnią się składem chemicznym i stopniem uporządkowania struktury.

Półkoks z węgla typ 33, PAN i mieszanki pak/PAN 1:1 są optycznie izotropowe, co świadczy o nieuporządkowanej teksturze, przypadkowym ułożeniu i słabym upakowaniu usieciowanych krystalitów. Słabą anizotropię mozaikową obserwuje się w przypadku P/PAN3 [131]. Półkoksy te charakteryzują się wysoką zawartością heteroatomów (tlenu i azotu).

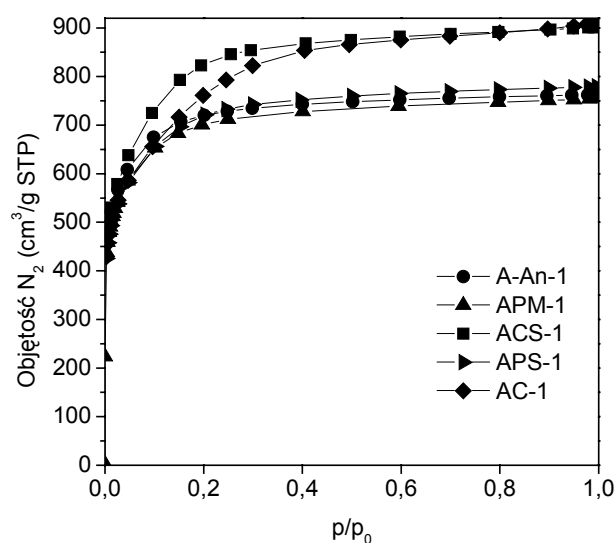
Półkoks pakowy (PS) i mezofaza węglowa (PM) to silnie anizotropowe, uporządkowane, praktycznie bezpopiołowe materiały o niskiej zawartości heteroatomów. Różnią się stopniem karbonizacji, wyraźnie wyższym dla półkoku, o czym świadczą zawartości części lotnych.

Wykonano dwie serie aktywacji wymienionych surowców. W pierwszej serii zastosowano stosunkowo łagodne warunki: stosunek KOH/surowiec 3:1, temperatura 800°C, czas reakcji 1 godzina. Drugą serię aktywacji można określić jako wyczerpującą. Mieszaninę KOH/surowiec w stosunku 4:1 ogrzewano w 800°C przez 5h.

### Aktywacja łagodna

Na Rysunku 21 przedstawiono izotermy adsorpcji N<sub>2</sub> w 77K na węglach aktywnych otrzymanych w procesach aktywacji w 800°C przez 1h. Wszystkie izotermy mają kształt

zbliżony do typu 1 (wg klasyfikacji IUPAC), charakterystyczny dla materiałów mikroporowatych. W stosowanych warunkach, aktywacja antracytu, półkoku z paku oraz mezofazy węglowej prowadzi do wytworzenia węgla aktywnych AAn-1, APS-1 i APM-1 o bardzo podobnej pojemności adsorpcyjnej  $N_2$ . Izotropowa, silnie zdefektowana i bogata w tlen struktura CS wydaje się być bardzo reaktywna względem KOH i jej aktywacja prowadzi do otrzymania mikroporowatego materiału (ACS-1) o wyraźnie większej zdolności adsorpcyjnej. Surowce silnie anizotropowe, a więc o lepiej uporządkowanej strukturze, ubogiej w heteroatomy – PM i PS, trudniej ulegają aktywacji KOH. Antracyt dzięki swojej zwartej, silnie uwęglonej i ubogiej w tlen strukturze zachowuje się podobnie jak surowce anizotropowe. Izoterma AC charakteryzuje się stopniowym wzrostem ilości zaadsorbowanego  $N_2$  w całym zakresie ciśnień parcjalnych, szczególnie intensywnym w zakresie  $p/p_0 < 0,3$ , co sugeruje obecność w tym węglu aktywnym mikroporów o nieco większych szerokościach oraz stosunkowo dużej ilości mezoporów.



**Rys. 21.** Izotermy adsorpcji azotu w 77K dla różnych surowców aktywowanych w 800°C przez 1 godzinę przy stosunku KOH/surowiec 3:1.

Parametry charakteryzujące strukturę porowatą opisywanych wyżej węgla aktywnych, zamieszczono w Tabeli 7.

Całkowita objętość porów aktywowanego węgla oraz półkoku z węgla jest o ok. 15% większa od pozostałych węgla aktywnych, ale towarzyszy temu nieproporcjonalnie duży ubytek masy tych surowców podczas aktywacji. Niższy udział mikroporów w strukturze porowatej węgla AC-1 (ok. 79%) potwierdza wcześniejsze wnioski wyciągnięte na podstawie

analizy kształtu izoterm adsorpcji. Aktywacja surowców anizotropowych w porównaniu z izotropowymi prowadzi też do otrzymania węgla aktywnych o nieco węższych mikroporach ( $L_{0,N_2}$ ).

**Tabela 7.** Charakterystyka struktury porowatej węgla aktywnych otrzymanych w procesach aktywacji różnych surowców w 800°C przez 1h przy stosunku reagentów 3:1

Węgiel aktywny	Ubytek masy [%]	Charakterystyka porowatości								
		$S_{BET}$ [m <sup>2</sup> /g]	$V_T$ [cm <sup>3</sup> /g]	$V_{DR,N_2}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$\frac{V_{DR,N_2}}{V_T}$	$L_{0,N_2}$ [nm]	Dystrybucja wymiarów porów			
							<2nm [%]	2-3nm [%]	3-10nm [%]	>10nm [%]
AAn-1	24,5	2720	1,08	0,90	0,835	1,42	91,8	5,1	2,5	0,6
AC-1	39,8	2710	1,29	0,89	0,689	1,58	79,2	13,2	5,5	2,1
ACS-1	34,5	3030	1,28	0,93	0,727	1,50	87,3	8,4	3,4	0,9
APM-1	26,1	2790	1,18	0,91	0,764	1,48	88,1	7,1	3,8	1,0
APS-1	22,4	2640	1,11	0,85	0,761	1,36	90,1	6,1	3,0	0,8

Pomimo znacznych różnic w stopniu karbonizacji PM i PS ( $V^{daf}$  odpowiednio 17,4% i 6,6%, Tabela 6), aktywacja tych uporządkowanych i silnie anizotropowych surowców prowadzi do otrzymania materiałów o podobnej strukturze porowatej. Biorąc pod uwagę porównywalny ubytek masy podczas aktywacji mezofazy i półkoku pakowego, można przypuszczać, że mezofaza węglowa we wstępnym etapie ogrzewania w środowisku KOH ulega odwodornieniu i resolidacji, co ogranicza wydzielanie lotnych produktów.

Podobną sytuację obserwuje się dla pary surowców C i CS, które wyraźnie różnią się zawartością części lotnych ( $V^{daf}$  odpowiednio 31,9% i 15,7%), a wykazują dość zbliżone ubytki masy podczas aktywacji. Produkty aktywacji charakteryzują się podobną całkowitą objętością porów, lecz różnią się znacznie udziałem mikroporów. Karbonizacja węgla w środowisku stopionego KOH, zachodzi zgodnie z mechanizmem aktywacji surowców polimerowych i połączona jest z szybkim usuwaniem wodoru i heteroatomów już znacznie poniżej 500°C (reakcje R1 i R2, podrozdział 2.4.1). Obecność KOH zakłóca typowy proces przechodzenia węgla w stan plastyczny w wyniku depolimeryzacji makromolekularnego systemu i topnienia składników. Następuje usieciowanie pierwotnego szkieletu węglowego prowadzące do innego typu struktury półkoku niż przy karbonizacji w atmosferze obojętnej. W wyniku tych procesów, aktywowany węgiel „Szczygłowice” różni się znacznie dystrybucją wymiarów porów od aktywowanego półkoku z węgla (Tabela 7).

W celu wyjaśnienia wpływu środowiska reakcji na formowanie struktury produktu karbonizacji przeprowadzono porównawcze badania pirolizy węgla „Szczygłowice” w atmosferze gazu obojętnego i w mieszaninie z KOH w stosunku 1:4. Próby ogrzewano do 520°C z szybkością 5°C/min i wygrzewano przez 2h. Wyniki eksperymentu wskazują, że przy braku zasadniczej różnicy w ubytku masy (Tabela 8) otrzymano produkty całkowicie różniące się morfologią. W środowisku KOH, zamiast spieczonego nieporowatego półkoks powstaje proszkowy mikroporowaty materiał o stosunkowo wysokiej powierzchni wewnętrznej  $S_{BET} \sim 1700 \text{ m}^2/\text{g}$ .

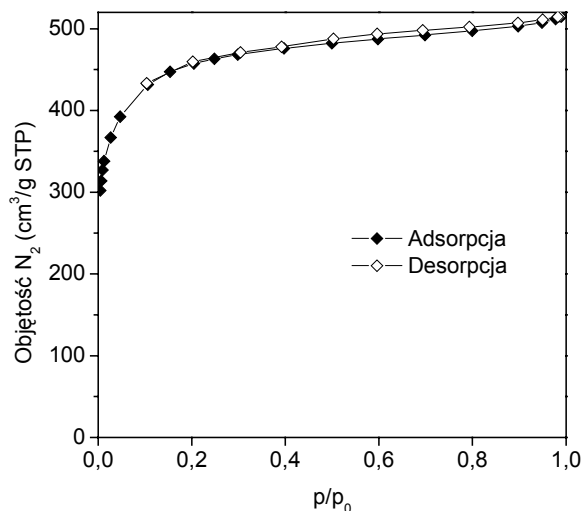
**Tabela 8.** Wpływ środowiska reakcji na strukturę porowatą produktu karbonizacji węgla „Szczygłowice”

Warunki karbonizacji	Ubytek masy [%]	Charakterystyka porowatości							
		$S_{BET}$ [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	$V_T$ [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]	$V_{DR,N_2}$ [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]	$L_{0,N_2}$ [nm]	Dystrybucja wymiarów porów			
						<2nm [%]	2-3nm [%]	3-10nm [%]	10-50nm [%]
C+KOH 1:4 520/2	25,5	1710	0,73	0,59	1,41	86,7	5,5	5,3	2,5
C 520/2	21,5	~ 0	~ 0	-	-	-	-	-	-

Łagodna pętla histerezy adsorpcji/desorpcji  $N_2$  w 77K na otrzymanym materiale porowatym w obszarze mezoporów (Rys. 22), świadczy o szczelinowym kształcie porów z charakterystycznym przewężeniu ich wylotów na powierzchni ziaren materiału. Efekt ten może być związany z wydzielaniem się z wnętrza ziaren substancji smolistych, powstających w wyniku termicznego rozkładu surowca i ich intensywną karbonizacją na ujściach porów w kontakcie ze stopionym KOH.

Po procesie karbonizacji węgla w środowisku KOH wykonano analizę składu mieszaniny poreakcyjnej, bazując na metodzie współoznaczania wodorotlenków i węglanów metodą Wardera [132]. W tym celu, przesącz zawierający produkty rozkładu KOH, przeniesiono ilościowo do kolby miarowej i w tak otrzymanym roztworze oznaczano stężenie KOH i  $K_2CO_3$  przez miareczkowanie acydymetryczne, wykorzystując dwa wskaźniki, które zmieniają swe zabarwienie przy różnych wartościach pH. Przyjęto, że proporcje masowe tych związków w przesączu odpowiadają składowi frakcji alkalicznej w mieszaninie poreakcyjnej tuż po zakończeniu procesu.





**Rys. 22.** Izoterma adsorpcji/desorpcji azotu w 77K na produkcie karbonizacji węgla kamiennego w środowisku KOH.

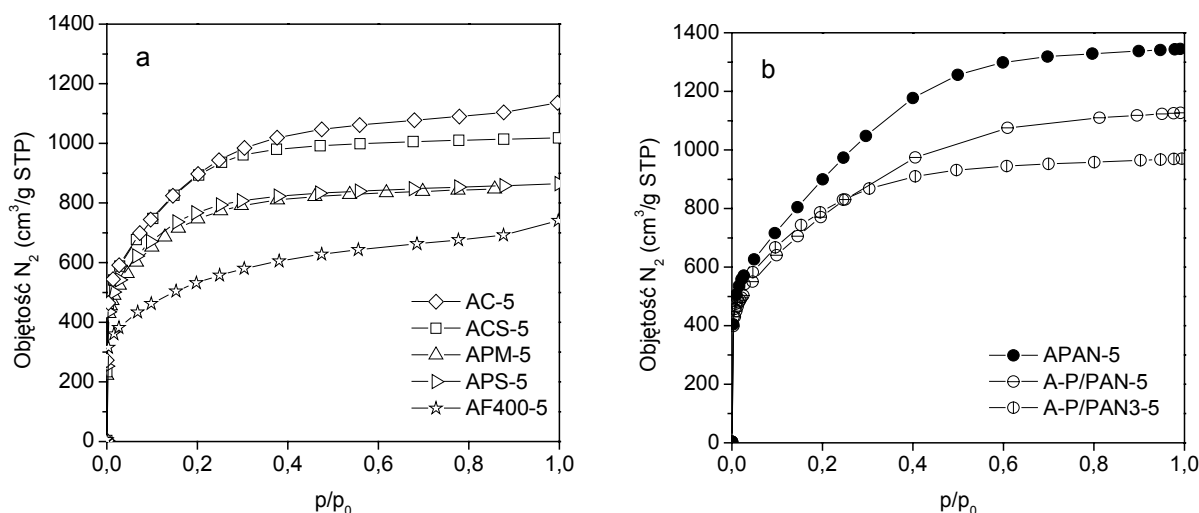
Stwierdzono znaczny stopień przemiany KOH w  $K_2CO_3$  (39% mas. w mieszaninie poreakcyjnej), podczas że procesowi karbonizacji węgla „Szczygłowice” w środowisku KOH w 520°C.

### Aktywacja wyczerpująca

Na Rysunku 23 przedstawiono izotermę adsorpcji azotu w 77K na węglach aktywnych otrzymanych z procesie wyczerpującej aktywacji węgla „Szczygłowice” (AC-5), półkoku z węgla (ACS-5), mezofazy pakowej (APM-5), półkoku z paku (APS-5) i handlowego węgla aktywnego F400 (AF400-5) oraz półkoku z PAN i jego mieszanin z pakiem. W Tabeli 9 podano obliczone z izoterm parametry struktury porowatej.

Izotermę adsorpcji mają kształt pośredni między typem 1 i 4 (wg klasyfikacji IUPAC) i charakteryzują się stopniowym wzrostem ilości zaadsorbowanego  $N_2$  w szerszym zakresie ciśnień parcyjnych, co wskazuje na występowanie porów o bardziej zróżnicowanych szerokościach niż w przypadku produktów aktywacji odpowiednich surowców w łagodniejszych warunkach. Krzywe otrzymane dla węgli aktywnych pochodzących z różnych surowców posiadają swoje indywidualne cechy, świadczące o występowaniu istotnych różnic w strukturze systemu porów.

Węgłe aktywne otrzymane z różnych surowców w warunkach „wyczerpującej” aktywacji, wykazują podobne różnice w strukturze porowatej, jak otrzymane przy zastosowaniu warunków łagodnych, ale ubytek masy surowca i porowatość całkowita są wyraźnie wyższe.



**Rys. 23.** Izotermy adsorpcji N<sub>2</sub> w 77K dla węgli aktywnych otrzymanych z różnych surowców w wyniku wyczerpującej aktywacji KOH.

**Tabela 9.** Charakterystyka struktury porowatej węgli aktywnych otrzymanych z różnych surowców w warunkach „wyczerpującej aktywacji”

Węgiel aktywny	Ubytek masy [%]	Charakterystyka porowatości								
		S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> /g]	V <sub>T</sub> [cm <sup>3</sup> /g]	V <sub>DR,N2</sub> [cm <sup>3</sup> /g]	V <sub>DR,N2</sub> /V <sub>T</sub>	L <sub>0,N2</sub> [nm]	Dystrybucja wymiarów porów			
							<2nm [%]	2-3nm [%]	3-10nm [%]	>10nm [%]
AC-5	60,2	3150	1,61	0,95	0,590	1,59	73,8	15,0	8,2	3,0
ACS-5	44,5	3190	1,45	0,94	0,647	1,53	81,9	13,9	3,5	0,7
APM-5	39,5	2660	1,21	0,84	0,694	1,56	83,6	10,9	4,7	0,8
APS-5	33,6	2750	1,23	0,86	0,700	1,46	85,4	9,5	4,0	1,1
AF400-5	56,7	1900	1,05	0,61	0,579	1,35	68,6	12,3	11,7	7,4
APAN-5	67,8	3380	1,91	1,01	0,529	2,88	61,6	22,6	15,2	0,6
AP/PAN-5	67,4	2810	1,60	0,84	0,525	1,83	63,5	18,9	16,0	1,6
AP/PAN3-5	51,5	2850	1,38	0,87	0,634	1,65	76,1	15,5	7,4	1,0

Największą pojemność adsorpcji N<sub>2</sub> wykazuje węgiel aktywny otrzymany z bogatego w heteroatomy i części lotne półkoks z PAN - V<sub>T</sub> = 1,91 cm<sup>3</sup>/g, przy powierzchni wewnętrznej S<sub>BET</sub> ~ 3400 m<sup>2</sup>/g i dużym udziale mezoporów o szerokościach do 10nm. Procesowi towarzyszył jednak niezwykle duży ubytek masy – 68%.

Zbliżone V<sub>T</sub> ~ 1,6 cm<sup>3</sup>/g posiadają węgle aktywne otrzymane z węgla „Szczygłowice” (AC-5) oraz z półkoks z mieszaniny paku i PAN w stosunku 1:1 (AP/PAN-5). Ta druga próba wyróżnia się jednak ogólnie szerszymi porami.

Węgłe aktywne z surowców pochodzenia pakowego charakteryzują się bardziej mikroporowatą strukturą przy nieco niższej objętości porów ( $\sim 1,2 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) i powierzchni  $S_{\text{BET}}$  ( $\sim 2700 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Spośród wszystkich materiałów otrzymanych w procesie wyczerpującej aktywacji KOH, APM-5 i APS-5 posiadają największy udział mikroporów ( $\sim 85\%$ ). Wśród mezoporów dominują wąskie, o szerokościach w zakresie 2-3 nm.

W zdecydowanie najmniejszym stopniu uległ aktywacji KOH węgiel aktywny F400, który w stanie wyjściowym posiadał powierzchnię  $S_{\text{BET}} = 1070 \text{ m}^2/\text{g}$ . Dodatkowo, odmienny kształt izotermy dla AF400 (zbliżony do typu 4) sugeruje obecność dużej ilości mezoporów w tym węglu aktywnym. Mała reaktywność F400 wobec czynnika aktywującego wynika z jego wysokiego stopnia odgazowania ( $H^{\text{daf}}=0,5\%$ , Tabela 6). Można sądzić, że aktywacja F400 za pomocą KOH polega przede wszystkim na zgazowywaniu wewnętrznej powierzchni już istniejących porów, a tym samym ich poszerzaniu i modyfikacji kształtu. Stopień rozwinięcia powierzchni AF400 jest tylko niecałe dwa razy większy od surowca. Po aktywacji nastąpiło jednak poszerzenie mikroporów do 1,35 nm ( $L_{0,\text{N}_2}$  dla F400 = 1,14 nm) oraz pojawienie się dużej ilości wąskich i szerokich mezoporów.

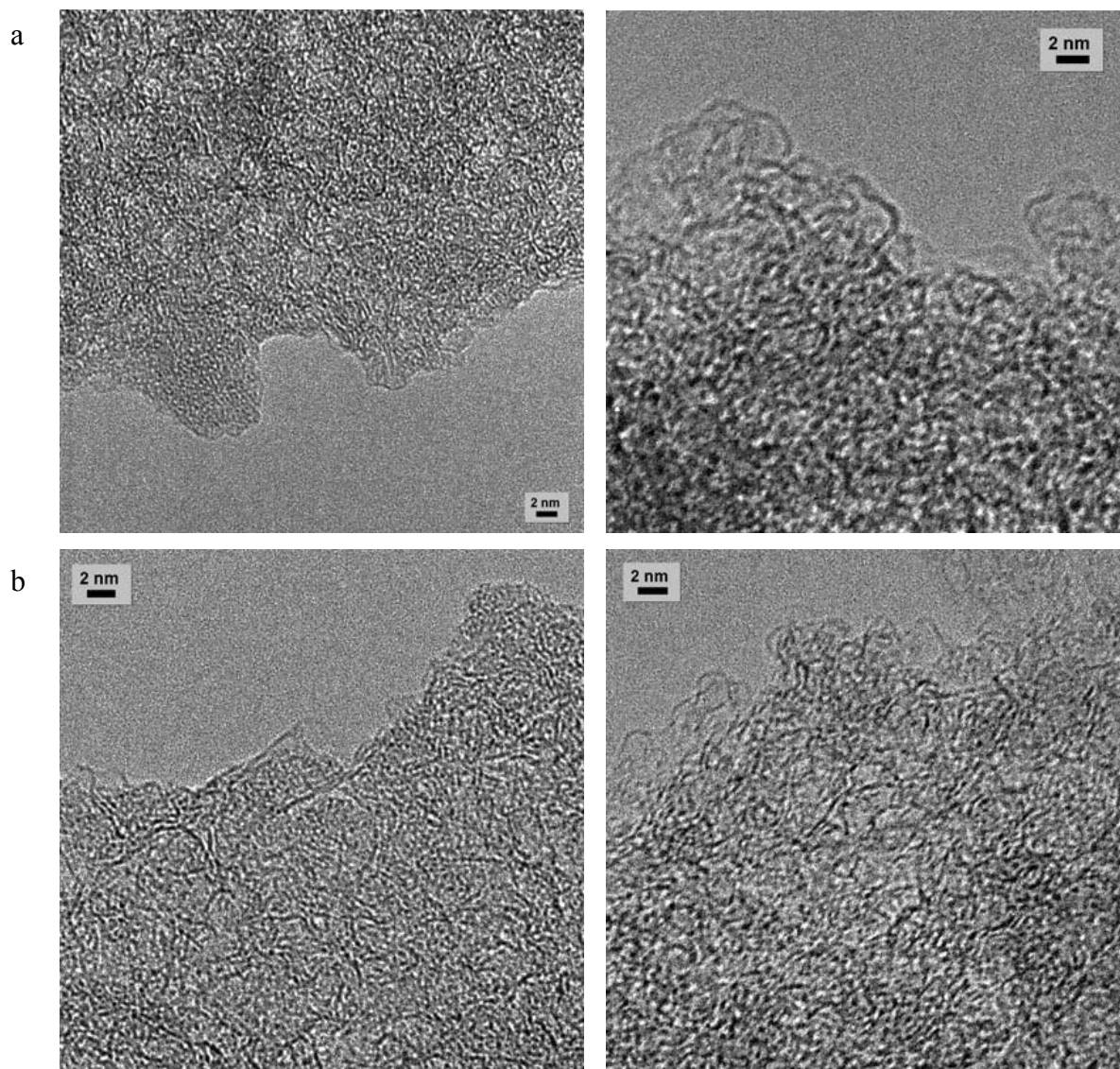
Znaczny, nieproporcjonalny do stopnia rozwinięcia powierzchni wewnętrznej w AF400, ubytek masy (blisko 57%), może być częściowo związany z dużą ilością zawartych w tym surowcu zanieczyszczeń mineralnych ( $A^{\text{d}} = 7,1\%$ ), które mogły katalizować aktywację z udziałem KOH i  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , pogarszając selektywność procesu

Silnie mikroporowatą strukturę produktów wyczerpującej aktywacji KOH, oznaczoną przy pomocy adsorpcji azotu w 77K, potwierdzają również obserwacje wykonane przy użyciu wysokorozdzielczej mikroskopii elektronów przechodzących - TEM (Rys. 24). Obydwa węgle aktywne charakteryzują się podobną teksturą. Silna fragmentacja i chaotyczne położenie warstw grafenowych wskazuje na obecność w materiale dużej ilości mikroporów o szerokości znacznie poniżej 2 nm.

### **Skład elementarny**

Węgłe aktywne otrzymane w wyniku wyczerpującej aktywacji charakteryzują się praktycznie jednolitym stopniem karbonizacji ( $H^{\text{daf}} = 0,2 \%$ , Tabela 10). Na uwagę zasługuje duża zawartość tlenu, sięgająca w niektórych węglach aktywnych 9% (obliczone z różnicy). Ponieważ nie można znaleźć żadnego związku między zawartością tlenu w produktach aktywacji, a udziałem tego pierwiastka w strukturze surowców (Tabela 6), należy sądzić, że tlen jest wprowadzany w wyniku reakcji materiału węglowego z KOH i w trakcie późniejszej obróbki węgla aktywnego (wyodrębnianie z mieszaniny reakcyjnej, przemywanie, suszenie).

W procesie aktywacji półkoks z PAN i mieszanek pak/PAN usunięta zostaje większość zawartego w nich azotu, do wartości poniżej 1%. Obszary struktury zawierające atomy azotu są wyraźnie bardziej reaktywne wobec KOH, co może również wpływać na wysoki ubytek masy podczas aktywacji tych surowców.



**Rys. 24.** Mikrotekstura węgli aktywnych APM-5 (a) i ACS-5 (b) zobrazona techniką wysokorozdzielczej mikroskopii elektronów przechodzących (TEM).

### Struktura szkieletu węglowego

Produkty karbonizacji węgla „Szczygłowice” i paku węglowego należą do materiałów o wyraźnie różnym stopniu uporządkowania struktury. Można było oczekiwać, że różnice te znajdą swoje odbicie w strukturze szkieletu węglowego produktów aktywacji KOH.

**Tabela 10.** Skład elementarny produktów wyczerpującej aktywacji KOH

Węgiel aktywny	Skład elementarny				
	C <sup>daf</sup> [%]	H <sup>daf</sup> [%]	N <sup>daf</sup> [%]	S <sup>daf</sup> [%]	O <sub>diff</sub> <sup>1</sup> [%]
AC-5	96,1	0,2	0,1	0,1	3,5
ACS-5	92,8	0,2	0,2	0,1	6,7
APM-5	91,2	0,2	0,1	0,1	8,4
APS-5	91,3	0,2	0,1	0,1	8,3
AF400-5	94,8	0,2	0,3	0,1	4,6
APAN-5	90,3	0,1	0,6	0,0	9,0
A-P/PAN-5	89,4	0,1	0,8	0,0	9,7
A-P/PAN3-5	91,4	0,1	0,3	0,0	8,2

<sup>1</sup> Obliczone z różnicy

Przy badaniu stopnia uporządkowania strukturalnego materiałów aktywowanych wodorotlenkiem potasu posłużono się techniką spektroskopii ramanowskiej. Do badań wytypowano produkty wyczerpującej aktywacji surowców o bardzo zróżnicowanej naturze: AC-5, ACS-5, APM-5, APS-5 i AF400-5. Na Rysunku 25 przedstawiono widma Ramana badanych węgli aktywnych, poddane dekonwolucji funkcją Lorentza-Gaussa.

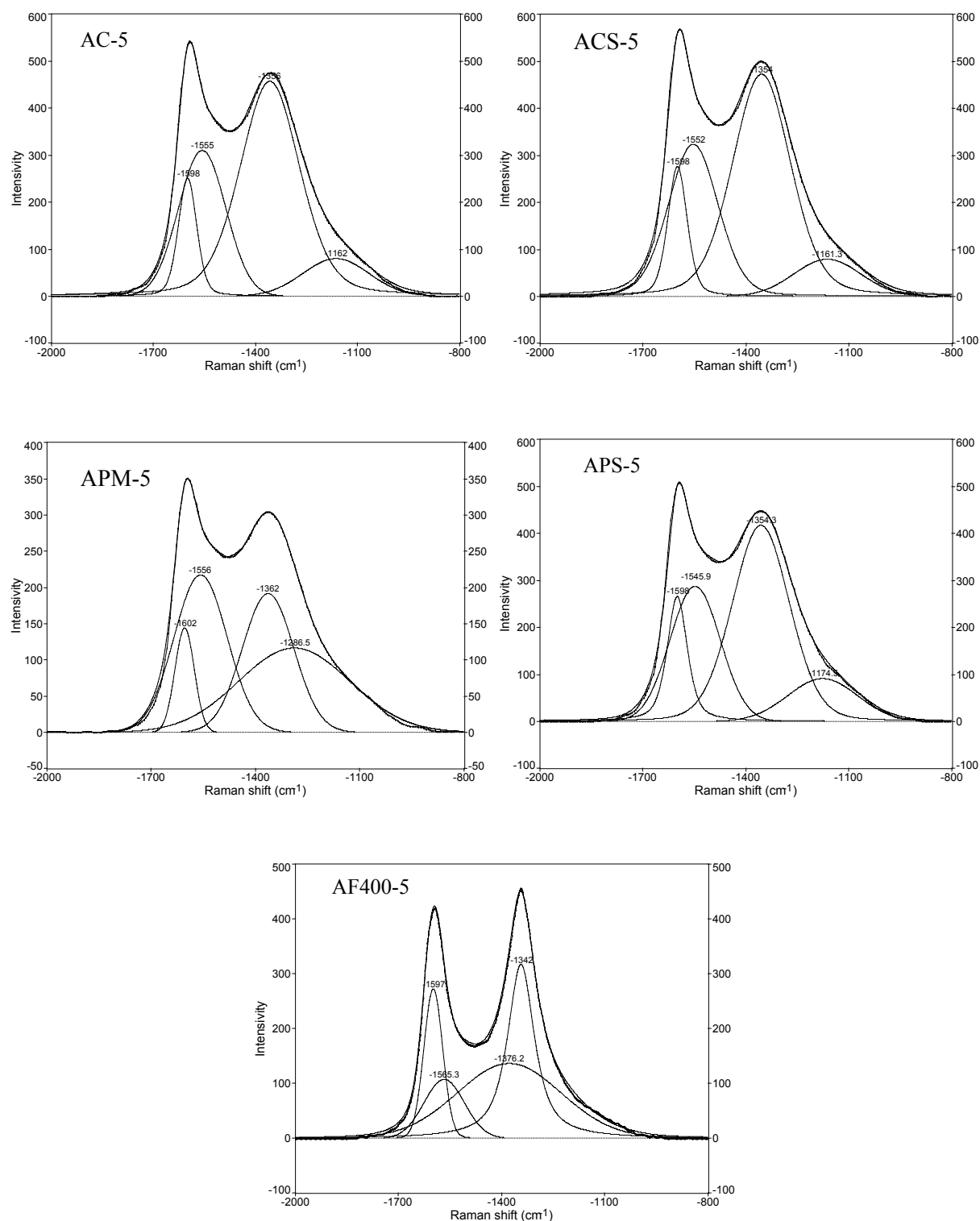
Dla materiałów otrzymanych z obu surowców pakowych i węglowych kształty widm Ramana w zakresie 800-2000 cm<sup>-1</sup> są do siebie zbliżone. Jedynie materiał porowaty otrzymany na bazie handlowego węgla aktywnego F400 wykazują nieco odmienny profil widma.

W tabeli podano stosunki intensywności czterech podstawowych sygnałów w tym zakresie widma I(D1/G1), I(D2/G2) i I(G2/G1), które zgodnie z pracą [129] charakteryzują uporządkowanie struktury badanych węgli aktywnych.

Analiza tych wartości wykazuje niewielki wpływ natury surowca na stopień uporządkowania szkieletu węglowego węgli aktywowanych KOH. Materiały porowate otrzymane z węgla „Szczygłowice” oraz produktów karbonizacji węgla i paku charakteryzują się podobnymi wartościami stosunków sygnałów. Węgiel aktywny otrzymany z mezofazy charakteryzuje się nieco większym rozmiarem krystalitów (mniejsza wartość D1/G1).

Odmienną strukturą wyróżnia się węgiel aktywny otrzymany w wyniku reakcji komercyjnego F400 z KOH. Wielkość krystalitów (D1/G1) jest zbliżona do tych występujących w aktywowanej mezofazie, ale AF400-5 posiada zauważalnie mniej od

pozostałych materiałów, węgla w formie klasterów (niższy stosunek G2/G1), które zawierają więcej fazy amorficznej (większy D2/G2).



Rys. 25. Widma przesunięcia ramanowskiego dla produktów wyczerpującej aktywacji, poddane dekonwolucji funkcją Lorentza-Gaussa.

**Tabela 11.** Charakterystyka struktury szkieletu materiałów aktywowanych KOH otrzymana w wyniku dekonwolucji widma Ramana

Węgiel aktywny	Stosunek intensywności sygnałów		
	D1/G1	D2/G2	G2/G1
AC-5	1,8	0,3	1,2
ACS-5	1,6	0,3	1,1
APM-5	1,3	0,5	1,5
APS-5	1,7	0,3	1,2
AF400-5	1,2	1,3	0,4

### 5.1.2. Wpływ stopnia karbonizacji surowca pochodzenia węglowego i pakowego na właściwości produktów aktywacji KOH

#### Charakterystyka produktów karbonizacji

Do badań nad wpływem stopnia karbonizacji surowca na rozwój porowatości w trakcie aktywacji KOH przygotowano serię produktów obróbki termicznej węgla kamiennego i paku węglowego w zakresie temperatur 520-1000°C, oznaczoną symbolami C520, C600...C1000 i P520, P600...P1000. Charakterystykę otrzymanych materiałów przedstawiono w Tabeli 12.

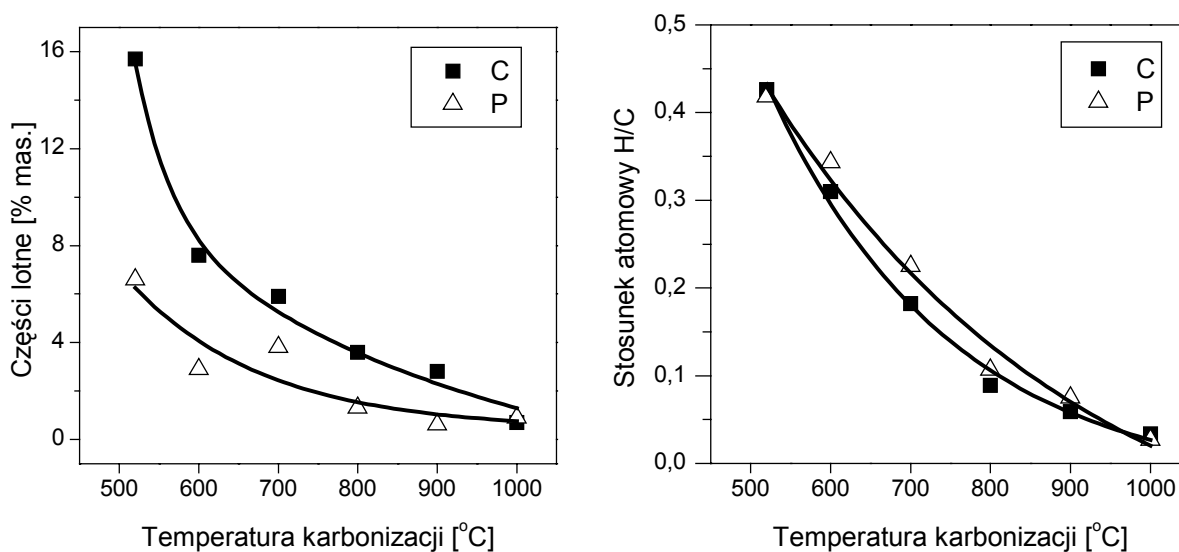
Postępująca karbonizacja ze wzrostem temperatury obróbki termicznej przejawia się obniżeniem zawartości części lotnych i zmianami w składzie elementarnym – wzrasta zawartość węgla kosztem wodoru i tlenu. W konsekwencji maleje stosunek atomowy H/C. Na Rysunku 26 przedstawiono zmiany zawartości części lotnych i stosunku atomowego H/C ze wzrostem temperatury obróbki termicznej węgla „Szczygłowice” i paku węglowego

Intensywne zmiany chemicznej budowy obu surowców zachodzą podczas obróbki termicznej w temperaturze do 800°C. Koksy pochodzenia węglowego wykazują wyższą zawartość części lotnych niż pakowe co można częściowo przypisać wyższej zawartości tlenu.

Charakterystyczne dla obu serii koksów jest stopniowe obniżanie zawartości wodoru i  $(H/C)_{at}$  w całym zakresie temperatury, 520-1000°C. W przeciwieństwie do koksów pakowych, praktycznie pozbawionych substancji mineralnych, koksy węglowe zawierają popiół w granicach 4-5%.

**Tabela 12.** Analiza chemiczna produktów obróbki termicznej węgla i paku węglowego w temperaturze 520-1000°C

Symbol	V <sup>daf</sup> [%]	A <sup>d</sup> [%]	C <sup>daf</sup> [%]	H <sup>daf</sup> [%]	N <sup>daf</sup> [%]	S <sup>daf</sup> [%]	O <sup>daf</sup> [%]	(H/C) <sub>at</sub>
C520	15,7	3,8	87,9	3,4	1,7	0,3	6,7	0,426
C600	7,6	4,7	91,6	2,4	1,9	0,4	3,7	0,310
C700	5,9	4,9	93,1	1,4	1,8	0,4	3,3	0,182
C800	3,6	4,2	94,8	0,7	1,9	0,4	2,2	0,089
C900	2,8	5,2	94,8	0,5	1,8	0,5	2,4	0,059
C1000	0,7	4,8	95,7	0,3	1,6	0,4	2,0	0,034
P520	6,6	0,3	93,9	3,3	0,9	0,2	1,7	0,418
P600	2,9	0,4	95,5	2,7	1,0	0,2	0,6	0,343
P700	3,8	0,4	95,9	1,8	0,9	0,3	0,7	0,225
P800	1,3	0,4	96,6	0,9	0,9	0,1	1,5	0,107
P900	0,6	0,5	97,6	0,6	0,9	0,2	0,7	0,075
P1000	0,9	0,5	98,6	0,2	1,0	0,2	0,1	0,027



**Rys. 26.** Zmiana zawartości części lotnych i (H/C)<sub>at</sub> w produktach obróbki termicznej węgla „Szczygłowice” (C) i paku węglowego (P) w temperaturze 520-1000°C.

### Struktura porowata produktów aktywacji

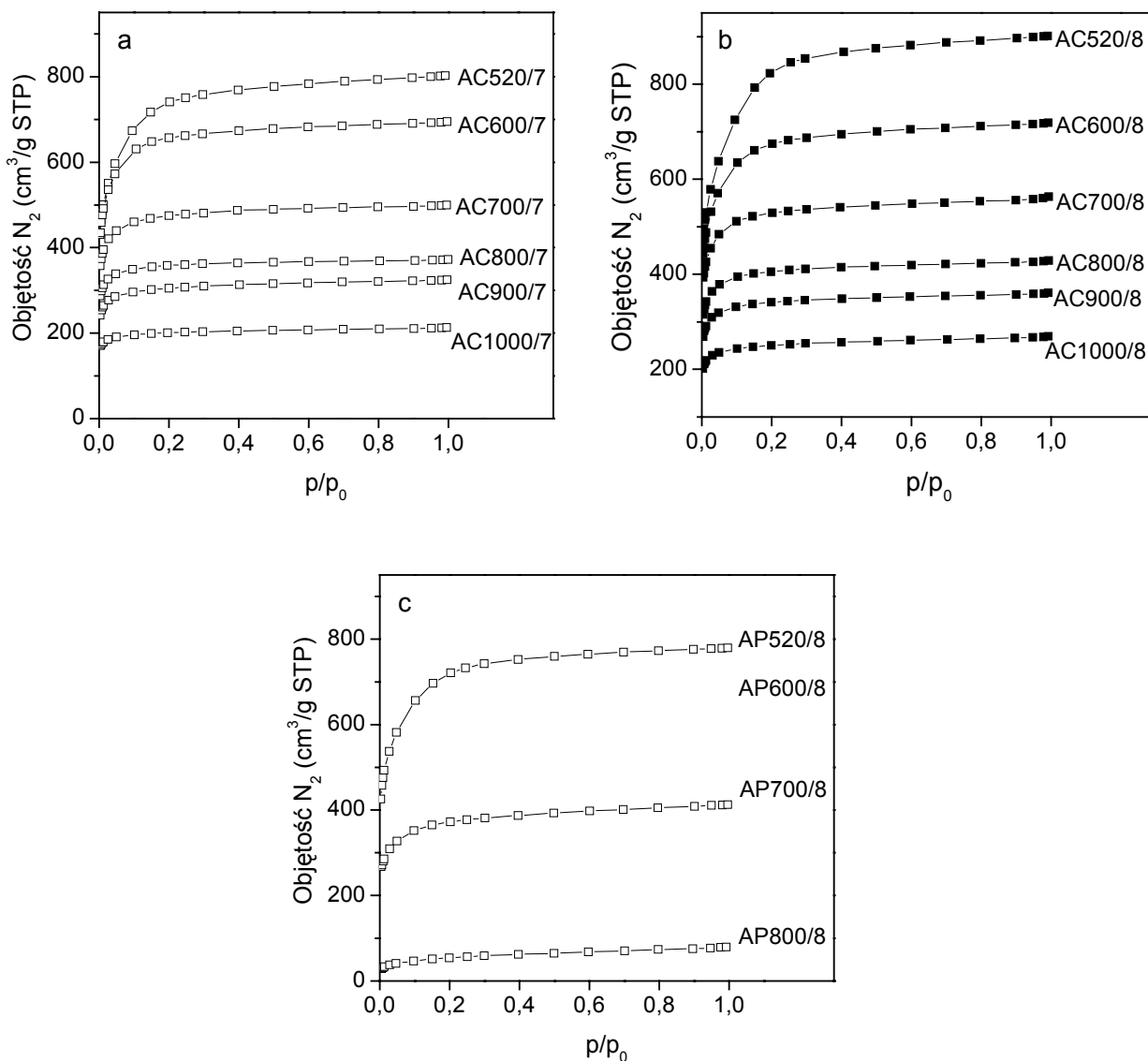
Aktywację produktów karbonizacji węgla „Szczygłowice” przeprowadzono w dwóch temperaturach – 700 i 800°C, przy czasie reakcji 1h i stosunku KOH/surowiec 3:1. Otrzymane



węgle aktywne oznaczono symbolami, odpowiednio, AC520/7, AC600/7...AC1000/7 i AC520/8, AC600/8...AC1000/8.

Aktywację koksów pakowych przeprowadzono tylko w 800°C. Otrzymano węgle aktywne oznaczone symbolami AP520/8, AP600/8...AP1000/8.

Na Rysunku 27 przedstawiono izotermę adsorpcji N<sub>2</sub> w 77K dla poszczególnych serii węgla aktywnych.



**Rys. 27.** Izotermę adsorpcji N<sub>2</sub> w 77K na produktach karbonizacji węgla „Szczygłowice” aktywowanych w 700 (a) i 800°C (b) oraz paku węglowego aktywowanych w 800°C (c).

Kształt izoterm adsorpcji wszystkich produktów aktywacji badanych w tej części pracy jest zbliżony do typu 1, co wskazuje na zdecydowanie mikroporowaty charakter badanych materiałów. Pojemność adsorpcyjna azotu w 77K wyraźnie maleje ze wzrostem temperatury

obróbki termicznej materiału poddawanego aktywacji. Wyrzewanie koksów pakowych w temperaturze powyżej 800°C powoduje całkowitą utratę zdolności adsorpcji N<sub>2</sub> w 77K na otrzymanych z nich materiałach porowatych.

Parametry struktury porowatej wyznaczone na podstawie izoterm adsorpcji N<sub>2</sub> na węglach aktywnych otrzymanych z produktów karbonizacji węgla kamiennego i paku węglowego podano w Tabeli 13 i 14.

**Tabela 13.** Parametry struktury porowatej produktów karbonizacji węgla „Szczygłowice” aktywowanych w 700 i 800°C, wyznaczone z izoterm sorpcji N<sub>2</sub> w 77K

Węgiel aktywny	Ubytek masy [%]	Charakterystyka porowatości								
		S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> /g]	V <sub>T</sub> [cm <sup>3</sup> /g]	V <sub>DR,N2</sub> [cm <sup>3</sup> /g]	$\frac{V_{DR,N2}}{V_T}$	L <sub>0,N2</sub> [nm]	<2nm [%]	2-3nm [%]	3-10nm [%]	>10nm [%]
AC520/7	32,0	2740	1,14	0,84	0,732	1,51	88,8	6,5	3,7	1,0
AC600/7	27,2	2510	0,99	0,83	0,833	1,27	92,4	3,8	2,8	1,0
AC700/7	23,1	1870	0,71	0,66	0,923	1,02	94,6	2,4	2,0	1,0
AC800/7	19,8	1420	0,53	0,50	0,949	0,86	95,8	2,0	1,5	0,7
AC900/7	24,8	1170	0,46	0,42	0,917	0,81	93,6	3,0	2,6	0,8
AC1000/7	16,8	800	0,30	0,28	0,933	0,65	93,0	2,9	2,6	1,5
AC520/8	34,5	3030	1,28	0,91	0,713	1,40	87,3	8,4	3,4	0,9
AC600/8	27,9	2550	1,02	0,84	0,823	1,34	91,6	4,4	3,0	1,0
AC700/8	24,9	2030	0,80	0,78	0,975	1,17	92,5	4,1	2,5	0,9
AC800/8	24,4	1550	0,61	0,56	0,913	0,94	93,3	2,9	2,5	1,3
AC900/8	26,2	1310	0,51	0,47	0,922	0,84	93,0	3,2	2,8	1,0
AC1000/8	18,6	990	0,38	0,35	0,916	0,79	92,6	2,9	3,2	1,3

Dla obu surowców ze wzrostem stopnia karbonizacji wyraźnie maleje reaktywność względem KOH. Ubytek masy podczas aktywacji w obu temperaturach koksu węglowego C1000 był blisko dwukrotnie niższy w porównaniu z C520. Dla koksów pakowych określona w ten sposób reaktywność maleje jeszcze bardziej.

Serie węgli aktywnych otrzymane z produktów karbonizacji węgla „Szczygłowice” wykazują bardzo podobną tendencję zmian parametrów struktury porowatej. Ze wzrostem stopnia karbonizacji surowca systematycznie i wyraźnie maleje całkowita objętość porów V<sub>T</sub>, objętość mikroporów V<sub>DR,N2</sub>, powierzchnia wewnętrzna S<sub>BET</sub> i średni wymiar mikroporów L<sub>0,N2</sub>. Dla danej temperatury karbonizacji nieco wyższe wartości tych parametrów wykazują

produkty aktywacji w 800°C. Dla obu serii węgla aktywnych powierzchnia  $S_{BET}$  maleje liniowo ze wzrostem temperatury karbonizacji surowca z 520 do 1000°C (Rys. 28a). Równoległe zachodzące zawężanie porów ilustruje stale malejąca wartość średnich wymiarów mikroporów  $L_{0,N_2}$  (Rys. 28b) i rosnący w przedziale 520-700°C udział mikroporów w całkowitej objętości porów  $V_{DR,N_2}/V_T$  (Rys. 28c).

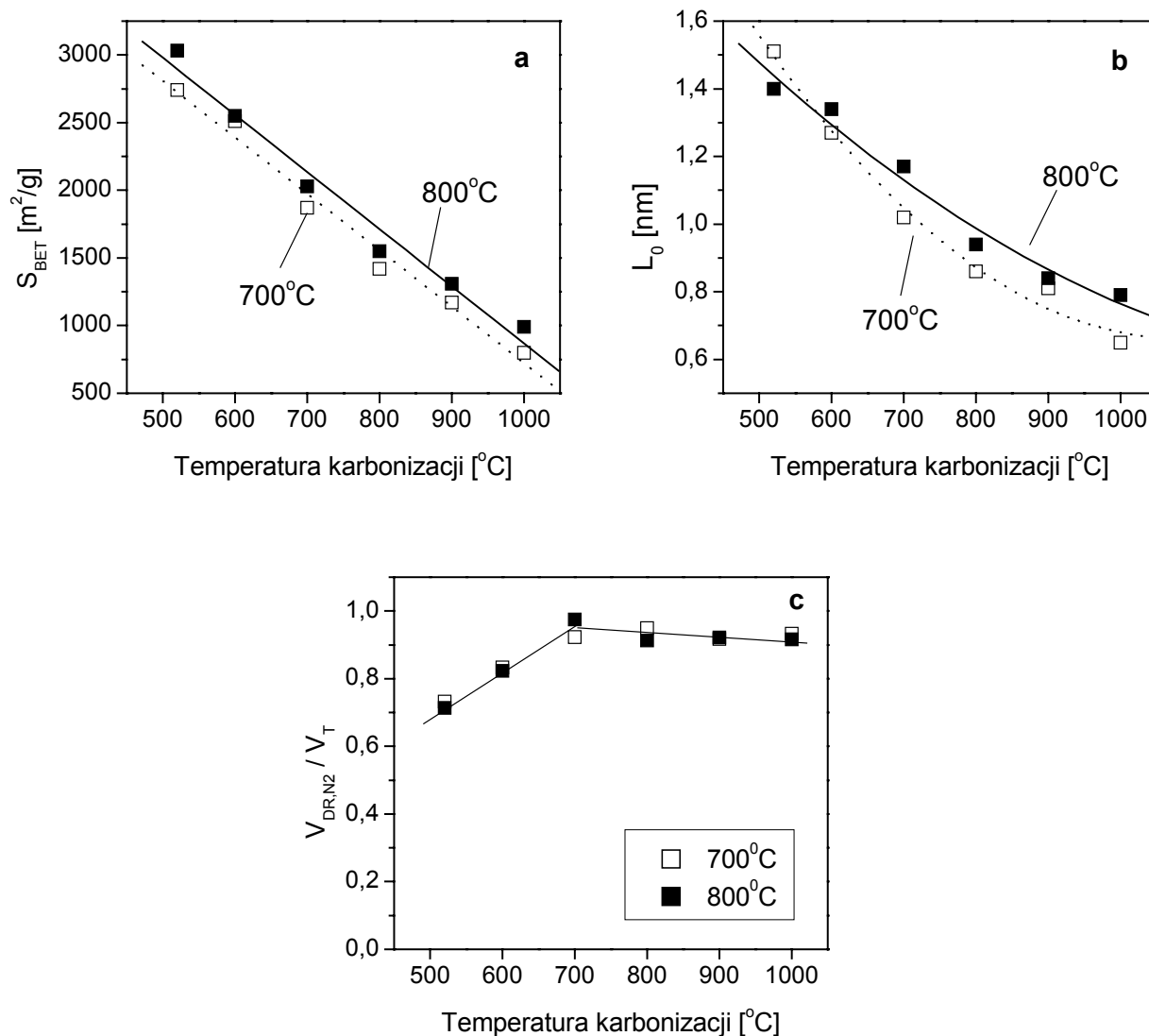
**Tabela 14.** Parametry struktury porowatej produktów karbonizacji paku węglowego aktywowanych w 800°C, wyznaczone z izoterm sorpcji  $N_2$  w 77K

Węgiel aktywny	Ubytek masy [%]	Charakterystyka porowatości								
		$S_{BET}$ [m <sup>2</sup> /g]	$V_T$ [cm <sup>3</sup> /g]	$V_{DR,N_2}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$\frac{V_{DR,N_2}}{V_T}$	$L_{0,N_2}$ [nm]	<2nm [%]	2-3nm [%]	3-10nm [%]	>10nm [%]
AP520/8	22,4	2640	1,11	0,85	0,764	1,36	90,1	6,1	3,0	0,8
AP600/8	18,8	1450	0,63	0,47	0,739	1,23	86,0	5,0	7,1	1,9
AP700/8	23,7	1410	0,59	0,47	0,809	1,06	88,7	5,5	4,6	1,2
AP800/8	17,0	190	0,11	0,06	0,553	2,53	87,7	5,4	5,5	1,4
AP900/8	16,2	~0	~0	-	-	-	-	-	-	-
AP1000/8	9,3	~0	~0	-	-	-	-	-	-	-

Nieco inaczej zachowują się produkty karbonizacji paku. Surowce wygrzewane powyżej 800°C nie ulegają aktywacji. Zwarta, silnie uporządkowana struktura węglowa P900 i P1000 uniemożliwia penetrację czynnika aktywującego wewnątrz ziaren, a ubytek masy (odpowiednio 16,2% i 9.3%) jest prawdopodobnie spowodowany częściowym zgazowaniem materiału węglowego na powierzchni ziaren.

Na Rysunku 29 przedstawiono dystrybucję wymiarów porów w aktywowanych produktach karbonizacji węgla „Szczygłowice”, obliczoną metodą DFT na podstawie izoterm adsorpcji  $N_2$ . Dla produktów aktywowanych w 700 i 800°C obserwuje się przesunięcie maksimum na histogramach w kierunku mniejszych wartości szerokości porów i zawężanie dystrybucji wymiarów w miarę wzrostu temperatury karbonizacji surowca w zakresie 520-800°C.

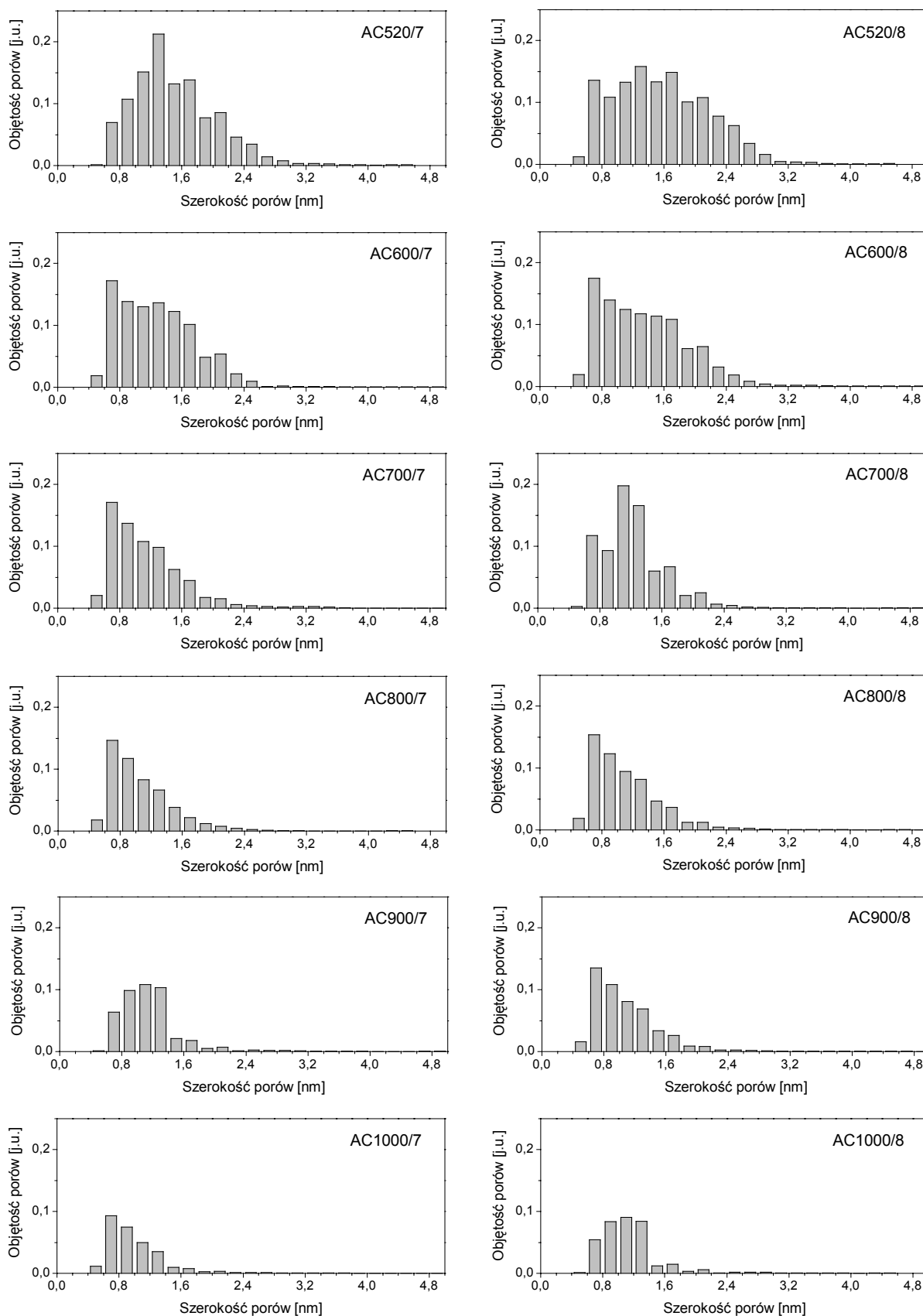
W celu pełniejszego poznania wpływu temperatury karbonizacji na rozwój porowatości w zakresie wąskich mikroporów (ultramikroporów) o szerokościach <0,8 nm, przeprowadzono pomiary adsorpcji  $CO_2$  na węglach aktywnych otrzymanych z surowców pochodzenia węglowego.



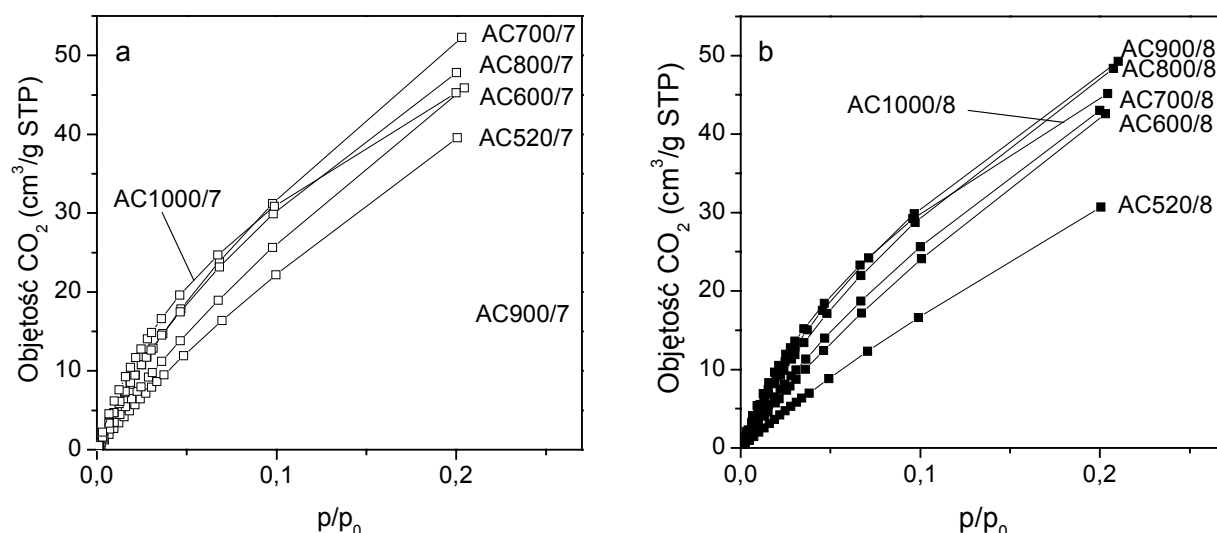
**Rys. 28.** Zmiana powierzchni  $S_{\text{BET}}$  (a), średniej szerokości mikroporów  $L_{0,\text{N}_2}$  (b) i udziału mikroporów  $V_{\text{DR},\text{N}_2}/V_{\text{T}}$  (c) węgla aktywnych otrzymanych z produktów karbonizacji węgla „Szczygłowice”, aktywowanych w 700 i 800 $^{\circ}\text{C}$ .

Na Rysunku 30 przedstawiono przykładowe izotermie adsorpcji  $\text{CO}_2$  w 273K, a w Tabeli 15 obliczone na ich podstawie objętości ( $V_{\text{DR},\text{CO}_2}$ ) i średnie wymiary ultramikroporów ( $L_{0,\text{CO}_2}$ ).

Wyniki analizy pokazują, że ani temperatura karbonizacji surowca ani temperatura aktywacji praktycznie nie wpływają na objętość ultramikroporów, która waha się w granicach 0,30-0,33  $\text{cm}^3/\text{g}$ . Nieco niższe wartości  $V_{\text{DR},\text{CO}_2}$  wykazują jedynie aktywowane produkty karbonizacji w 520 $^{\circ}\text{C}$  – AC520/7 i AC520/8. Ze wzrostem temperatury karbonizacji maleją nieco średnie wymiary ultramikroporów.



**Rys. 29.** Histogramy dystrybucji wymiarów porów produktów karbonizacji węgla „Szczygłowice” aktywowanych w 700 i 800°C, wyznaczone metodą DFT dla adsorpcji N<sub>2</sub> w 77K.

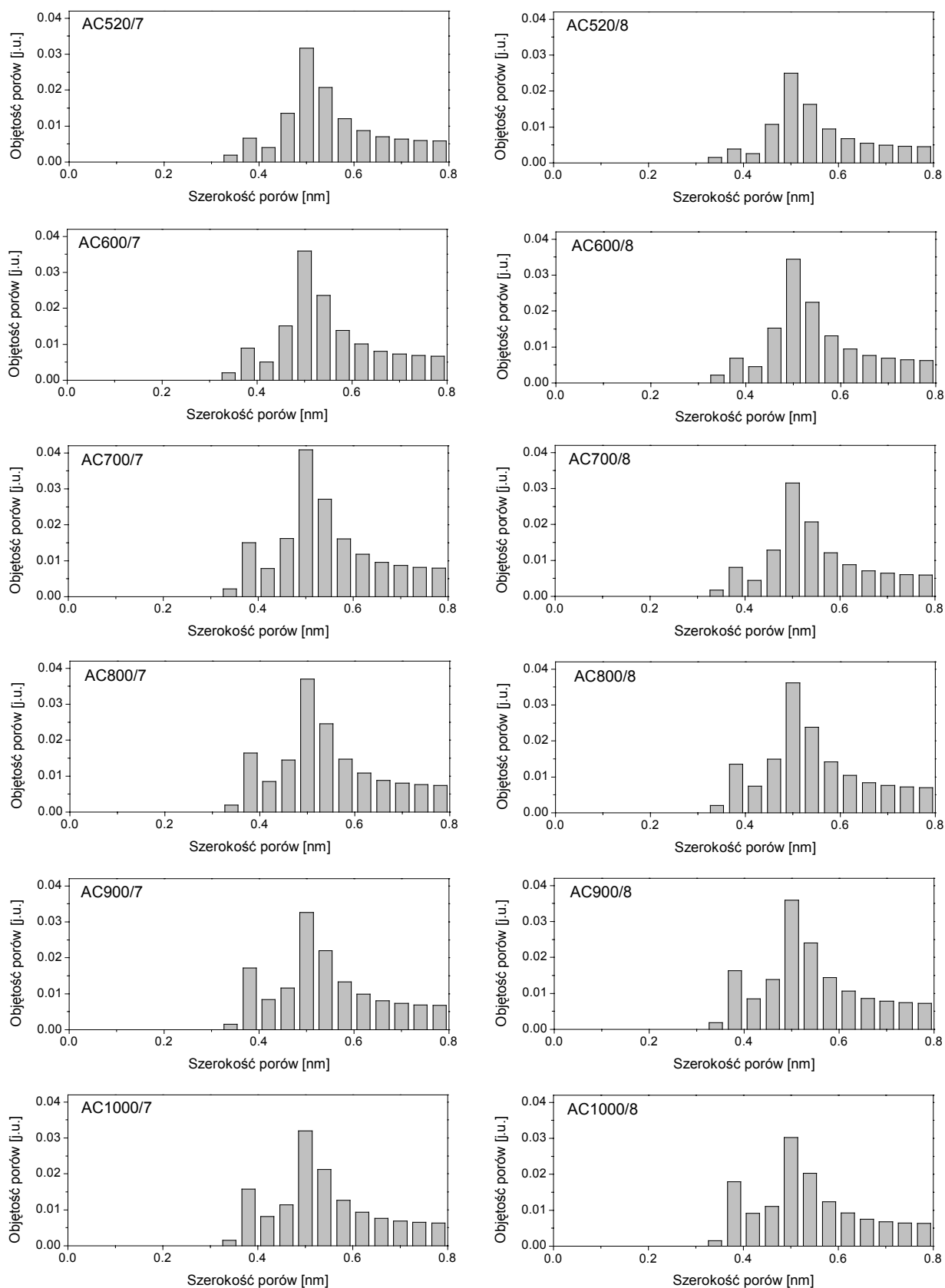


**Rys. 30.** Izotermy adsorpcji CO<sub>2</sub> w 273K na produktach karbonizacji węgla „Szczygłowice” aktywowanych w 700°C (a) i 800°C (b).  $p/p_0 = 800$  mmHg.

**Tabela 15.** Parametry struktury porowatej produktów karbonizacji węgla „Szczygłowice” aktywowanych w 700 i 800°C, wyznaczone z izoterm adsorpcji CO<sub>2</sub> w 273K

Węgiel aktywny	$V_{DR,CO_2}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$L_{0,CO_2}$ [nm]	$V_{DR,N_2} - V_{DR,CO_2}$ [cm <sup>3</sup> /g]
AC520/7	0,277	0,73	0,558
AC600/7	0,330	0,72	0,495
AC700/7	0,340	0,67	0,315
AC800/7	0,325	0,66	0,180
AC900/7	0,299	0,65	0,123
AC1000/7	0,315	0,65	-0,035
AC520/8	0,241	0,77	0,671
AC600/8	0,290	0,72	0,549
AC700/8	0,300	0,69	0,480
AC800/8	0,321	0,68	0,236
AC900/8	0,334	0,67	0,136
AC1000/8	0,300	0,64	0,050

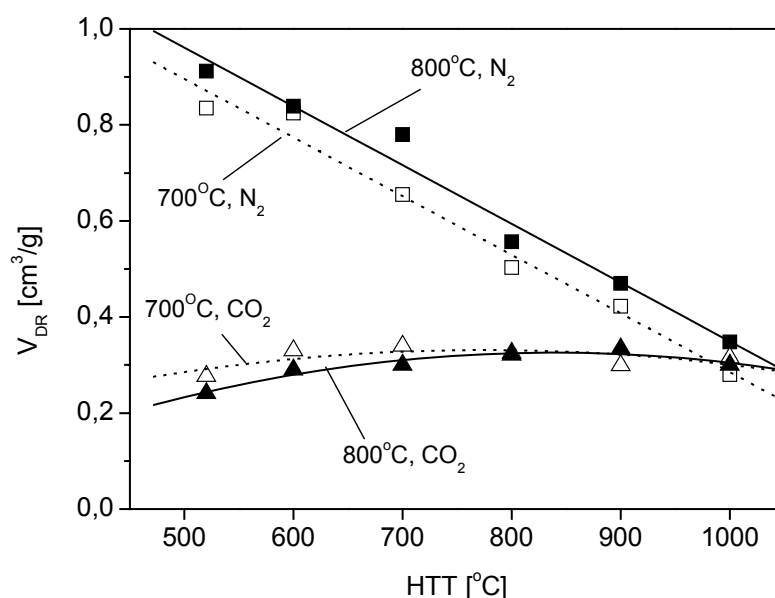
Histogramy dystrybucji wymiarów ultramikroporów aktywowanych produktów karbonizacji węgla „Szczygłowice” wyznaczone metodą DFT, przedstawiono na Rysunku 31, pokazują bardzo podobną strukturę ultramikroporów we wszystkich badanych materiałach.



**Rys. 31.** Histogramy dystrybucji wymiarów porów produktów karbonizacji węgla „Szczygłowice” aktywowanych w 700 i 800°C, wyznaczone metodą DFT dla adsorpcji CO<sub>2</sub> w 273K.

Różnice objętości mikroporów wyznaczonej z adsorpcji  $N_2$  i adsorpcji  $CO_2$ ,  $V_{DR,N_2} - V_{DR,CO_2}$ , można traktować jako objętość „szerokich” mikroporów  $>0,8$  nm w materiale. Ze wzrostem temperatury karbonizacji wartość ta maleje z 0,56 lub 0,67  $cm^3/g$  do zera.

Na Rysunku 32 przedstawiono zmianę  $V_{DR,N_2}$  i  $V_{DR,CO_2}$  ze wzrostem temperatury karbonizacji węgla „Szczygłowice”.



**Rys. 32.** Zmiana objętości mikroporów  $V_{DR,N_2}$  i ultramikroporów  $V_{DR,CO_2}$  w węglach aktywnych otrzymanych z produktów karbonizacji węgla „Szczygłowice”, aktywowanych w 700 i 800°C.

### Budowa chemiczna węgla aktywnych

Skład elementarny węgla aktywnych otrzymanych z produktów karbonizacji węgla „Szczygłowice” i paku węglowego podano w Tabeli 16.

Otrzymane węgle aktywne zawierają bardzo niewielkie ilości substancji mineralnych. Zawartości popiołu oznaczone dla wybranych prób z reguły nie przekraczały 0,2% mas.

Wszystkie otrzymane materiały porowate charakteryzują się wysokim stopniem karbonizacji ( $H^{daf} = 0,2-0,3\%$ ), praktycznie niezależnym od temperatury obróbki termicznej i natury surowca wyjściowego.

Chociaż zawartości tlenu podane w Tabeli 16 zostały obliczone z różnicy i trzeba je traktować szacunkowo, pozwalają jednak na wykazanie pewnych tendencji. Wyniki analizy potwierdzają wysoką zawartość tlenu w materiałach aktywowanych KOH, która nie ma związku z zawartością tego pierwiastka w surowcach. Grupy tlenowe zostały wprowadzone



do struktury węglowej w wyniku reakcji z KOH i wydzielania węgla aktywnego, a ich ilość jest prawie niezależna od temperatury karbonizacji surowca i natury surowca wyjściowego. Można jedynie zaobserwować większą zawartość tlenu w materiałach aktywowanych w niższej temperaturze ( $O^{daf} = 7-9\%$  dla serii AC z  $700^{\circ}\text{C}$  wobec  $5,5-6,8\%$  dla AC z  $800^{\circ}\text{C}$ ).

**Tabela 16.** Skład elementarny aktywowanych produktów karbonizacji węgla „Szczygłowice” i paku

Węgiel aktywny	$C^{daf}$ [%]	$H^{daf}$ [%]	$N^{daf}$ [%]	$S^{daf}$ [%]	$O_{diff}^1$ [%]
AC520/7	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.
AC600/7	92,5	0,2	0,2	~ 0	7,1
AC700/7	91,0	0,3	0,5	~ 0	8,2
AC800/7	91,7	0,3	0,3	~ 0	7,7
AC900/7	90,0	0,7	0,3	~ 0	9,0
AC1000/7	92,3	0,3	0,4	~ 0	7,0
AC520/8	92,6	0,8	0,2	~ 0	6,4
AC600/8	92,9	0,2	0,1	~ 0	6,8
AC700/8	92,8	0,1	0,4	~ 0	6,7
AC800/8	93,9	0,1	0,1	~ 0	5,9
AC900/8	92,8	0,9	0,1	~ 0	6,2
AC1000/8	94,2	0,2	0,2	~ 0	5,4
AP520/8	93,7	0,3	0,1	~ 0	5,9
AP600/8	93,9	0,2	0,2	~ 0	5,7
AP700/8	93,5	0,2	0,2	0,1	6,0
AP800/8	94,9	0,2	0,3	0,1	4,5
AP900/8	94,8	0,2	0,2	0,1	4,7
AP1000/8	90,0	0,2	0,2	0,1	9,5

<sup>1</sup> Obliczone z różnicy

Taką tendencję potwierdzają wyniki bezpośrednich oznaczeń tlenu wykonane dla wybranych węgla aktywowanych w  $700$  i  $800^{\circ}\text{C}$  (Tabela 17). Produkty karbonizacji węgla „Szczygłowice” i paku, aktywowane w  $800^{\circ}\text{C}$  zawierają ok.  $3,5\%$  tlenu, tj. o  $2,5-3\%$  mniej niż węgle aktywne otrzymane w  $700^{\circ}\text{C}$ .

**Tabela 17.** Wyniki bezpośrednich oznaczeń zawartości tlenu w aktywowanych produktach karbonizacji węgla „Szczygłowice” i paku węglowego

	AC520/7	AC800/7	AC520/8	AC800/8	AP520/8	AP800/8
Zawartość tlenu [%]	6,6	6,0	3,7	3,6	3,4	3,4

### Wymiary ziaren produktów karbonizacji i aktywacji

Podczas prowadzonych badań zaobserwowano zróżnicowaną wytrzymałość mechaniczną oraz uziarnienie produktów aktywacji, w zależności od temperatury karbonizacji oraz rodzaju surowca wyjściowego (węgiel lub pak).

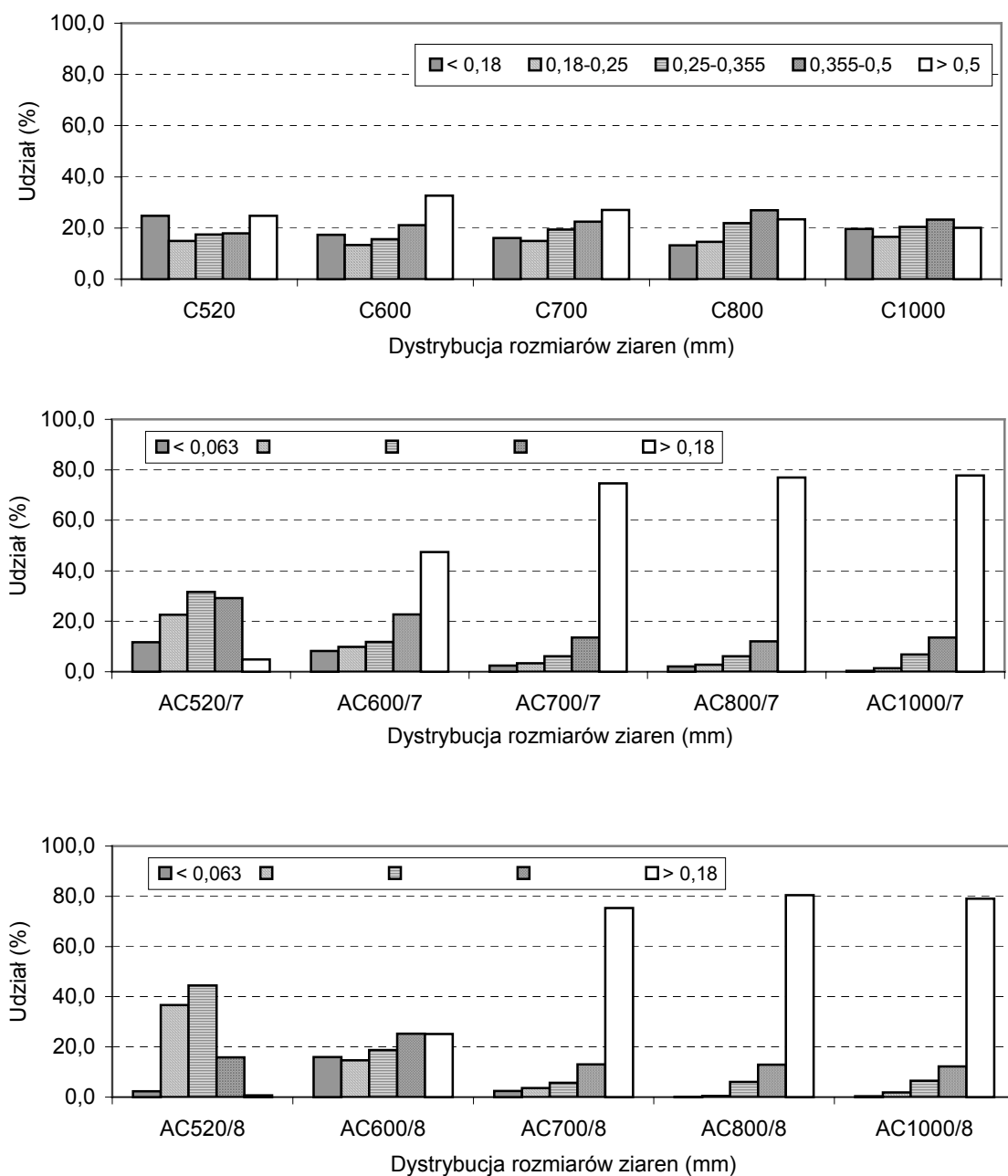
Dla badanych w tej części pracy serii produktów karbonizacji węgla kamiennego i paku przeprowadzono systematyczne badania porównawcze składu ziarnowego surowców i produktów aktywacji, stosując analizę sitową i analizator wymiarów cząstek Malvern 2000.

Na Rysunku 33 przedstawiono w formie histogramów wyniki analizy sitowej produktów karbonizacji węgla „Szczygłowice” oraz otrzymanych z nich węgli aktywnych.

Produkty karbonizacji węgla stosowane jako surowce do aktywacji posiadały uziarnienie 0,1-1,2 mm, przy czym różniły się nieco składem ziarnowym. Aktywacja półkoku z węgla C520, niezależnie od temperatury procesu, prowadzi do otrzymania typowego dla aktywacji KOH pyłowego węgla aktywnego, nie zawierającego frakcji >0,18 mm. Obróbka termiczna w stosunkowo niskiej temperaturze 600°C powoduje, że po aktywacji otrzymujemy nadal materiał pyłowy, lecz o znacznie większym udziale ziaren >18 mm. Jest to bardziej widoczne dla węgla aktywnego otrzymanego w łagodniejszych warunkach – AC600/7. Skład ziarnowy produktów karbonizacji w temperaturze 700°C i wyższej nie ulega zmianie podczas aktywacji. Zawartość frakcji <0,18 mm jest na poziomie ok. 20%, podobnie jak w surowcach.

Badania wykonane przy pomocy analizatora wymiarów cząstek potwierdzają wpływ temperatury karbonizacji węgla „Szczygłowice” na skład ziarnowy produktów aktywacji w 800°C (Rys. 34).

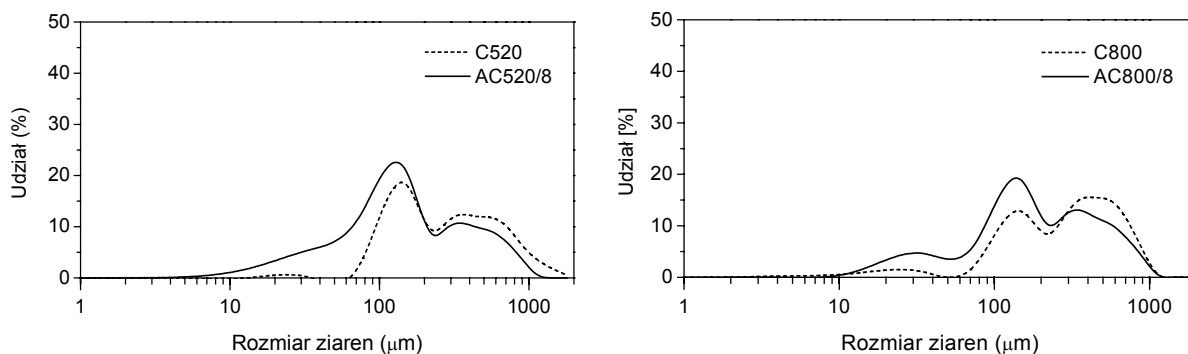
Węgłe aktywne AC520 i AC800 zachowują charakterystyczny dla surowców koksowych szeroki i bimodalny rozkład wymiarów ziaren. O rozpadzie ziaren, zachodzącym podczas aktywacji surowca, świadczy pojawienie się w węglach aktywnych frakcji o wymiarach poniżej 100 µm oraz wzmocnienie maksimum w zakresie 100–200 µm kosztem frakcji >300 µm.



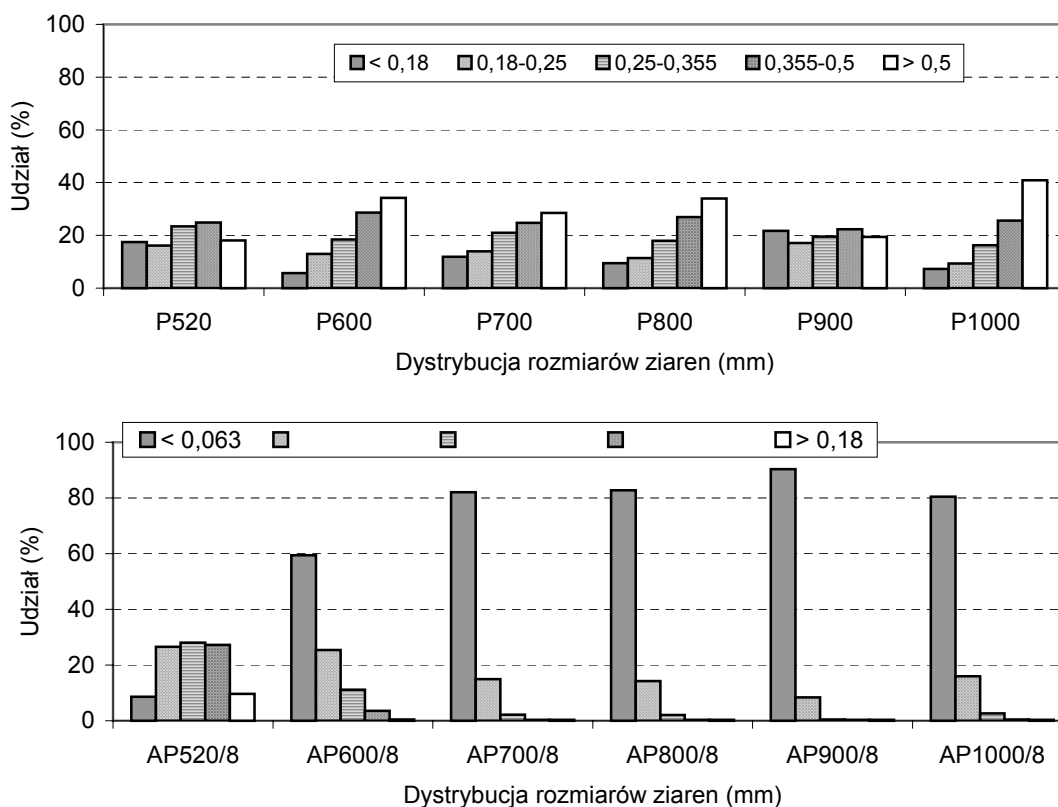
**Rys. 33.** Skład ziarnowy produktów karbonizacji węgla „Szczygłowice” i otrzymanych z nich węgla aktywnych.

Zupełnie inaczej zachowuje się podczas aktywacji produkty karbonizacji paku (Rys. 35).

Silna dezintegracja ziaren zachodzi podczas aktywacji wszystkich surowców pochodzenia pakowego, a nasila się ze wzrostem stopnia karbonizacji. Aktywowane produkty karbonizacji w 600°C i wyższych temperaturach są wybitnie pyliste o przeważającym udziale frakcji <math>< 0,063</math> mm.



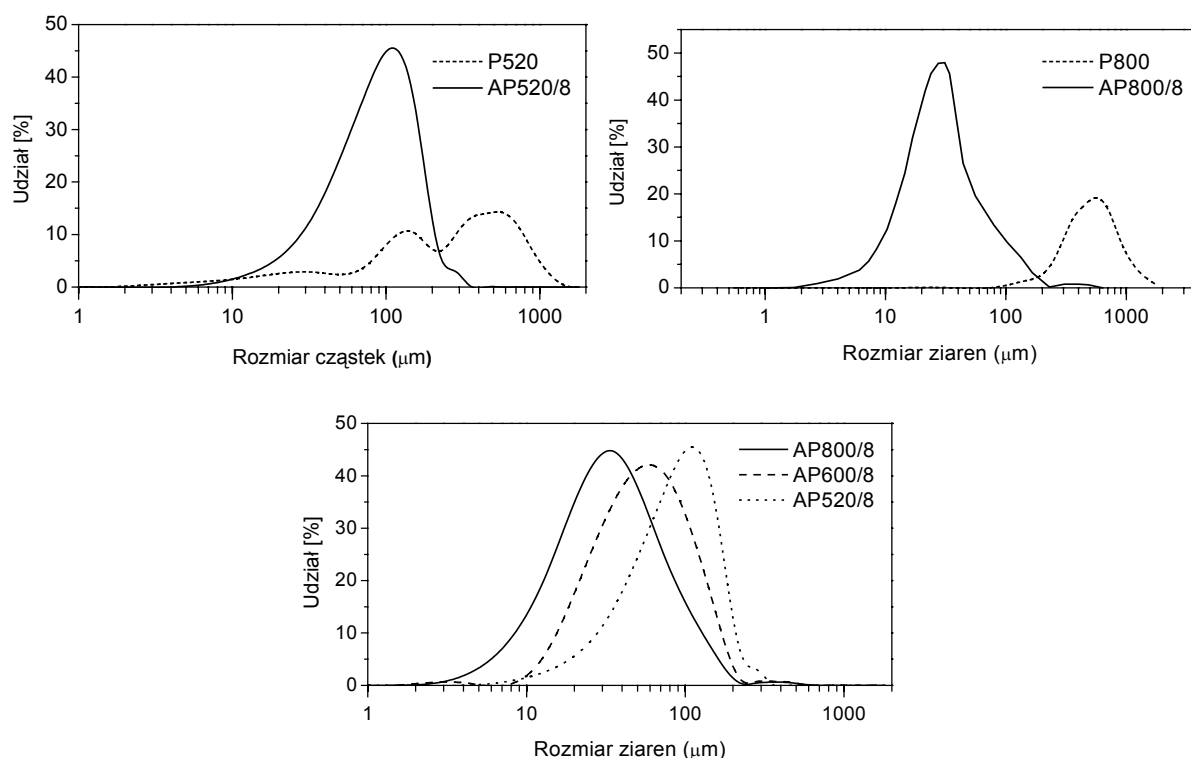
**Rys. 34.** Dystrybucja wymiarów ziaren produktów karbonizacji węgla „Szczygłowice” w 520°C i 800°C oraz otrzymanych z nich węgli aktywnych.



**Rys. 35.** Skład ziarnowy produktów karbonizacji paku węglowego i otrzymanych z nich węgli aktywnych.

Analiza wymiarów cząstek na analizatorze Malvern 2000 (Rys. 36) potwierdza wnioski z analizy sitowej. Węgłe aktywne pochodzenia pakowego wykazują stosunkowo wąski rozrzut rozmiarów ziaren, obejmujący zakres do 200 µm. O silniejszej dezintegracji ziaren ze wzrostem temperatury karbonizacji świadczy przesunięcie maksimum na krzywej dystrybucji

z ok. 110  $\mu\text{m}$  dla AP520/8 do ok. 60  $\mu\text{m}$  dla AP600/8 i ok. 30  $\mu\text{m}$  dla AP800/8. W przypadku AP800/8 można mówić o całkowitej dezintegracji ziaren materiału wyjściowego.



**Rys. 36.** Dystrybucja wymiarów ziaren produktów karbonizacji paku w 520°C i 800°C oraz otrzymanych z nich węgla aktywnych.

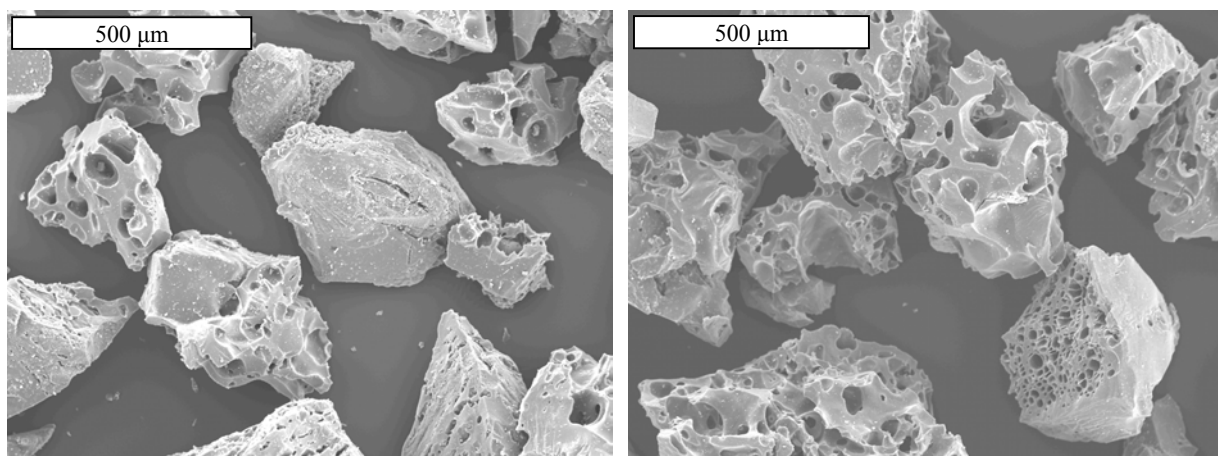
### Morfologia ziaren produktów karbonizacji i aktywacji

Obserwacje kształtu i morfologii powierzchni ziaren przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego wykonano dla próbek produktów karbonizacji węgla „Szczygłowice” i paku w 520°C i 800°C oraz otrzymanych z nich w 800°C węgla aktywnych.

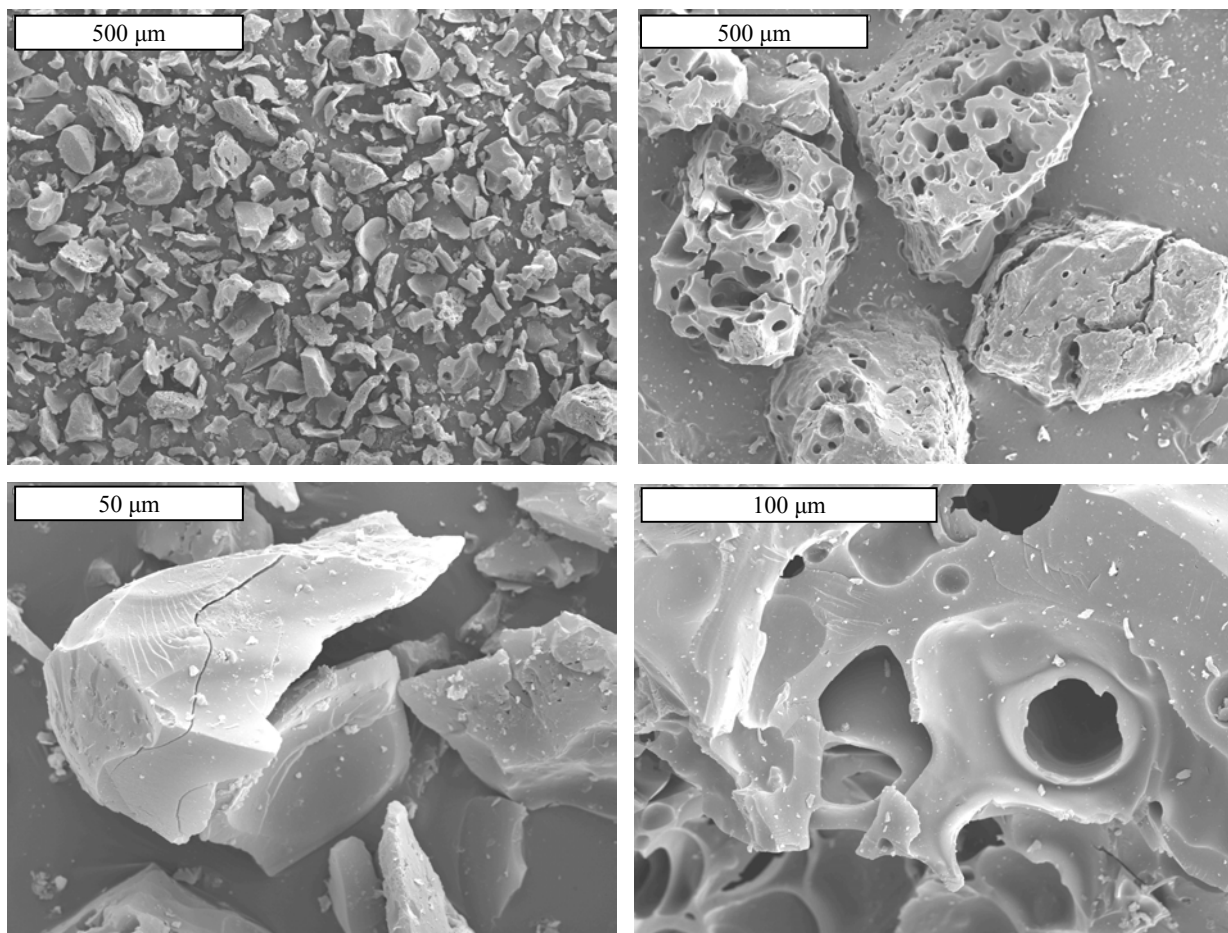
Na Rysunku 37 przedstawiono zdjęcia SEM produktów karbonizacji węgla w 520 i 800°C.

Obydwa produkty karbonizacji węgla wykazują podobną morfologię. Izometryczne ziarna zawierają liczne duże pory. Ich ilość zwiększa się nieco wraz ze wzrostem temperatury karbonizacji. Jest to efekt wydzielania lotnych produktów odgazowania, charakterystyczny dla produktów karbonizacji węgla kamiennych o dużej zdolności spiekania.

Obserwacja ziaren AC520 (Rys. 38 po lewej) potwierdza częściowe rozdrobnienie CS podczas aktywacji w 800°C. Przy większym powiększeniu widać ziarna z widocznymi



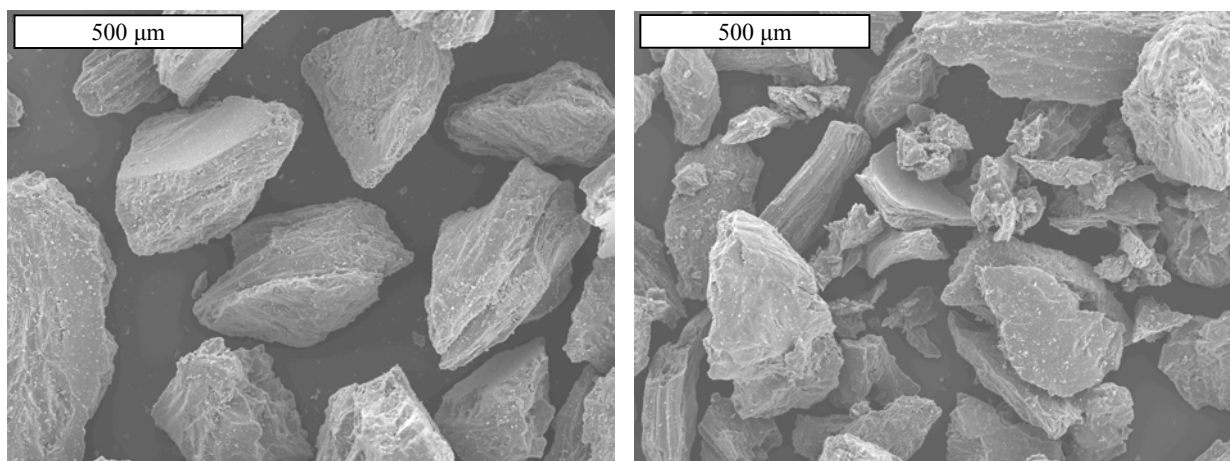
**Rys. 37.** Zdjęcia SEM produktów karbonizacji węgla „Szczygłowice” w 520°C, C520 (po lewej) i w 800°C, C800 (po prawej).



**Rys. 38.** Zdjęcia SEM węgla aktywnych otrzymanych z produktów karbonizacji węgla „Szczygłowice” w 520°C, AC520/8 (po lewej) i w 800°C, AC800/8 (po prawej).

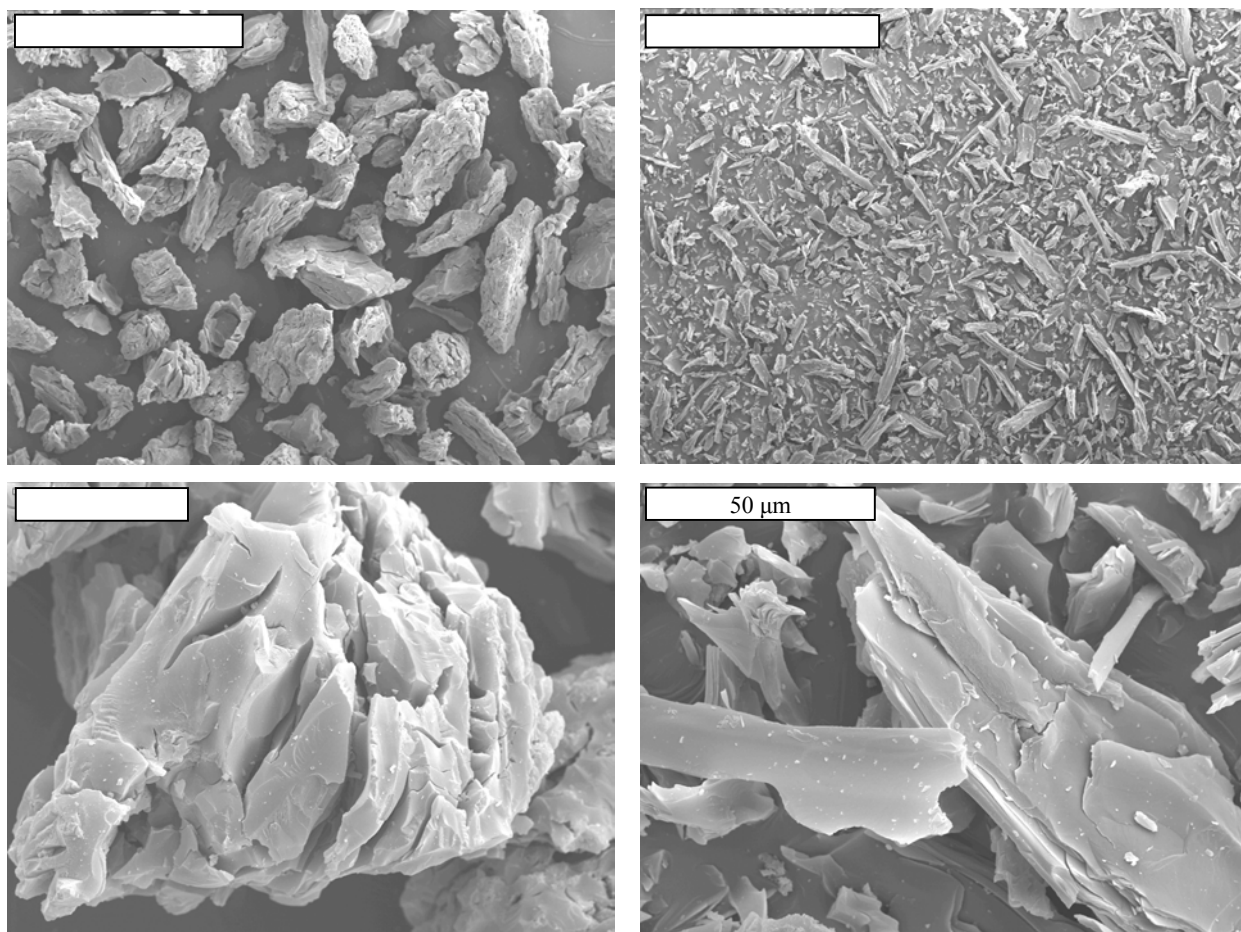
pęknięciami, co wskazuje, że rozpad ziaren pogłębia się z postępem aktywacji. Natomiast w wyniku aktywacji C800 otrzymujemy materiał AC800/8 o prawie nienaruszonym pierwotnym kształcie ziaren, z widocznymi dużymi makroporami, powstałymi jeszcze podczas karbonizacji węgla (Rys. 38 po prawej). Wydaje się, że aktywacja nie powoduje zwiększenia liczby ani wymiarów tych porów.

Zdjęcia SEM produktów karbonizacji paku (Rys. 39) pokazują wydłużony kształt ziaren, wynikający z silnie anizotropowej tekstury, powodującej specyficzne rozkruszanie się ziaren materiału podczas rozdrabniania. Anizometria wymiarów ziaren nasila się w wyższych temperaturach obróbki termicznej paku (P800), jako efekt postępującej orientacji krystalitów. Przy stosowanym powiększeniu, brak jest widocznych makroporów.



**Rys. 39.** Zdjęcia SEM produktów karbonizacji paku w 520°C, P520 (po lewej) i w 800°C, P800 (po prawej).

Zdjęcia SEM produktu aktywacji półkoks z paku AP520/8 (Rys. 40 po lewej) wskazują, że stopień dezintegracji ziaren jest podobny jak w przypadku AC520/8. Jednak ich anizometryczny kształt oraz ukierunkowane pęknięcia i szczeliny w pojedynczych ziarnach, widoczne w dużym powiększeniu sugerują, że na sposób rozpadu duży wpływ ma uporządkowana i silnie zorientowana struktura koksu. Wpływ anizotropowej budowy kokсів pakowych na sposób i stopień dezintegracji ziaren w trakcie reakcji z KOH, jeszcze bardziej uwidacznia się w przypadku aktywacji koksu otrzymanego w 800°C (Rys. 40 po prawej). Ziarna materiału uległy jeszcze większej dezintegracji oraz posiadają igłowy kształt. Widoczna jest charakterystyczna warstwowa struktura odpowiadająca uporządkowanemu ułożeniu warstw grafenowych.



**Rys. 40.** Zdjęcia SEM węgla aktywnych otrzymanych z produktów karbonizacji paku w 520°C, AP520/8 (po lewej) i w 800°C, AP800/8 (po prawej).

## 5.2. Wpływ warunków aktywacji na rozwój porowatości

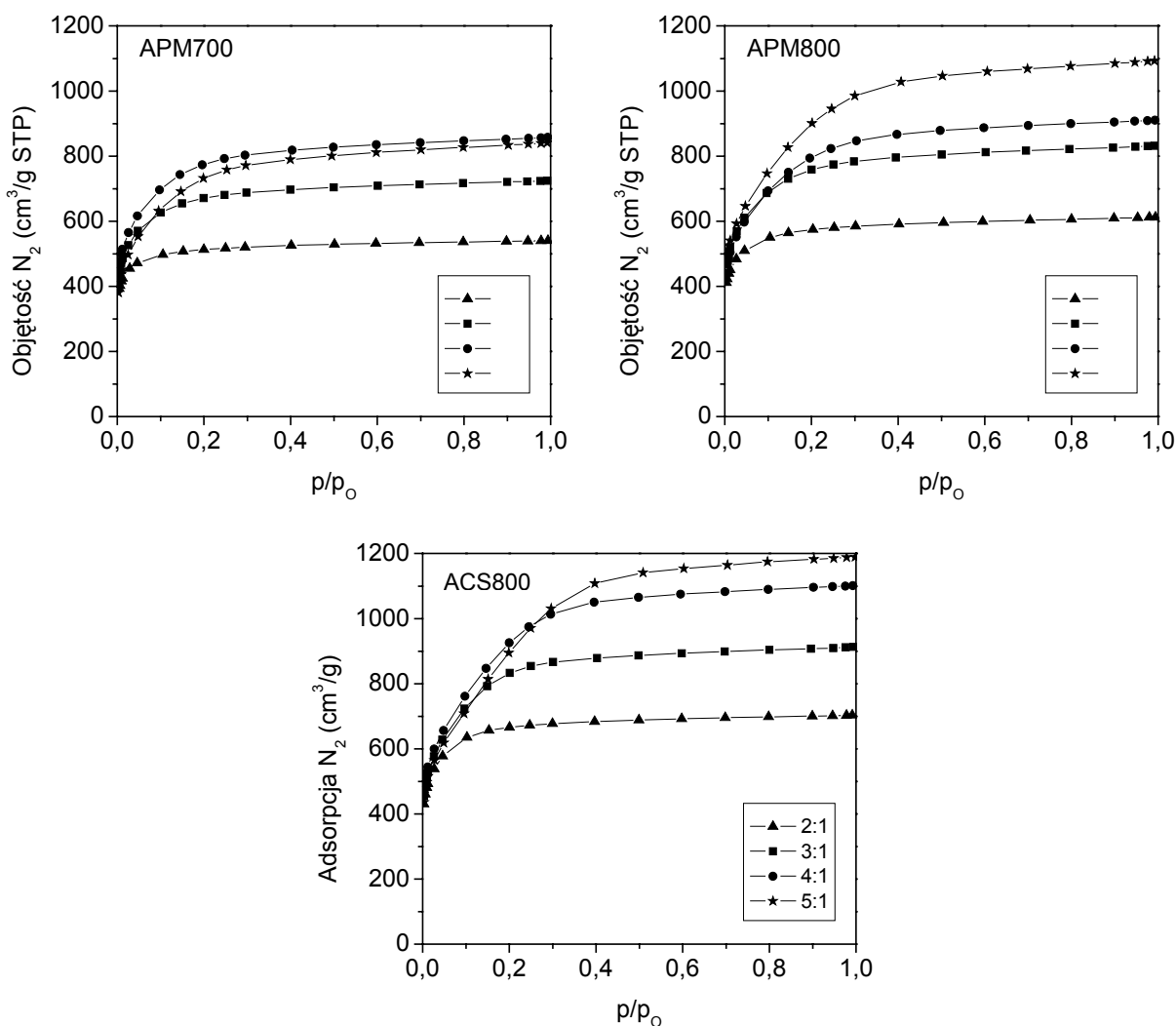
W badaniach nad wpływem warunków aktywacji KOH na strukturę porowatą węgla aktywnych stosowano dwa surowce: mezofazę pakową oznaczoną symbolem PM i półkoks z węgla „Szczygłowice” – CS.

Określono wpływ składu mieszaniny reakcyjnej, temperatury i czasu aktywacji oraz typu reaktora na strukturę porowata oznaczaną metodą sorpcji N<sub>2</sub> w 77K. Procesy aktywacji przeprowadzono w łódkach niklowych o małej pojemności (5-7g mieszaniny reakcyjnej), co powoduje, że parametry struktury porowatej mogą się różnić od prezentowanych dla podobnych materiałów w poprzednich częściach pracy.



### 5.2.1. Skład mieszaniny reakcyjnej

Przeprowadzono procesy aktywacji mezofazy w 700°C i 800°C przez 1h oraz półkoku z węgla w 800°C przez 1h, zmieniając stosunek KOH/surowiec w granicach od 2:1 do 5:1. Otrzymane węgle aktywne oznaczono symbolami APM700 2:1...APM700 5:1, APM800 2:1...APM700 5:1, ACS800 2:1...ACS800 5:1. Izotermie adsorpcji N<sub>2</sub> w 77K na produktach aktywacji pokazano na Rysunku 41, a wyniki analiz struktury porowatej zestawiono w Tabeli 18.



**Rys. 41.** Izotermie adsorpcji N<sub>2</sub> w 77K na węglach aktywnych otrzymanych w procesie aktywacji mezofazy i półkoku z węgla „Szczygłowice” przy różnym stosunku KOH/surowiec.

Niezależnie od użytego surowca i temperatury procesu, zwiększenie stosunku KOH/surowiec w mieszaninie reakcyjnej powoduje większy ubytek masy podczas aktywacji oraz wzrost porowatości otrzymanego węgla aktywnego (Rys. 42a i b). Maleje jednak udział mikroporów

całkowitej objętości wewnętrznej (Rys. 42c) oraz wzrasta średni wymiar mikroporów  $L_{0,N_2}$  (Rys. 42d).

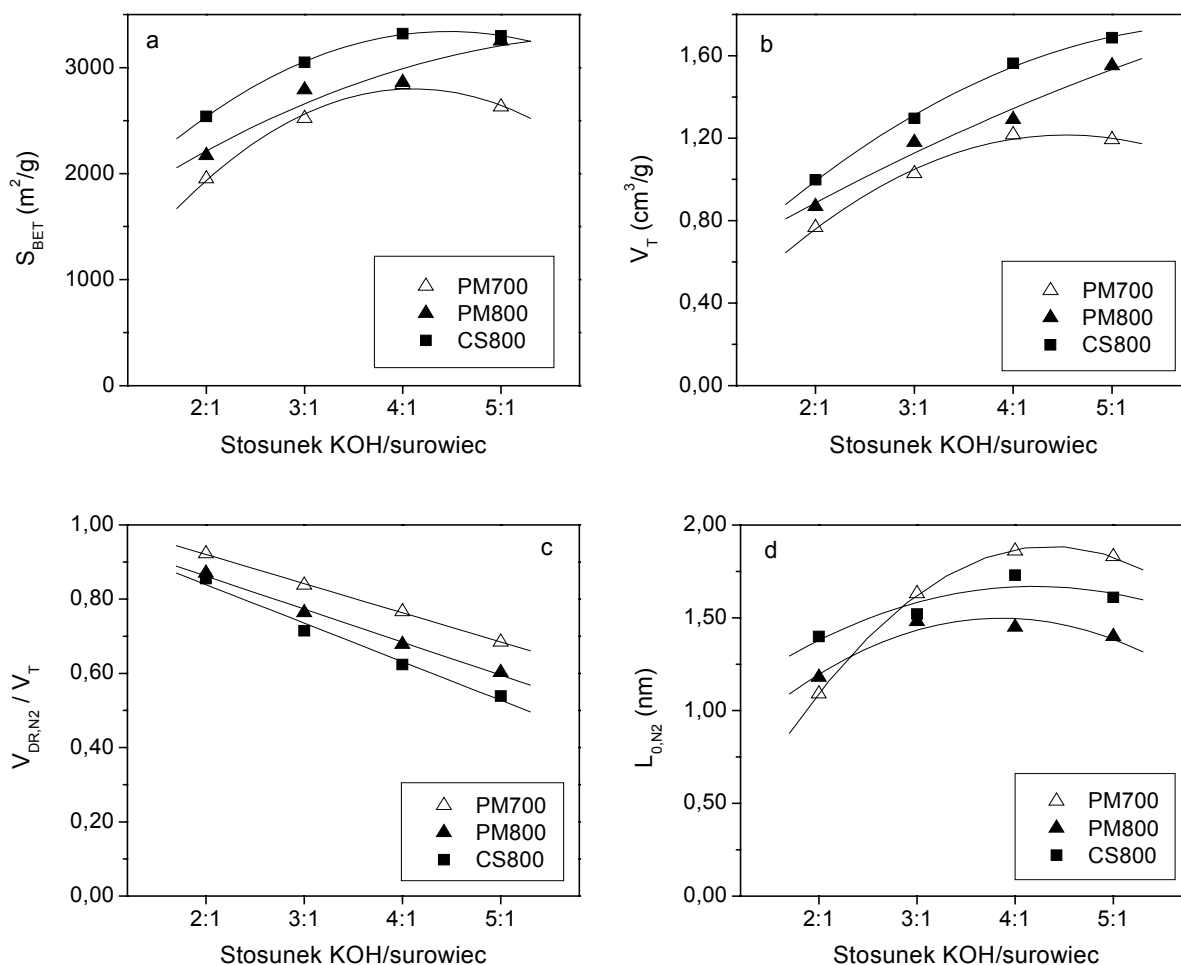
**Tabela 18.** Wpływ stosunku KOH/surowiec na parametry struktury porowatej produktów aktywacji

Węgiel aktywny	Ubytek masy [%]	Charakterystyka porowatości								
		$S_{BET}$ [m <sup>2</sup> /g]	$V_T$ [cm <sup>3</sup> /g]	$V_{DR,N_2}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$L_{0,N_2}$ [nm]	$\frac{V_{DR,N_2}}{V_T}$	Dystrybucja wymiarów porów			
							<2nm [%]	2-3nm [%]	3-10nm [%]	>10nm [%]
APM700 2:1	19,0	1950	0,77	0,71	1,09	0,922	93,7	3,1	2,5	0,6
APM700 3:1	20,8	2520	1,03	0,86	1,63	0,838	90,6	5,3	3,3	0,8
APM700 4:1	27,9	2840	1,22	0,93	1,86	0,766	87,0	7,8	4,1	0,9
APM700 5:1	33,7	2630	1,19	0,82	1,83	0,684	82,2	10,9	5,4	1,2
APM800 2:1	18,7	2170	0,87	0,76	1,18	0,870	91,5	4,4	3,2	0,8
APM800 3:1	26,1	2790	1,18	0,90	1,48	0,764	88,1	7,1	3,8	0,9
APM800 4:1	32,5	2860	1,29	0,88	1,45	0,678	82,5	11,6	4,7	1,0
APM800 5:1	37,0	3250	1,55	0,93	1,40	0,602	76,6	15,6	6,5	1,1
ACS800 2:1	35,8	2540	1,00	0,85	1,40	0,855	92,6	4,1	2,6	0,6
ACS800 3:1	37,7	3050	1,30	0,93	1,52	0,715	86,7	8,9	3,3	0,8
ACS800 4:1	44,8	3320	1,56	0,98	1,73	0,624	78,0	16,1	4,8	0,9
ACS800 5:1	49,2	3300	1,69	0,91	1,61	0,539	66,8	22,8	7,5	1,4

Pewna anomalia w rozwijaniu się struktury porowatej występuje dla APM700 przy stosunku KOH/surowiec 5:1, gdzie pomimo większego ubytku masy surowca, otrzymano materiały mniej porowate niż po aktywacji przy stosunku 4:1.

### 5.2.2. Temperatura aktywacji

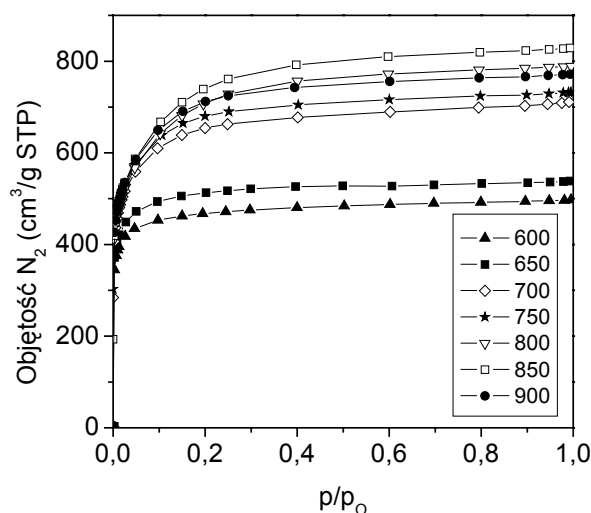
Przeprowadzono serię procesów aktywacji mezofazy pakowej przy składzie mieszaniny reakcyjnej KOH/mezofaza 3:1 i czasie reakcji 2h, zmieniając temperaturę w zakresie 600-900°C. Otrzymane węgle aktywne oznaczone symbolami APM600, APM650...APM900. Izotermy adsorpcji azotu w 77K na otrzymanych węglach aktywnych przedstawiono na Rysunku 43.



**Rys. 42.** Wpływ stosunku KOH/surowiec na parametry struktury porowatej produktów aktywacji mezofazy i półkoks z węgla: powierzchnię  $S_{BET}$  (a), całkowitą objętość porów (b), udział mikroporów w całkowitej objętości (c) i średni wymiar mikroporów (d).

Wszystkie izotermy mają kształt zbliżony do typu 1. Na podstawie ich położenia można stwierdzić, że przy stosunku KOH/mezofaza 3:1 i czasie reakcji 2h, wzrost temperatury aktywacji w zakresie 600-700°C ma znaczący wpływ na rozwój porowatości. Dalsze podnoszenie temperatury ma mniejszy wpływ na zdolność adsorpcji N<sub>2</sub>. Parametry struktury porowatej otrzymanych węgli aktywnych podano w Tabeli 19, a na Rysunku 44a-d przedstawiono zmiany powierzchni wewnętrznej  $S_{BET}$ , objętości porów  $V_T$ , objętość mikroporów  $V_{DR,N_2}$  i średnich wymiarów mikroporów  $L_{0,N_2}$ .

Wyniki potwierdzają duży wpływ wzrostu temperatury w zakresie 600-700°C na rozwój porowatości. Zmiana temperatury aktywacji między 700-900°C powoduje znacznie mniejsze zmiany. Powierzchnia  $S_{BET}$  zmienia się w granicach 2400-2700 m<sup>2</sup>/g,  $V_T$  między 1,01 a 1,18 cm<sup>3</sup>/g,  $V_{DR,N_2}$  rośnie z 0,80 do 0,84 cm<sup>3</sup>/g. Bardziej zauważalnym efektem wzrostu temperatury w tym zakresie jest poszerzenie mikroporów (Rys. 44d).

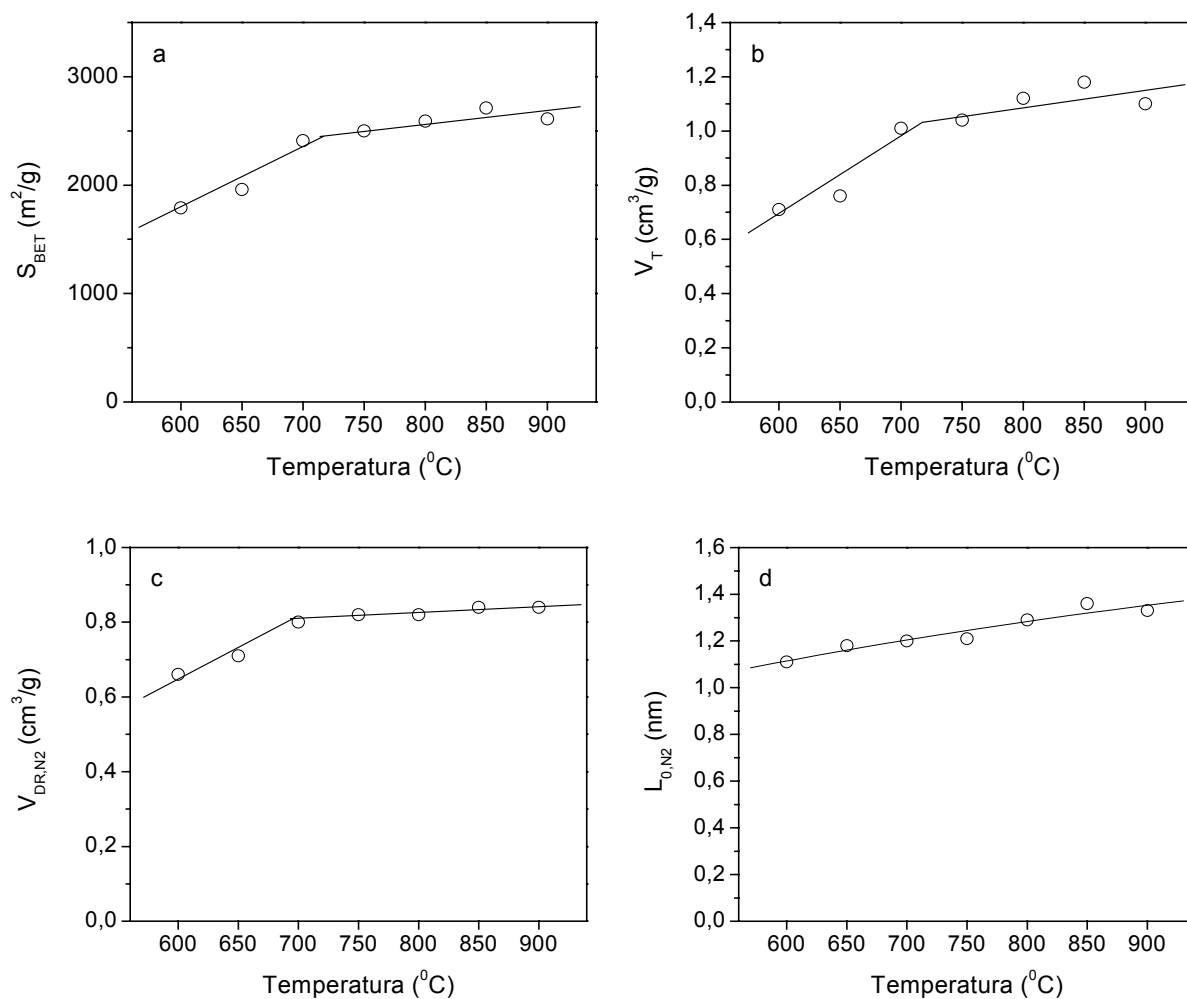


**Rys. 43.** Izotermy adsorpcji N<sub>2</sub> w 77K na węglach aktywnych otrzymanych w procesie aktywacji mezofazy w różnych temperaturach (KOH/surowiec 3:1, czas reakcji 2h).

**Tabela 19.** Wpływ temperatury reakcji na strukturę porowatą węgla aktywnych otrzymanych w procesie aktywacji mezofazy (KOH/surowiec 3:1, 2h).

Węgiel aktywny	Ubytek masy [%]	Charakterystyka porowatości								
		S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> /g]	V <sub>T</sub> [cm <sup>3</sup> /g]	V <sub>DR,N2</sub> [cm <sup>3</sup> /g]	L <sub>0,N2</sub> [nm]	V <sub>DR,N2</sub> /V <sub>T</sub>	Dystrybucja wymiarów porów			
							<2nm [%]	2-3nm [%]	3-10nm [%]	>10nm [%]
APM600	21,6	1790	0,71	0,66	1,11	0,930	93,2	3,2	2,7	0,9
APM650	22,8	1960	0,76	0,71	1,18	0,934	92,2	3,6	3,2	1,0
APM700	22,7	2410	1,01	0,80	1,20	0,792	90,7	5,3	3,3	0,7
APM750	22,8	2500	1,04	0,82	1,21	0,788	90,8	5,5	3,1	0,6
APM800	27,5	2590	1,12	0,82	1,29	0,732	86,0	9,0	4,0	1,0
APM850	33,2	2710	1,18	0,84	1,36	0,712	85,3	9,3	4,3	1,1
APM900	45,3	2610	1,10	0,84	1,33	0,764	89,2	6,8	3,3	0,7

Ze wzrostem temperatury w zakresie 600-750°C ubytek masy prawie się nie zmienia, co przy wzrastającej porowatości produktu, pozwala sądzić, że jest on w większym stopniu związany z procesem karbonizacji mezofazy niż ze zgazowaniem szkieletu węglowego w wyniku reakcji z KOH. Silniejszy ubytek masy ze wzrostem temperatury występuje w zakresie 750-900°C, kiedy obserwuje się raczej poszerzenie istniejących porów niż tworzeniu nowych.

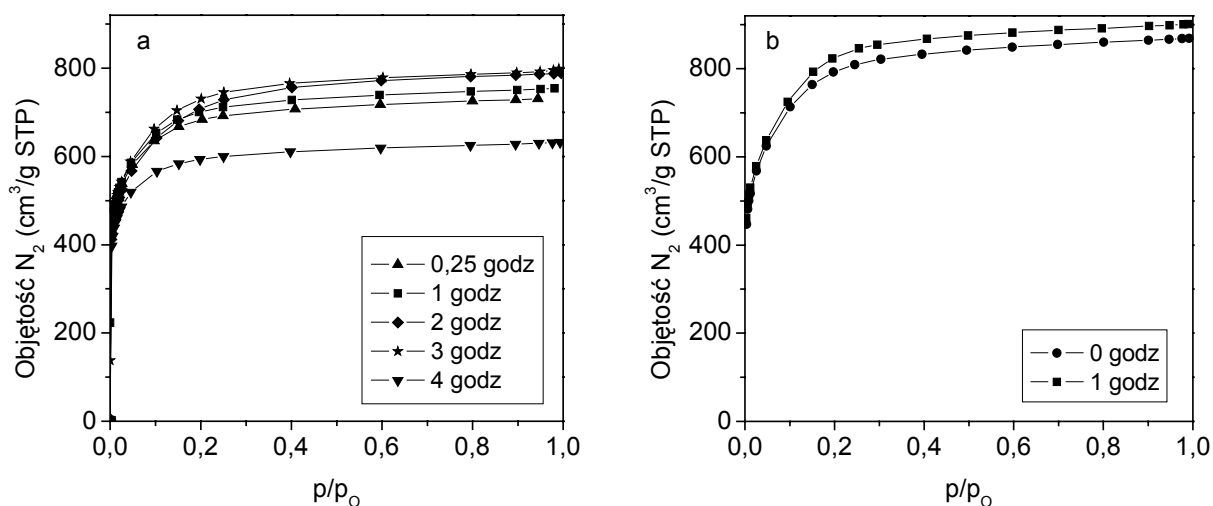


**Rys. 44.** Wpływ temperatury reakcji na parametry struktury porowatej produktów aktywacji mezofazy: powierzchnię  $S_{\text{BET}}$  (a), całkowitą objętość porów (b), udział mikroporów w całkowitej objętości (c) i średni wymiar mikroporów (d).

### 5.2.3. Czas aktywacji

Badania wpływu czasu aktywacji na rozwój struktury porowatej przeprowadzono w temperaturze 800°C przy stosunku KOH/surowiec 3:1. Dla mezofazy czas reakcji wynosił od 0,25 do 4h, a dla półkoks węgla przeprowadzono proces w 1h i bez wygrzewania izotermicznego. Otrzymane węgle aktywne oznaczono symbolami APM025, APM1...APM4 oraz ACS0 i ACS1.

Izotermy adsorpcji  $\text{N}_2$  w 77K na otrzymanych węglach aktywnych przedstawiono na Rysunku 45, a charakterystykę porowatości zamieszczono w Tabeli 20. Na Rysunku 46a-d przedstawiono zmiany parametrów struktury porowatej z czasem aktywacji.

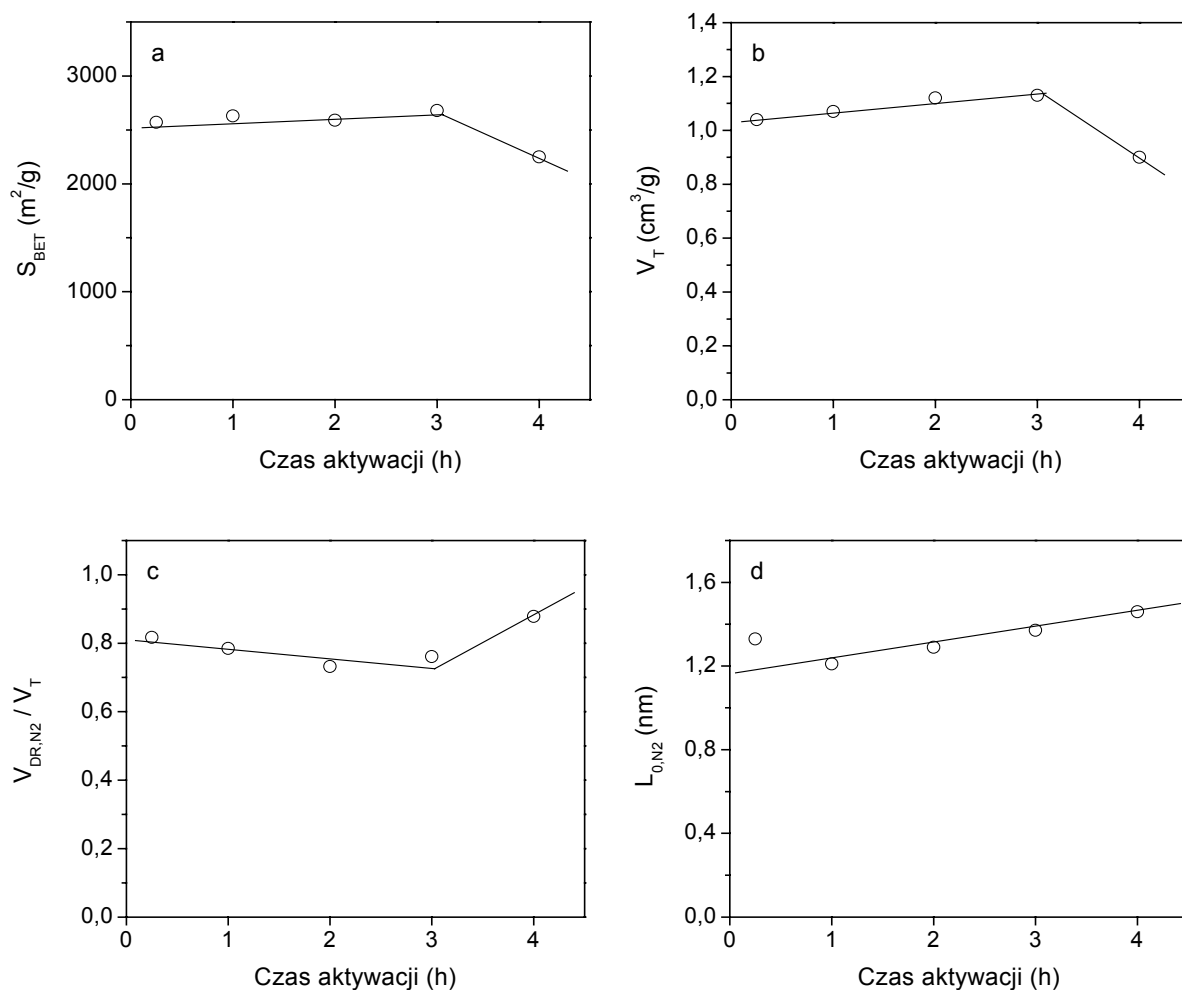


**Rys. 45.** Izotermi adsorpcji N<sub>2</sub> w 77K na węglach aktywnych otrzymanych w procesie aktywacji mezofazy (a) i półkoks z węgla „Szczygłowice” (b) w przy różnym czasie reakcji (KOH/surowiec 3:1, 800°C)

**Tabela 20.** Wpływ czasu reakcji na strukturę porowatą węgli aktywnych otrzymanych w procesie aktywacji mezofazy i półkoks z węgla „Szczygłowice”

Węgiel aktywny	Ubytek masy [%]	Charakterystyka porowatości								
		S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> /g]	V <sub>T</sub> [cm <sup>3</sup> /g]	V <sub>DR,N2</sub> [cm <sup>3</sup> /g]	L <sub>0,N2</sub> [nm]	V <sub>DR,N2</sub> /V <sub>T</sub>	Dystrybucja wymiarów porów			
							<2nm [%]	2-3nm [%]	3-10nm [%]	>10nm [%]
APM025	17,8	2570	1,04	0,85	1,33	0,817	91,3	5,5	2,8	0,4
APM1	18,4	2630	1,07	0,84	1,21	0,785	90,4	5,5	3,1	1,0
APM2	27,5	2590	1,12	0,82	1,29	0,732	86,0	9,0	4,0	1,0
APM3	28,4	2680	1,13	0,86	1,37	0,761	87,7	7,4	3,5	1,4
APM4	37,2	2250	0,90	0,79	1,46	0,878	92,0	4,1	3,0	0,9
ACS0	32,9	2930	1,23	0,91	1,60	0,740	87,9	7,6	3,6	0,9
ACS1	34,5	3030	1,28	0,93	1,50	0,727	87,3	8,4	3,4	0,9

Położenie izoterm adsorpcji dla obu serii węgli aktywnych wskazuje, że system porów kształtuje się zasadniczo w bardzo wczesnym etapie procesu, w znacznym stopniu podczas ogrzewania mieszaniny reakcyjnej do temperatury końcowej.



**Rys. 46.** Wpływ temperatury reakcji na parametry struktury porowatej produktów aktywacji mezofazy: powierzchnię  $S_{\text{BET}}$  (a), całkowitą objętość porów  $V_T$  (b), udział mikroporów w całkowitej objętości (c) i średni wymiar mikroporów (d).

W przypadku mezofazy, zwiększenie czasu wygrzewania od 0,25h do 3h powoduje nieznaczne zmiany powierzchni  $S_{\text{BET}}$  (Rys. 46a) i objętości porów  $V_T$  (Rys. 46b). Zauważalnie wzrasta szerokość mikroporów (Rys. 46d) i maleje udział mikroporów w całkowitej objętości (Rys. 46c). Dalsze wygrzewanie mieszaniny reakcyjnej do 4h, przy znacznie większym ubytku masy surowca, spowodowało zauważalne zmniejszenie powierzchni wewnętrznej i porowatości.

W wyniku aktywacja surowca węglowego w czasie 1 godziny otrzymano węgiel aktywny, który posiadał tylko nieznacznie lepiej rozwiniętą strukturę porowatą od materiału wyprodukowanego bez etapu wygrzewania izotermicznego oraz prawie identyczną dystrybucję wymiarów mezoporów.

### 5.2.4. Typ reaktora i skala procesu

W trakcie prowadzonych badań zauważono, że efekty aktywacji zależą nie tylko od stosunku reagentów oraz temperatury i czasu reakcji lecz także od typu reaktora i skali procesu.

W celu potwierdzenia tych obserwacji przeprowadzono porównawcze badania aktywacji mezofazy i półkoks z węgla w trzech stosowanych w laboratorium reaktorach niklowych określanych jako „mała łódka” (5-7g mieszaniny reakcyjnej), „duża łódka” (10-15g) i „gilza” (ok. 30g). Aktywację mezofazy przeprowadzono w temperaturze 800°C przez 1h przy stosunku KOH/surowiec 3:1, a aktywację półkoks węglowego w 750°C przez 2h przy stosunku KOH/surowiec 3:1.

W Tabeli 21 przedstawiono charakterystykę struktury porowatej otrzymanych węgli aktywnych.

Powodem zauważalnych różnic w ubytkach masy i dystrybucji wymiarów porów mogą być odmienne warunki dyfuzyjne panujące podczas aktywacji w reaktorach różnego kształtu i zawierających różną ilość wsadu.

**Tabela 21.** Wpływ typu reaktora na strukturę porowata węgla aktywnych otrzymanych w procesie aktywacji mezofazy i półkoks z węgla „Szczygłowice”

Węgiel aktywny	Ubytek masy [%]	Charakterystyka porowatości							
		$S_{BET}$ [m <sup>2</sup> /g]	$V_T$ [cm <sup>3</sup> /g]	$V_{DR,N_2}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$L_{0,N_2}$ [nm]	Dystrybucja wymiarów porów			
						<2nm [%]	2-3nm [%]	3-10nm [%]	>10nm [%]
APM - mała łódka	18,4	2630	1,07	0,84	1,21	90,4	5,5	3,1	1,0
APM - duża łódka	23,3	2980	1,34	0,90	1,43	82,1	10,6	5,5	1,8
APM - gilza	25,8	2920	1,29	0,89	1,38	84,1	9,1	4,8	2,0
ACS - mała łódka	22,5	2400	1,07	0,77	1,25	84,0	10,5	4,4	1,1
ACS - duża łódka	34,5	3030	1,28	0,91	1,40	87,3	8,4	3,4	0,9
ACS - gilza	31,5	2690	1,14	0,86	1,30	86,6	9,0	3,3	1,1

### 5.3. Modyfikacja właściwości węgla aktywnych w procesach obróbki termicznej

W tej części pracy zbadano wpływ wygrzewania węgla aktywowanych KOH w atmosferze inertyjnej i redukcyjnej na ich skład elementarny, właściwości kwasowo-



-zasadowe i strukturę porowatą. Do badań przygotowano próby węgla aktywnych ACSox i APSox, stosując aktywację półkoks z węgla „Szczygłowice” (CS) i półkoks z paku (PS) w temperaturze 700°C przy czasie wygrzewania 1h i stosunku KOH/surowiec 3:1.

Produkty aktywacji wygrzewano w 700 i 950°C w argonie, otrzymując węgle aktywne o symbolach ACSox/7I, ACSox/95I i APSox/7I, APSox/95I oraz w 700, 950 i 1100°C w wodorze – ACSox/7H, ACSox/95H, ACSox/11H i APSox/7H, APSox/95H, APSox/11H.

Wszystkie analizy wykonano na próbkach kondycjonowanych w ekcykatorze przez co najmniej dwa tygodnie.

### 5.3.1. Skład elementarny

W Tabeli 22 i 23 przedstawiono skład elementarny węgla aktywnych, otrzymanych z półkoks z węgla i paku, przed i po obróbce termicznej.

**Tabela 22** Skład elementarny aktywowanego półkoks z węgla „Szczygłowice” poddanego obróbce termicznej

Węgiel aktywny	Ubytek masy podczas wygrzewania [%]	C <sup>daf</sup> [%]	H <sup>daf</sup> [%]	N <sup>daf</sup> [%]	S <sup>daf</sup> [%]	O <sub>diff</sub> <sup>1</sup> [%]
ACSox	-	88,5	0,5	0,2	~0	10,8
ACSox/7I	11,0	90,4	0,5	0,2	0,1	9,0
ACSox/95I	14,3	93,1	0,5	0,4	0,1	5,9
ACSox/7H	12,2	96,5	0,5	0,2	0,1	2,7
ACSox/95H	24,8	97,1	0,5	0,2	0,1	2,1
ACSox/11H	28,6	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.

<sup>1</sup> Obliczone z różnicy

Węgle aktywne ACSox i APSox charakteryzują się podobnym składem elementarnym. Węgiel aktywny pochodzenia pakowego zawiera o ok. 1% więcej tlenu.

Podczas wygrzewania węgla aktywnych obserwuje się znaczny ubytek masy, który zwiększa się ze wzrostem temperatury procesu i jest o wiele większy w atmosferze redukcyjnej. Duży ubytek masy węgla aktywnych wygrzewanych w wodorze może być spowodowany hydrozgazowaniem mniej uporządkowanych fragmentów szkieletu węglowego. W porównywalnych warunkach, większy ubytek masy występuje dla węgla

aktywnych otrzymanych z surowca o gorzej uporządkowanej strukturze (seria ACSox) niż dla aktywowanego półkoku z paku (seria APSox).

**Tabela 23** Skład elementarny aktywowanego półkoku z paku poddanego obróbce termicznej

Węgiel aktywny	Ubytek masy [%]	C <sup>daf</sup> [%]	H <sup>daf</sup> [%]	N <sup>daf</sup> [%]	S <sup>daf</sup> [%]	O <sub>diff</sub> <sup>1</sup> [%]
APSox	-	87,8	0,2	0,2	0,1	11,7
APSox/7I	8,4	92,8	0,3	0,3	~0	6,6
APSox/95I	11,4	94,4	0,3	0,3	0,1	4,9
APSox/7H	9,7	97,1	0,7	0,1	0,1	2,0
APSox/95H	16,6	97,7	0,4	0,1	~0	1,8
APSox/11H	19,9	97,3	0,5	0,1	~0	2,1

<sup>1</sup> Obliczone z różnicy

Wygrzewanie ACSox w temperaturze 700°C w atmosferze argonu w niewielkim stopniu usuwa powierzchniowe grupy tlenowe (Tabela 22). O wiele silniejszy (prawie dwukrotny) spadek zawartości tlenu występuje w 950°C. Wygrzewanie w atmosferze redukcyjnej powoduje głębokie usunięcie tego pierwiastka już w 700°C.

W przypadku APSox, znaczne obniżenie zawartości tlenu zachodzi już podczas wygrzewania w atmosferze argonu w temperaturze 700°C (do 6,6%, Tabela 23). Wyższa temperatura i atmosfera redukcyjna zwiększa stopień usunięcia tego pierwiastka.

Dla obu węgli aktywnych wzrost temperatury wygrzewania w wodorze powyżej 700°C praktycznie nie wpływa na obniżenie zawartości tlenu.

### 5.3.2. Właściwości kwasowo-zasadowe

Wyniki oznaczenia zawartości grup powierzchniowych o charakterze kwasowym i zasadowym metodą Boema [53] oraz pH<sub>PZC</sub> w wyjściowych i modyfikowanych węglach aktywnych podano w Tabelach 24 i 25. Udziały grup zasadowych i poszczególnych grup kwasowych przedstawiono na Rysunkach 47 i 48.

Charakter chemiczny powierzchni węgla aktywnych otrzymanych z węgla i paku jest podobny. Duża zawartość powierzchniowych grup kwasowych (powyżej 2 meq/g) sprawia, że węgle aktywowane KOH mają kwasowy charakter (pH<sub>PZC</sub> = 5,4-5,9). Najwięcej jest grup fenolowych (1,0-1,2 meq/g) i karboksylowych (~0,7 meq/g).

**Tabela 24.** Właściwości powierzchniowe wyjściowych i wygrzewanych węgli aktywnych pochodzenia węglowego

Węgiel aktywny	O <sub>diff</sub> <sup>1</sup> [%]	Kwasowość [meq/g]				Zasadowość [meq/g]	pH <sub>PZC</sub>
		Całkowita	Grupy karboksylowe	Grupy laktonowe	Grupy fenolowe		
ACSox	10,8	2,14	0,71	0,22	1,21	0,62	5,4
ACSox/7I	9,0	1,13	0,16	0,15	0,82	0,94	8,5
ACSox/95I	5,9	0,76	0,03	0,10	0,63	1,04	8,9
ACSox/7H	2,7	0,83	0,16	0,13	0,54	0,95	8,1
ACSox/95H	2,1	0,45	0,12	0,11	0,22	0,98	9,3
ACSox/11H	n.o.	0,66	0,17	0,06	0,43	1,04	n.o

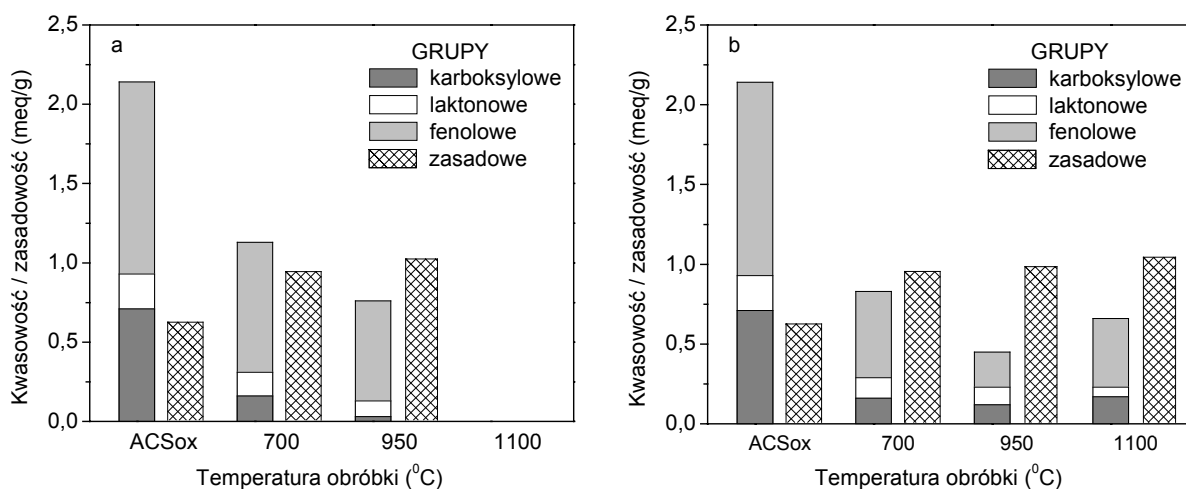
<sup>1</sup> Obliczone z różnicy

**Tabela 25.** Właściwości powierzchniowe wyjściowych i wygrzewanych węgli aktywnych pochodzenia pakowego

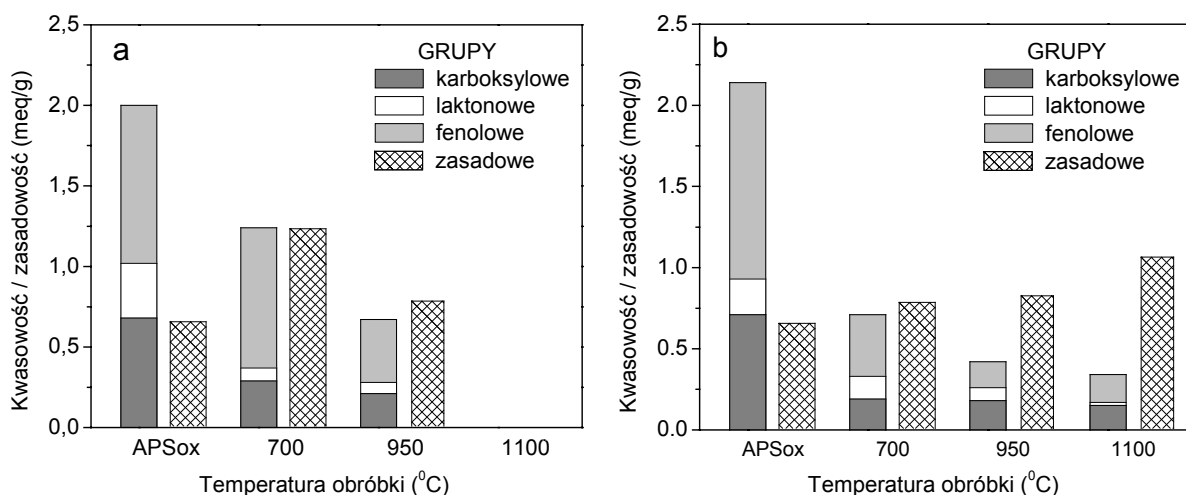
Węgiel aktywny	O <sub>diff</sub> [%]	Kwasowość [meq/g]				Zasadowość [meq/g]	pH <sub>PZC</sub>
		Całkowita	Grupy karboksylowe	Grupy laktonowe	Grupy fenolowe		
APSox	11,7	2,00	0,68	0,34	0,98	0,65	5,9
APSox/7I	6,6	1,24	0,29	0,08	0,87	1,23	6,7
APSox/95I	4,9	0,67	0,21	0,07	0,39	0,78	7,8
APSox/7H	2,0	0,71	0,19	0,14	0,38	0,78	7,8
APSox/95H	1,8	0,42	0,18	0,08	0,16	0,82	9,3
APSox/11H	2,1	0,34	0,15	0,02	0,17	1,06	8,5

Obróbka termiczna w coraz wyższej temperaturze zmienia charakter powierzchni na zasadowy, na skutek stopniowego usuwania tlenowych grup kwasowych. W łagodniejszych warunkach wygrzewania usuwane są głównie grupy karboksylowe i laktonowe. Bardziej trwale grupy fenolowe degradowane są dopiero w wyższej temperaturze i/lub w atmosferze wodoru. Obróbka termiczna w wodorze powoduje głębsze usunięcie grup kwasowych, zwłaszcza fenolowych.

Nie obserwuje się znaczącego wpływu surowca na tendencje do degradacji poszczególnych grup kwasowych pod wpływem wzrastającej temperatury wygrzewania.



Rys. 47. Zmiana zawartości grup kwasowych i zasadowych podczas wygrzewania węgla aktywnego ACSox w atmosferze argonu (a) i wodoru (b).

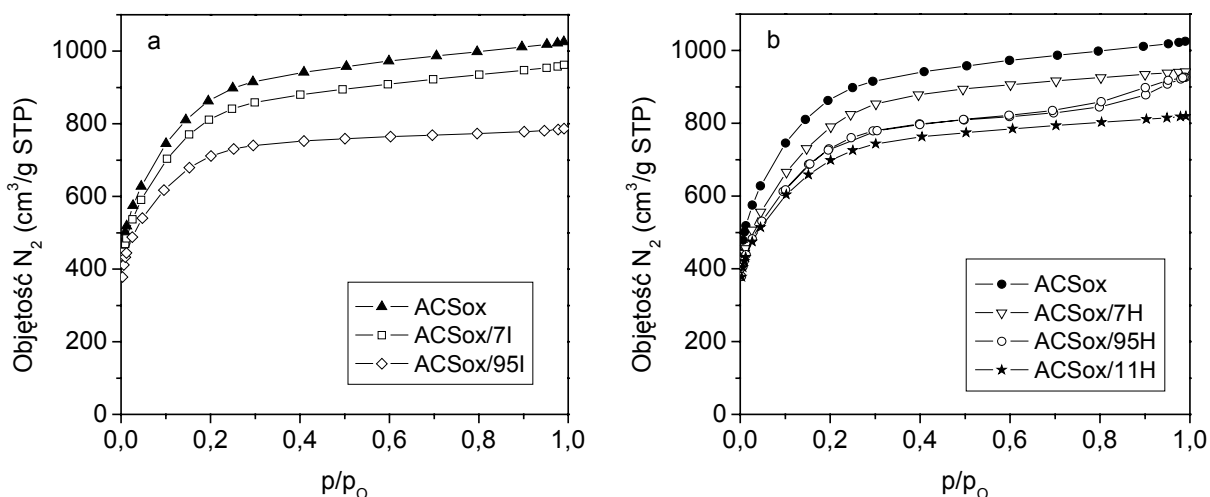


Rys. 48. Zmiana zawartości grup kwasowych i zasadowych podczas wygrzewania węgla aktywnego APSox w atmosferze argonu (a) i wodoru (b).

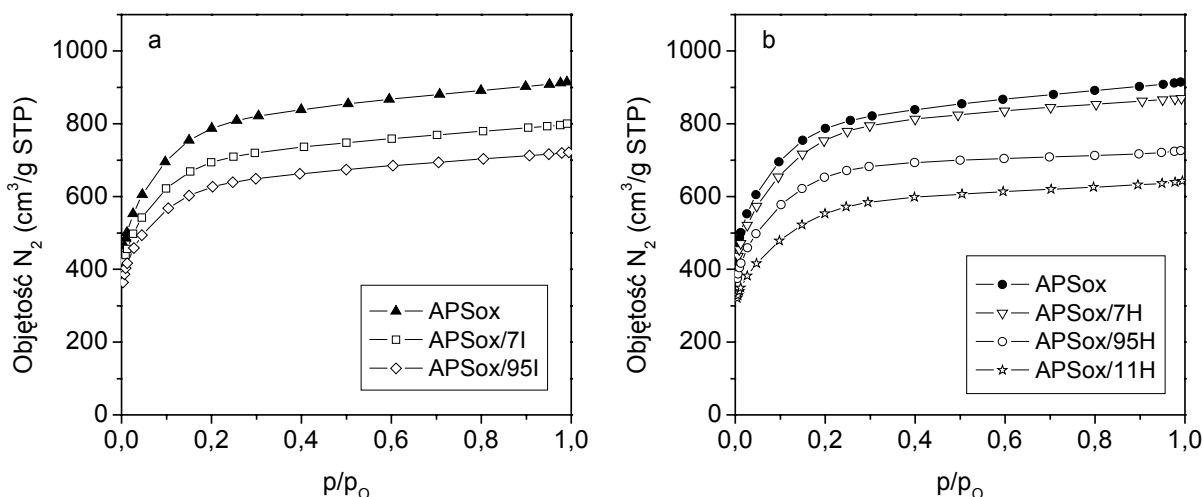
Zawartość centrów zasadowych w małym stopniu zależy od temperatury obróbki termicznej i atmosfery procesu, zwłaszcza dla produktów pochodzenia węglowego. Niższa zasadowość powierzchni próbek APSox/7H i APSox/95H (~0,8 meq/g) niż wygrzewanych węgla aktywnych pochodzenia węglowego (~1 meq/g) może być spowodowana usunięciem zasadowych grup pironowych w wyniku głębokiej redukcji tlenu w atmosferze wodoru.

### 5.3.3. Struktura porowata

Izotermie adsorpcji N<sub>2</sub> w 77K na węglach aktywnych wyjściowych i poddanych obróbce termicznej przedstawiono na Rysunkach 49 i 50, a obliczone na ich podstawie parametry struktury porowatej zamieszczono w Tabelach 26 i 27.



**Rys. 49.** Izotermy adsorpcji/desorpcji N<sub>2</sub> w 77K na węglu aktywnym ACSox wyjściowym i wygrzewanym w atmosferze argonu (a) i wodoru (b).



**Rys. 50.** Izotermy adsorpcji N<sub>2</sub> w 77K na węglu aktywnym APSox wyjściowym i wygrzewanym w atmosferze argonu (a) i wodoru (b).

Systematyczne obniżanie się krzywych izoterm adsorpcji N<sub>2</sub> w 77K wskazuje, że ze wzrostem temperatury obróbki termicznej obniża się stopień rozwinięcia porowatości w modyfikowanych węglach aktywnych. Spada wartość podstawowych parametrów struktury porowatej: powierzchnia S<sub>BET</sub>, całkowita objętość porów V<sub>T</sub> i zawartość mikroporów V<sub>DR,N<sub>2</sub></sub>. Redukcja porowatości połączona jest ze zmniejszaniem się średniej szerokości porów L<sub>0,N<sub>2</sub></sub>, przy prawie niezmiennym udziale mikroporów w całkowitej objętości porów V<sub>DR,N<sub>2</sub></sub>/V<sub>T</sub>.

**Tabela 26.** Parametry struktury porowatej wyjściowego i poddanego obróbce termicznej węgla aktywnego pochodzenia węglowego

Węgiel aktywny	Charakterystyka porowatości								
	S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> /g]	V <sub>T</sub> [cm <sup>3</sup> /g]	V <sub>DR,N2</sub> [cm <sup>3</sup> /g]	L <sub>0,N2</sub> [nm]	V <sub>DR,N2</sub> V <sub>T</sub>	Dystrybucja wymiarów porów			
						<2nm [%]	2-3nm [%]	3-10nm [%]	>10nm [%]
ACSox	3140	1,46	0,91	1,52	0,623	79,9	10,6	6,9	2,6
ACSox/7I	2950	1,37	0,84	1,46	0,618	79,7	10,4	6,9	3,0
ACSox/95I	2540	1,12	0,79	1,58	0,703	86,5	8,4	3,6	1,5
ACSox/7H	2880	1,34	0,79	1,43	0,592	78,1	13,7	6,5	1,7
ACSox/95H	2650	1,32	0,75	1,34	0,568	74,0	11,0	7,4	7,6
ACSox/11H	2510	1,16	0,74	1,32	0,636	80,7	11,0	6,0	2,3

**Tabela 27.** Parametry struktury porowatej wyjściowego i poddanego obróbce termicznej węgla aktywnego pochodzenia pakowego

Węgiel aktywny	Charakterystyka porowatości								
	S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> /g]	V <sub>T</sub> [cm <sup>3</sup> /g]	V <sub>DR,N2</sub> [cm <sup>3</sup> /g]	L <sub>0,N2</sub> [nm]	V <sub>DR,N2</sub> V <sub>T</sub>	Dystrybucja wymiarów porów			
						<2nm [%]	2-3nm [%]	3-10nm [%]	>10nm [%]
APSox	2900	1,30	0,87	1,49	0,673	83,2	7,7	6,5	2,6
APSox/7I	2550	1,14	0,79	1,47	0,697	83,8	7,1	6,3	2,8
APSox/95I	2300	1,02	0,72	1,35	0,699	83,8	7,1	6,4	2,7
APSox/7H	2720	1,23	0,84	1,63	0,677	83,5	9,0	6,6	0,9
APSox/95H	2330	1,03	0,72	1,46	0,702	86,0	8,6	3,6	1,8
APSox/11H	2010	0,91	0,60	1,30	0,656	81,4	10,5	5,6	2,5

Wydaje się, że raczej wyższa temperatura obróbki termicznej, a nie rodzaj atmosfery gazowej, powoduje obniżenie porowatości węgla aktywnych. Nie obserwuje się wpływu natury aktywowanego surowca na zmianę struktury porowatej produktów wygrzewania.

Pewną różnicę w budowie struktury porowatej można zauważyć dla ACSox/95H. Silne „podniesienie się” izotermy dla ciśnień  $p/p_0 > 0,7$  i pojawienie się w tym obszarze histerezy adsorpcji/desorpcji świadczy o obecności szerokich mezoporów, posiadających przewężenia

w pobliżu powierzchni zewnętrznej ziaren . Skutkuje to zwiększeniem się udziału porów >10nm do wartości blisko 8%. Może to być spowodowane z silnym hydrozgazowaniem nieuporządkowanych fragmentów szkieletu węglowego.

Zmiany struktury porowatej węgla aktywnych podczas obróbki termicznej mogą być spowodowane z jednej strony usuwaniem powierzchniowych grup tlenowych, a z drugiej – - temperaturowym skurczem szkieletu węglowego oraz, w przypadku atmosfery wodorowej, hydrozgazowaniem jego fragmentów.

#### **5.4. Badania elektrochemiczne**

Węgla aktywne należą do najbardziej perspektywicznych materiałów elektrody kondensatora elektrochemicznego ze względu na dużą powierzchnię właściwą, możliwość kształtowania dystrybucji wymiarów porów i właściwości powierzchniowych oraz zadowalające przewodnictwo elektryczne. Wyniki badań produktów aktywacji wodorotlenkiem potasu, przedstawione w poprzednich rozdziałach pracy wskazują, że materiały te mogą się charakteryzować lepszymi właściwościami elektrochemicznymi niż handlowe węgle aktywne.

W badaniach nad zastosowaniem materiałów aktywowanych KOH jako elektrody kondensatora elektrochemicznego wykorzystano dwie serie otrzymanych w pracy węgla aktywnych.

Pierwszą serię stanowiły węgle aktywne o wybitnie rozwiniętej porowatości i stosunkowo szerokim rozkładzie wymiarów porów, otrzymane w warunkach tzw. „wyczerpującej aktywacji” surowców różnego pochodzenia, opisane w rozdziale 5.1.1 pracy.

Drugą serię badanych materiałów tworzyły węgle aktywne otrzymane z produktów karbonizacji węgla „Szczygłowice” w temperaturach 520-1000°C, w procesach aktywacji w 700 i 800°C.

##### **5.4.1. Badania elektrochemiczne węgla aktywnych otrzymanych z różnych surowców w warunkach wyczerpującej aktywacji**

Przedmiotem badań w tej części pracy były węgle aktywne AC, ACS, APM, APS i AF400 otrzymane, odpowiednio, z węgla „Szczygłowice”, półkoku z tego węgla, mezofazy

pakowej, półkoks z paku i handlowego węgla aktywnego, w procesach aktywacji prowadzonych w 800°C przez 5 godzin przy stosunku KOH/surowiec 4:1.

Badania przeprowadzono w dwuelektrodowej celi pomiarowej typu Swagelok (Rys. 16). Jako elektrolit stosowano 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Zastosowano metody woltametryczną, galwanostatyczną i spektroskopię impedancyjną do charakterystyki ładowania/rozładowania, pojemności i stabilności podwójnej warstwy elektrycznej w kondensatorze, którego elektrody stanowiły badane węgle.

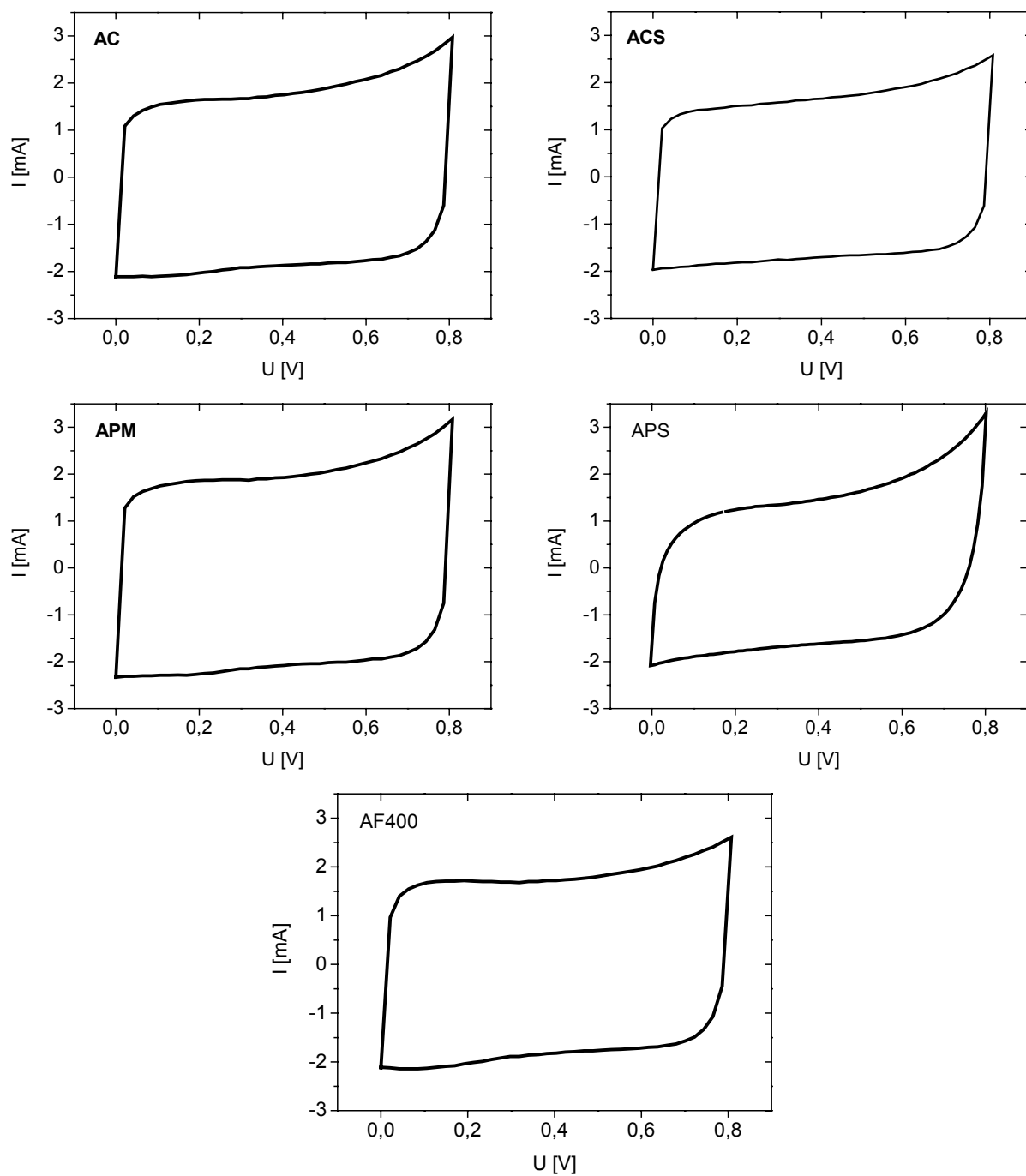
Na Rysunku 51 przedstawiono charakterystyki woltamperometryczne badanych materiałów porowatych. Wszystkie krzywe posiadają kształt zbliżony do prostokąta, odpowiadającego kondensatorowi idealnemu. Niewielkie „wybrzuszenie” krzywych ładowania i rozładowania w przedziale 0,1-0,3 V jest przypisywane dodatkowym reakcjom faradayowskim. Bardzo mała amplituda tych deformacji świadczy jednak o tym, że procesy pseudopojemnościowe mają niewielki udział w gromadzeniu energii elektrycznej, w porównaniu z akumulowaniem energii w podwójnej warstwie elektrycznej. Podniesienie się krzywych ładowania przy potencjale zbliżonym do 0,8 V jest spowodowane postępującym, odwracalnym utlenianiem się powierzchni struktury węglowej badanych materiałów. Efekt ten jest szczególnie intensywny dla APS.

Wyniki testów galwanostatycznych na badanych węglach aktywnych przedstawiono na Rysunku 52. Wszystkie materiały posiadają krzywe ładowania/rozładowania zbliżone do trójkąta (kondensator idealny) z prawie niewidocznym spadkiem ohmowym w pobliżu potencjałów 0V i 0,8V, co świadczy o ich dobrym przewodnictwie elektrycznym.

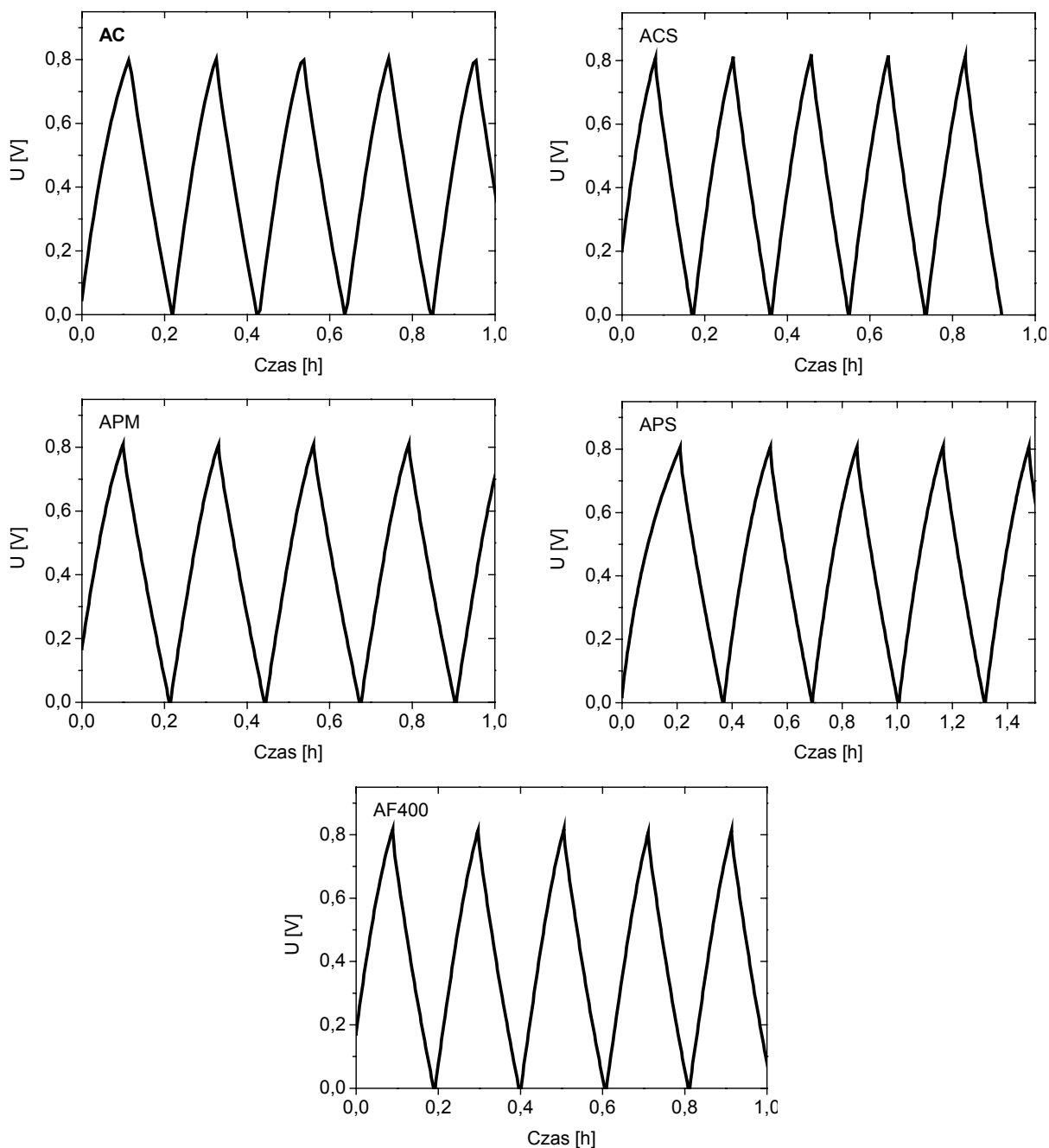
W Tabeli 28 podano wyniki oznaczeń pojemności elektrycznej właściwej (C, F/g) badanych węgla aktywnych przy zastosowaniu metody galwanostajycznej, woltamperometrycznej i spektroskopii impedancyjnej, w odniesieniu do masy 1g węgla aktywnego (pojemność grawimetryczna). Zgodność wyników otrzymanych różnymi metodami jest w pełni zadowalająca.

Dzieląc średnią wartość pojemności grawimetrycznej przez powierzchnię  $S_{\text{BET}}$  (m<sup>2</sup>/g) otrzymano pojemność właściwą powierzchniową  $C_s$  (μF/cm<sup>2</sup>). Interpretacja tego parametru nie jest jednoznaczna. Wartość  $C_s$  zależy od dostępności systemu porów dla jonów elektrolitu i zdolność dostępnej powierzchni do akumulacji ładunku, która jest związana m.in. z przewodnictwem elektrycznym, a więc strukturą i teksturą szkieletu węglowego.





**Rys. 51.** Charakterystyki woltamperometryczne 2-elektrodowych kondensatorów zbudowanych z produktów wyczerpującej aktywacji KOH. Szybkość skanowania 2mV/s.



**Rys. 52.** Krzywe ładowania/rozładowania galwanostaticznego 2-elektrodowych kondensatorów zbudowanych z produktów wyczerpującej aktywacji KOH. Prąd 2 mA.

Wszystkie badane materiały wykazują dobrą lub bardzo dobrą zdolność do gromadzenia ładunku w postaci podwójnej warstwy elektrycznej. Najwyższe wartości (ok. 300 F/g) uzyskano dla AC i APM. Bardzo wysoka pojemność elektryczna produktu aktywacji węgla „Szczygłowice” wynika, niewątpliwie, z jego dobrze rozwiniętej powierzchni wewnętrznej ( $S_{\text{BET}} = 3190 \text{ m}^2/\text{g}$ ) oraz korzystnej dystrybucji wymiarów porów.

**Tabela 28.** Pojemność 2-elektrodowych kondensatorów elektrochemicznych zbudowanych z produktów wyczerpującej aktywacji KOH w odniesieniu do podstawowych parametrów ich struktury porowatej

Materiał elektrodowy	$S_{\text{BET}}$ [m <sup>2</sup> /g]	$L_{0,\text{N}_2}$ [nm]	Pojemność elektryczna [F/g]				$C_s$ [μF/cm <sup>2</sup> ]
			Galwanostatyczna	Woltamperometryczna	Spektroskopia impedancyjna	Średnia	
AC	3150	1,59	312	317	282	304	9,9
ACS	3190	1,53	223	235	206	221	7,0
APM	2660	1,56	294	299	273	289	11,0
APS	2750	1,46	261	241	227	243	9,5
AF400	1900	1,35	198	198	193	196	10,4

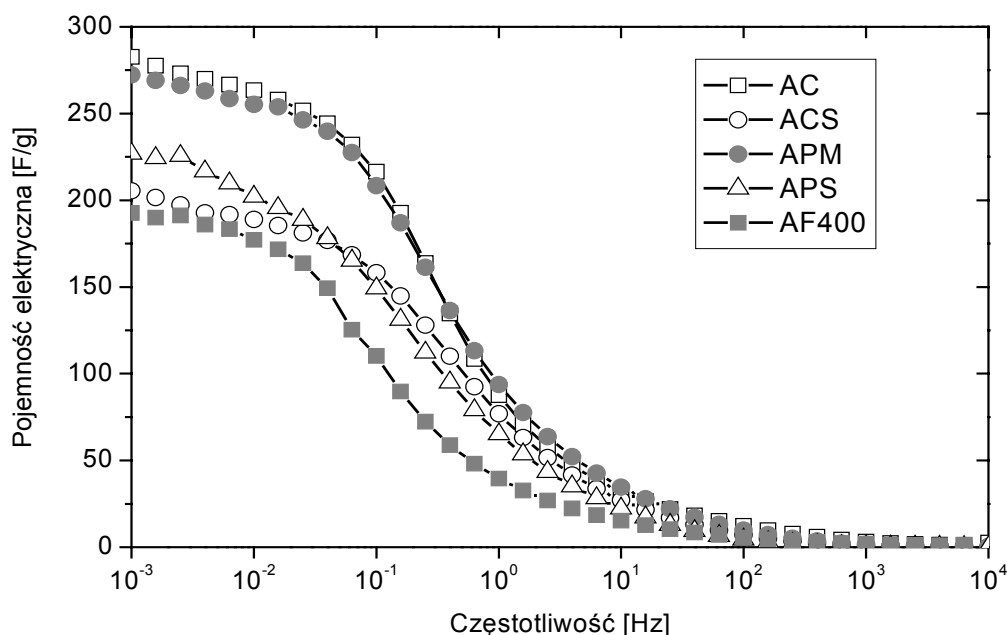
Wysoka wartość pojemności elektrycznej dla aktywowanej mezofazy może wynikać z silnie anizotropowej tekstury surowca, co wpływa na lepsze uporządkowanie szkieletu węglowego otrzymanego węgla aktywnego i efektywniejsze formowanie się podwójnej warstwy elektrycznej na powierzchni. W rezultacie APM, pomimo znacznie niższej od AC powierzchni wewnętrznej ( $S_{\text{BET}} = 2660 \text{ m}^2/\text{g}$ ), posiada równie wysoką pojemność elektryczną, gdyż stopień wykorzystania powierzchni do akumulacji ładunku jest wyższy ( $C_s = 11,0 \text{ μF}/\text{cm}^2$ ). Dodatkowo obecność powierzchniowych grup tlenowych (Tabela 10) może poprawiać zwilżalność powierzchni przez elektrolit i podwyższać pojemność na skutek dodatkowych reakcji faradayowskich.

Trudno jest wytłumaczyć, na podstawie charakterystyki porowatości, wyraźnie mniejszą zdolność do akumulowania energii w postaci podwójnej warstwy elektrycznej aktywowanego półkoks pakowego w porównaniu z mezofazą. Jedynym wyjaśnieniem może być lepsza dostępność porów APM dzięki nieco większej szerokości mikroporów ( $L_{0,\text{N}_2}$ ) oraz mezoporów (Tabela 28). Podobna różnica występuje między aktywowanym półkoksem z węgla „Szczygłowice” i aktywowanym węglem.

Stosunkowo niska wartość pojemności elektrycznej dla AF400 jest związana z mniejszym stopniem rozwinięcia powierzchni wewnętrznej tego węgla aktywnego. Jednak dzięki korzystnej dystrybucji wymiarów porów, materiał ten posiada dość wysoką pojemność powierzchniową ( $C_s = 10,4 \text{ μF}/\text{cm}^2$ ).

Oprócz statycznej, maksymalnej pojemności elektrycznej, bardzo ważną cechą kondensatora elektrochemicznego jest zdolność do szybkiego gromadzenia i oddawania ładunku, charakteryzowana przy pomocy spektroskopii impedancyjnej.

Na Rysunku 53 przedstawiono zależność pojemności zbudowanych kondensatorów od szybkości ich ładowania/rozładowania.



**Rys. 53.** Spektroskopia impedancyjna 2-elektrodowych kondensatorów elektrochemicznych zbudowanych z produktów wyczerpującej aktywacji KOH.

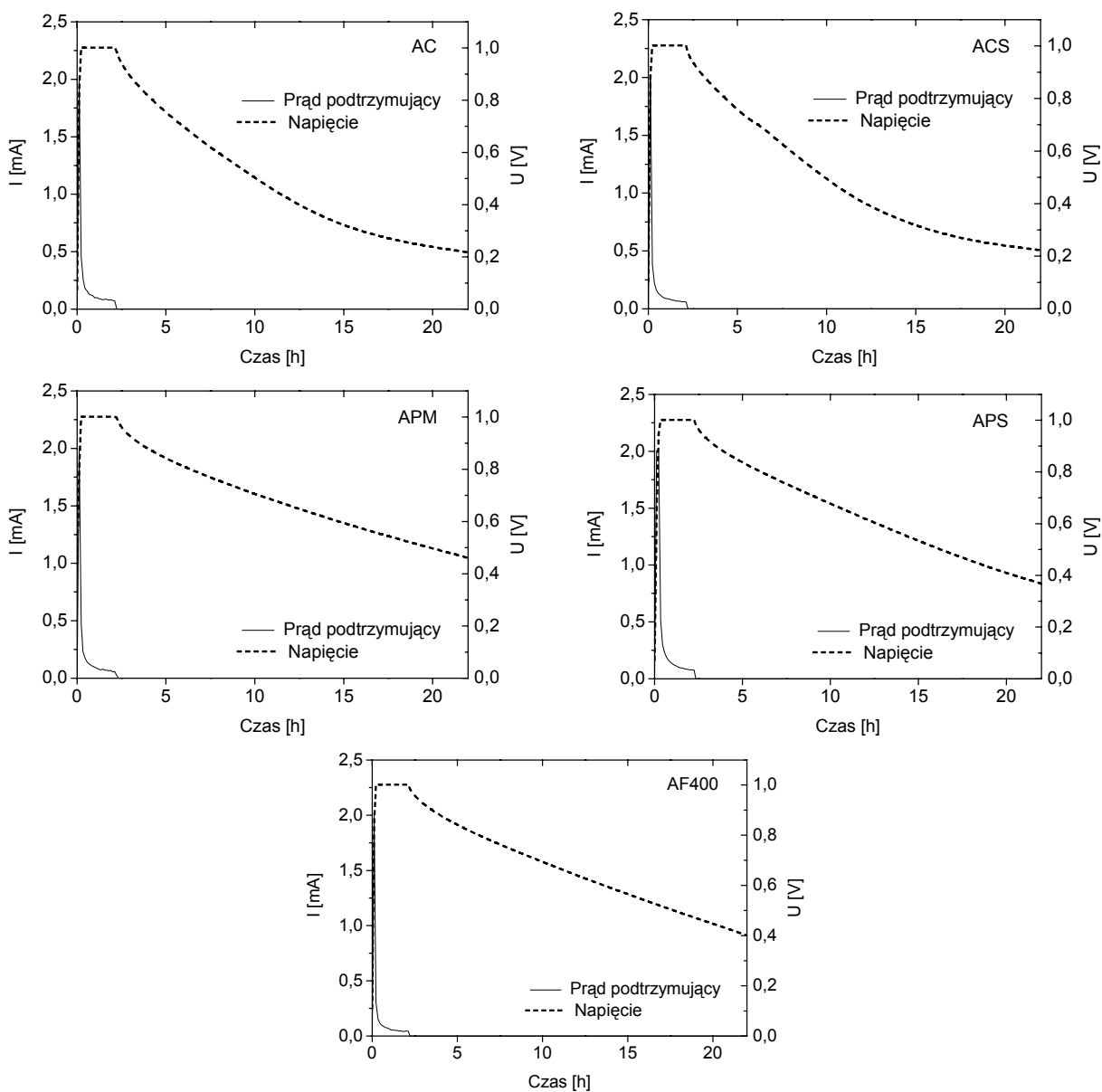
Efektywna, mierzona pojemność kondensatora obniża się w miarę wzrostu szybkości jego ładowania/rozładowania na skutek przebiegu szeregu procesów kinetycznych i dyfuzyjnych w trakcie formowania się i destrukcji podwójnej warstwy elektrycznej

Największy spadek początkowej pojemności wykazywał kondensator zbudowany z AF400, a najmniejszy – z APM i ACS (Rys. 53). Pomimo dużego spadku pojemności początkowej wszystkie badane węgle aktywne posiadały wciąż zadowalającą pojemność efektywną przy krótkich cyklach przemieszczania ładunku elektrycznego. Pojemność ta wynosiła 100-230 F/g przy czasie ładowania/rozładowania 5 sekund ( $10^{-1}$  Hz) i 40-100 F/g przy 0,5 sekundy (1 Hz). Kondensatory o takiej charakterystyce mogą być wykorzystane w technice impulsowej, gdzie wymagana jest duża moc użytkowa.

Bardzo ważnym parametrem użytkowym jest czas samorozładowania kondensatora oraz stabilność jego pojemności znamionowej w trakcie kolejnych, wielokrotnych cykli ładowania i rozładowania.

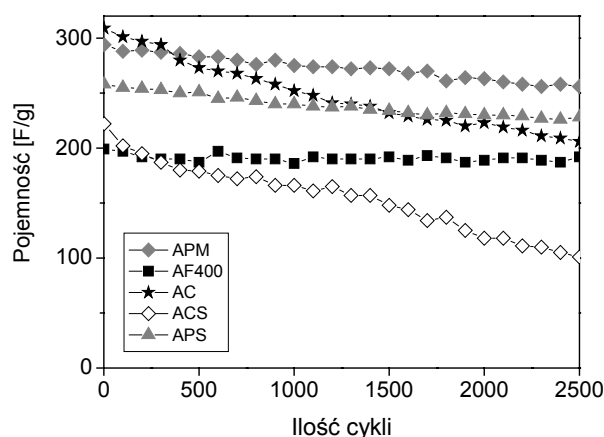
Na Rysunku 54 przedstawiono krzywe spadku potencjału na nieobciążonych kondensatorach zbudowanych z badanych węgli aktywnych w funkcji czasu. Po 20 godzinach, kondensatory zbudowane z aktywowanej mezofazy APM i półkoks pakowego

APS tracą ok. 84% zgromadzonej energii elektrycznej (spadek potencjału o ok. 60%), a prąd potrzebny do utrzymania kondensatora w stanie pełnego naładowania wynosi tylko 4,0 mA/g. W tych samych warunkach energia tracona w kondensatorach z produktów aktywacji węgla AC i półkoks węglowego ACS stanowi aż ok. 96% (ok. 80% potencjału początkowego), a prądy podtrzymujące były równie wysokie, odpowiednio 12,8 mA/g i 8,2 mA/g, co czyni te materiały mało efektywnymi w systemach długotrwałego magazynowania energii. Węgiel aktywny AF400 charakteryzował się umiarkowaną szybkością samorozładowania (strata energii na poziomie 85%) ale za to bardzo małym prądem podtrzymującym - 3,2 mA/g.



**Rys. 54.** Skłonność do samorozładowania oraz prąd podtrzymujący maksymalny stopień naładowania (1V) 2-elektrodowych kondensatorów elektrochemicznych zbudowanych z produktów wyczerpującej aktywacji KOH.

Ściśle związana z minimalnym prądem utrzymującym kondensator w stanie pełnego naładowania, jest jego trwałość wyznaczana na podstawie spadku pojemności znamionowej w trakcie cyklicznego ładowania i rozładowywania (Rys. 55). Kondensatory zbudowane z produktów aktywacji surowców węglowych były najmniej stabilne i straciły, po 2500 cyklach, 100-120 F/g (32-55%) swojej początkowej pojemności. Kondensatory z węgla aktywnych otrzymanych z mezofazy i półkoks z paku wykazywały spadek tylko o 20-40 F/g (8-13%). Wyjątkowo stabilnym okazał się kondensator z AF400, którego pojemność pozostała praktycznie bez zmian po 2500 cyklach ładowania/rozładowania (ok. 200 F/g).



**Rys. 55.** Zmiana pojemności 2-elektrodowych kondensatorów, zbudowanych z produktów wyczerpującej aktywacji KOH, w trakcie ich cyklicznego ładowania i rozładowywania prądem o natężeniu 165 mA/g..

#### 5.4.2. Wpływ stopnia karbonizacji surowca węglowego

W procesach aktywacji KOH produktów karbonizacji węgla „Szczygłowice” w zakresie temperatur 520-1000°C otrzymano dwie serie węgla aktywnych o bardzo zróżnicowanej powierzchni wewnętrznej ( $S_{BET} = 800-3030 \text{ m}^2/\text{g}$ ), średniej szerokości mikroporów ( $L_{0,N_2} = 0,65-1,51 \text{ nm}$ ) oraz udziale mikroporów (87-96%). Przeprowadzenie badań elektrochemicznych takiej grupy materiałów powinno pozwolić na dokładną analizę zależności między parametrami struktury porowatej a wielkością i dynamiką gromadzenia energii w podwójnej warstwie elektrycznej. Dodatkowo dość znaczna różnica w zawartości tlenu w produktach aktywacji w 700°C i w 800°C (Tabela 16) powinna pozwolić oszacować ewentualny wpływ grup tlenowych na pojemność kondensatora.

W Tabeli 29 przedstawiono podstawowe parametry struktury porowatej materiału elektrodowego oraz charakterystyki zbudowanych kondensatorów dwuelektrodowych

z elektrolitem zasadowym i kwasowym. Pojemności elektryczne wyznaczono na podstawie badań galwanostatycznych przy gęstości prądu 100mA/g. W obu elektrolitach, zmierzona pojemność całkowita C maleje wyraźnie wraz ze spadkiem porowatości materiału

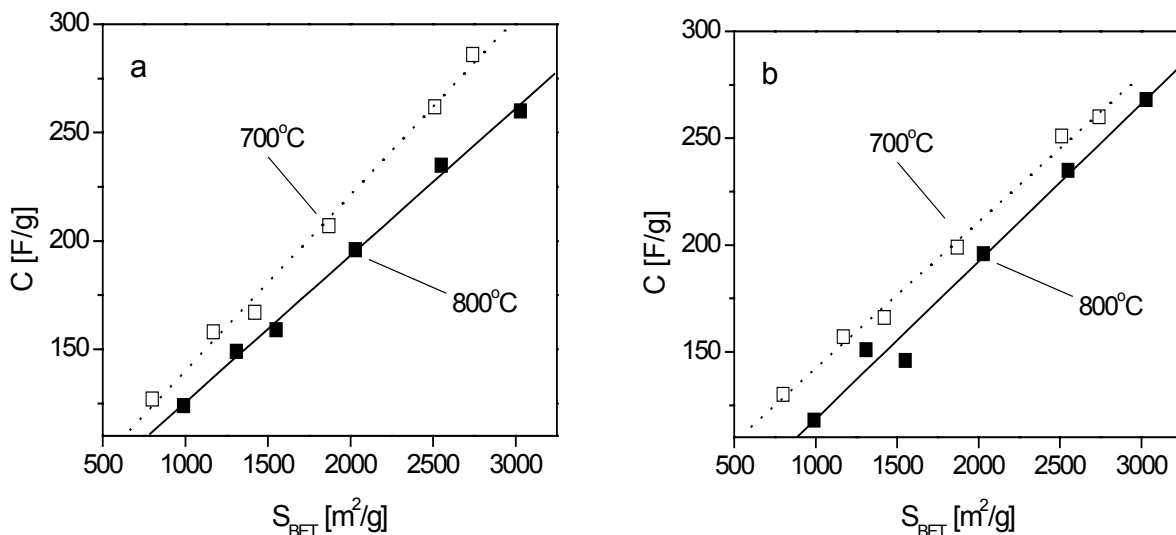
**Tabela 29.** Podstawowe parametry struktury porowatej i pojemność kondensatorów dwuelektrodowych zbudowanych z węgla aktywnych otrzymanych z produktów karbonizacji węgla „Szczygłowice”

Węgiel aktywny	Charakterystyka porowatości			Właściwości elektrochemiczne				
	S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> /g]	L <sub>0,N2</sub> [nm]	V <sub>mikro</sub> [%]	C [F/g]		C <sub>s</sub> <sup>1</sup> [μF/cm <sup>2</sup> ]	Rezystancja (ESR) [Ω/cm]	
				6M KOH	1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		6M KOH	1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
AC520/7	2740	1,51	88,8	286	260	10,4	0,57	0,95
AC600/7	2510	1,27	92,4	262	251	10,4	n.o.	0,46
AC700/7	1870	1,02	94,6	207	199	11,1	0,24	0,31
AC800/7	1420	0,86	95,8	167	166	11,8	0,25	0,32
AC900/7	1170	0,81	93,6	158	157	13,5	0,33	0,31
AC1000/7	800	0,65	93,0	127	130	15,9	0,19	0,27
AC520/8	3030	1,40	87,3	260	268	8,6	0,29	0,31
AC600/8	2550	1,34	91,6	235	235	9,2	0,24	0,33
AC700/8	2030	1,17	92,5	196	196	9,7	0,21	0,23
AC800/8	1550	0,94	93,3	159	146	10,3	0,14	0,16
AC900/8	1310	0,84	93,0	149	151	11,4	0,14	0,17
AC1000/8	990	0,79	92,6	124	118	12,5	0,17	0,17

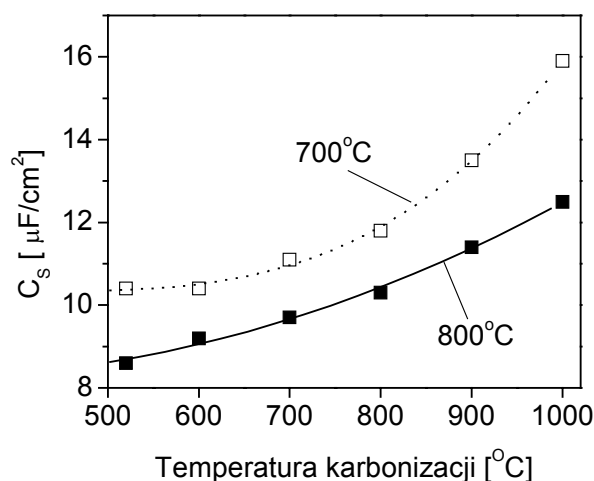
<sup>1</sup> Dla pomiaru w 6M KOH

elektrodowego. Bardzo wysokie wartości pojemności grawimetrycznej (~260F/g) otrzymano dla aktywowanych półkoksów. Ze wzrostem temperatury obróbki termicznej C maleje do ok. 125F/g w 1000°C. Liniowy charakter zależności pojemności elektrycznej od S<sub>BET</sub> (Rys. 56) sugeruje, że właśnie wielkość powierzchni wewnętrznej materiału elektrody ma decydujący wpływ na pojemność kondensatora.

Jednak najwyższe wartości pojemności w przeliczeniu na jednostkę powierzchni C<sub>s</sub> otrzymano dla węgla aktywnych z produktów karbonizacji w 1000°C (AC1000/7 i AC1000/8), co wskazuje, że stopień wykorzystania powierzchni w procesie formowania się podwójnej warstwy elektrycznej jest znacznie lepszy dla węgla aktywnych otrzymanych z surowców karbonizowanych w wyższych temperaturach (Rys. 57).



**Rys. 56.** Zależność pojemności kondensatora dwuelektrodowego, zbudowanego z węgla aktywnych otrzymanych z produktów karbonizacji węgla „Szczygłowice”, od powierzchni  $S_{\text{BET}}$  materiału aktywnego. Pomiar w 6M KOH (a) oraz w 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (b).



**Rys. 57.** Zależność powierzchniowej pojemności kondensatora dwuelektrodowego, zbudowanego z węgla aktywnych otrzymanych z produktów karbonizacji węgla „Szczygłowice”, od temperatury obróbki prekursora. Pomiar w 6M KOH.

Dla obu serii węgla aktywnych rezystancja wewnętrzna kondensatora (ESR – *equivalent series resistance*) malała ze wzrostem temperatury karbonizacji surowca osiągając stałą wartość w 800°C. Bezwzględne wartości rezystancji przedstawione w Tabeli 13 odnoszą się do całkowitej rezystancji wewnętrznej kondensatora. Ponieważ jednak dla wszystkich próbek zastosowano ten sam skład mieszaniny elektrodowej oraz identyczny odstęp między elektrodami, można przyjąć, że spadek wartości ESR kondensatora jest spowodowany przez



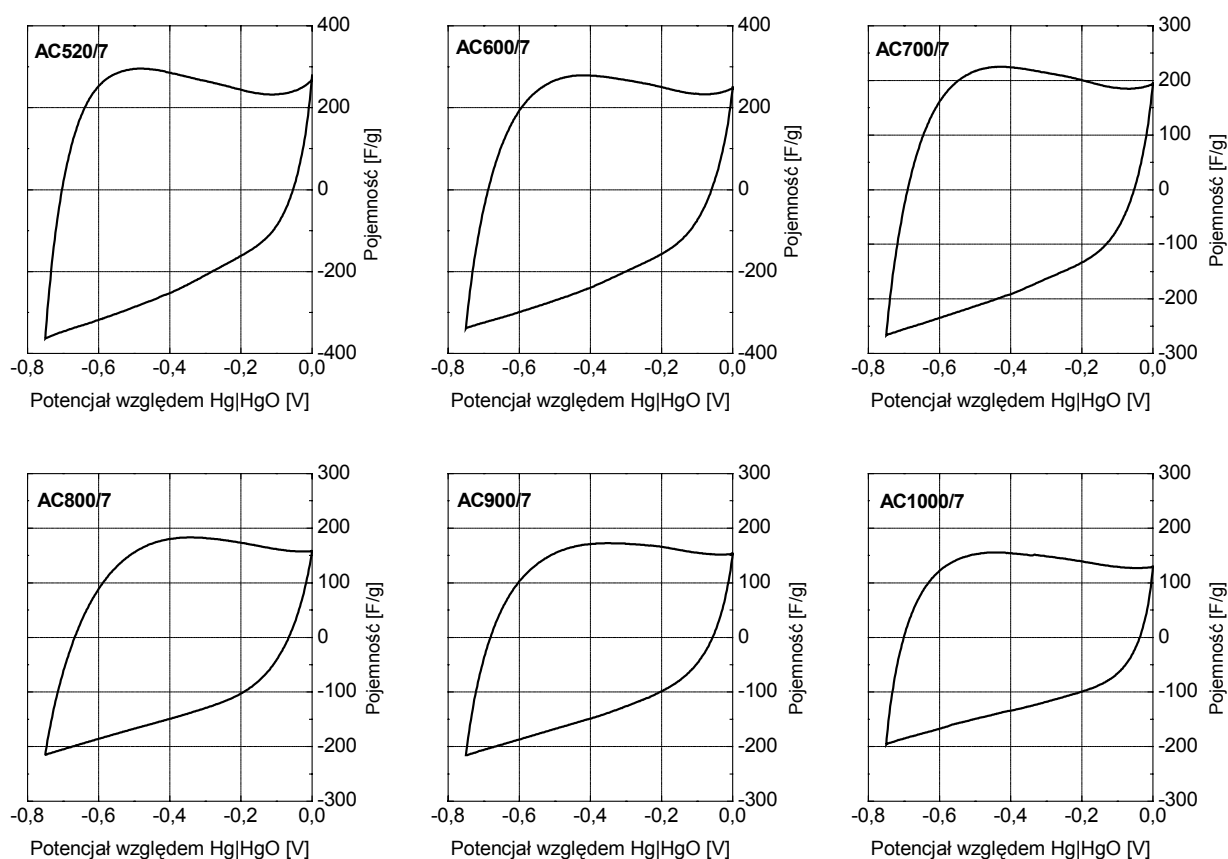
wzrost przewodnictwa właściwego badanego węgla aktywnego. Poprawa przewodnictwa właściwego węgla aktywnego może wynikać ze słabiej rozwiniętej porowatości i/lub świadczy, że lepsze uporządkowanie struktury węglowej zostaje częściowo zachowane w produktach aktywacji. Wysokie przewodnictwo podnosi efektywność tworzenia się podwójnej warstwy elektrycznej na powierzchni węgla aktywnego. Niewielka różnica w rezystancji wewnętrznej kondensatora, zbudowanego z tych samych materiałów, w 6M KOH i 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> może wynikać z odmiennego stopnia zwilżania materiału elektrodowego oraz, w mniejszym stopniu, z różnej przewodności właściwej tych elektrolitów (odpowiednio ok.  $5,2 \cdot 10^7$  i ok.  $3,3 \cdot 10^7 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ).

Materiały aktywowane w 700°C mają wyższe wartości pojemności grawimetrycznej i powierzchniowej od swoich odpowiedników aktywowanych w 800°C. Dzieje się tak pomimo niższej powierzchni  $S_{\text{BET}}$  i wyższej rezystancji. Zdolność do akumulacji większego ładunku na powierzchni węgla aktywnych otrzymanych w 700°C można przypisać wyższej zawartości tlenu. Tlenowe grupy funkcyjne mogą poprawiać zwilżalność powierzchni przez elektrolit a także brać udział w odwracalnych reakcjach redoks na granicy faz elektroda/elektrolit.

Intensywność efektów pseudopojemnościowych oraz ich umiejscowienie na osi potencjału widać było bardzo wyraźnie podczas badań potencjodynamicznych w układzie 3-elektrodowym z drutem platynowym jako elektrodą przeciwną (Rys. 58 i 59). Pojedyncza elektroda węglowa była polaryzowana w zakresie napięć od 0V do -0,75V względem Hg|HgO, a więc w prawie pełnym oknie potencjałowym, w którym mogą zachodzić reakcje redoks większości typów grup tlenowych. Charakterystyczne „garby” na dodatnich półówkach krzywych woltamperometrycznych, z maksimum usytuowanym w przedziale od -0,5V do -0,4V, przypisuje się reakcjom redoks pomiędzy grupami powierzchniowymi węgla aktywnego a elektrolitem podczas polaryzacji. W większości przypadków intensywność reakcji faradayowskich była większa dla materiałów z serii 700°C niż ich odpowiedników z serii 800°C. Można na tej podstawie wnioskować, że pseudopojemność ma zauważalny udział w pojemności kondensatora zbudowanego z materiałów aktywowanych KOH.

#### 5.4.3. Zależność między właściwościami elektrochemicznymi a wielkością porów

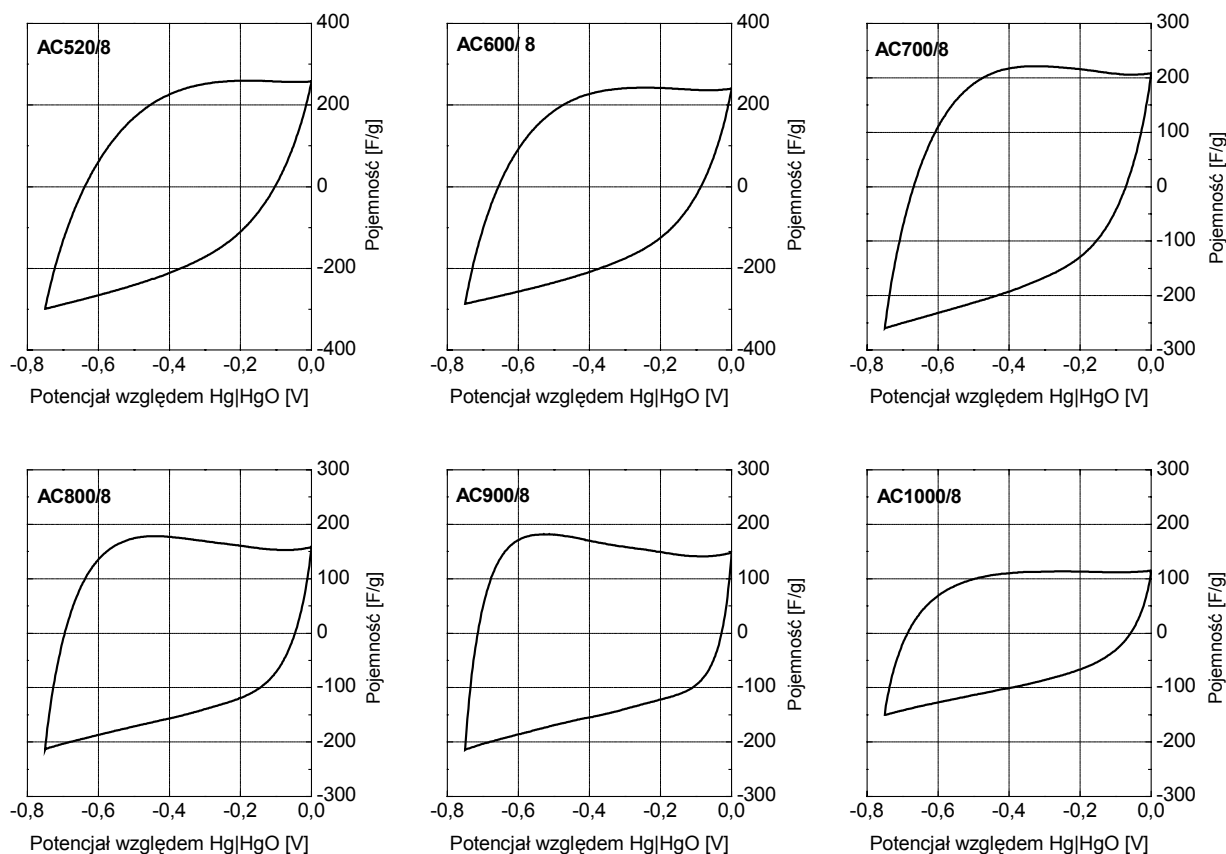
Efektywność wykorzystania porowatości węgla aktywnego do akumulacji energii w postaci podwójnej warstwy elektrycznej zależy od dystrybucji wymiarów porów. Należy



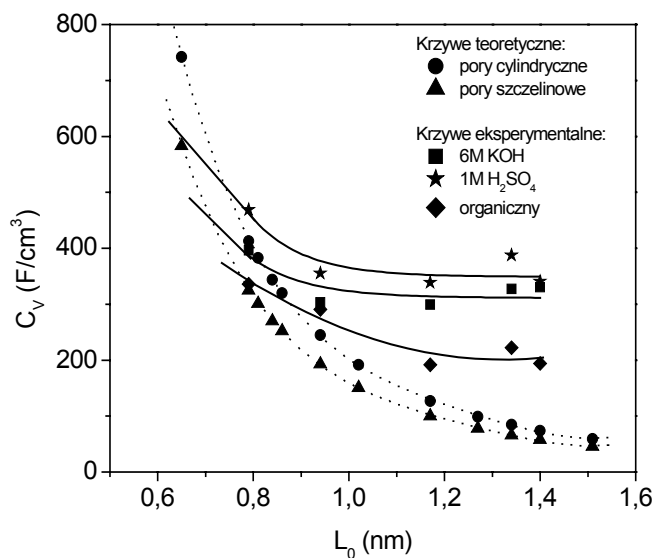
**Rys 58** Krzywe voltamperometryczne pojedynczych elektrod, zbudowanych z węgla aktywnych otrzymanych w 700°C z produktów karbonizacji węgla „Szczygłowice”, wyznaczone w układzie 3-elektrodowym. 6M KOH jako elektrolit.

przypuszczać, że pory o szerokościach mniejszych lub porównywalnych do wymiarów penetrujących je jonów, nie biorą udziału w akumulacji energii lub są wykorzystywane z dużo mniejszą efektywnością. Dla każdego ze stosowanych elektrolitów można wyznaczyć optymalną szerokość porów materiału elektrodowego, przy której występują ich najlepsze dopasowanie do wymiarów jonów.

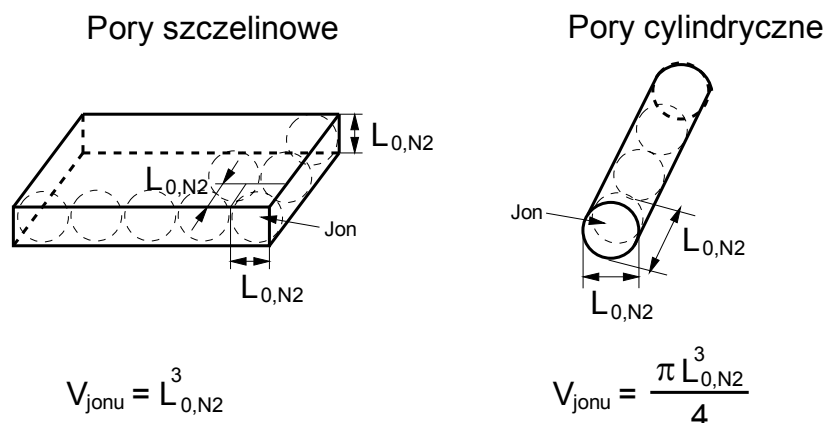
Na Rysunku 60 przedstawiono wyznaczoną doświadczalnie i teoretycznie objętościową pojemność elektryczną kondensatorów, zbudowanych przy użyciu różnych elektrolitów, w zależności od średniej szerokości mikroporów ( $L_{0,N_2}$ ) zastosowanego w nich węgla aktywnego. Krzywe teoretyczne wykreślono dla cylindrycznego i szczelinowego kształtu mikroporów, przy założeniu, że jeden jon elektrolitu okupuje całą szerokość (lub średnicę) poru (Rys. 61).



**Rys 59** Krzywe voltamperometryczne pojedynczych elektrod, zbudowanych z węgla aktywnych otrzymanych w 800°C z produktów karbonizacji węgla „Szczygłowice”, wyznaczone w układzie 3-elektrodowym. 6M KOH jako elektrolit.



**Rys. 60.** Rzeczywista i teoretyczna objętościowa akumulacja energii w postaci podwójnej warstwy elektrycznej na węglach aktywnych otrzymanych w 800°C z produktów karbonizacji węgla „Szczygłowice”, zmierzona w różnych elektrolitach.



**Rys. 61.** Model objętościowego zapełniania mikroporów przez jony elektrolitu.

Dla 6M KOH, Krzywa doświadczalna i obie krzywe teoretyczne przecinają się przy wartości  $L_{0,N2}$  ok. 0,75 nm, co sugeruje, że jest to optymalna szerokość mikroporów dla całkowitego ich wypełnienia jonami. Węższe pory są znacznie mniej dostępne dla jonów, a efektywność ich zapełniania bardzo szybko spada wraz z malejącą szerokością. W materiale o średniej szerokości mikroporów 0,65 nm tylko 60-80% stanowią te, które są dostępne dla jonów -  $C_V = 450 \text{ F/cm}^3$  zamiast teoretycznych  $800 \text{ F/cm}^3$  (cylindryczne) lub  $590 \text{ F/cm}^3$  (szczelinowe). Większa wartość doświadczalnej pojemności objętościowej, w stosunku do teoretycznej, dla  $L_{0,N2} > 0,75 \text{ nm}$  świadczy o coraz większej niezgodności z przyjętym modelem – pory akumulują więcej niż jeden jon na jednostkę szerokości (średnicy).

Stosując analogiczny model objętościowego zapełniania porów dla dwóch pozostałych elektrolitów, można oszacować, że optymalna średnia szerokość mikroporów materiału elektrodowego (pory szczelinowe) wynosi ok. 0,7 nm dla  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i ok. 0,8 nm dla  $\text{TEABF}_4$  w  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

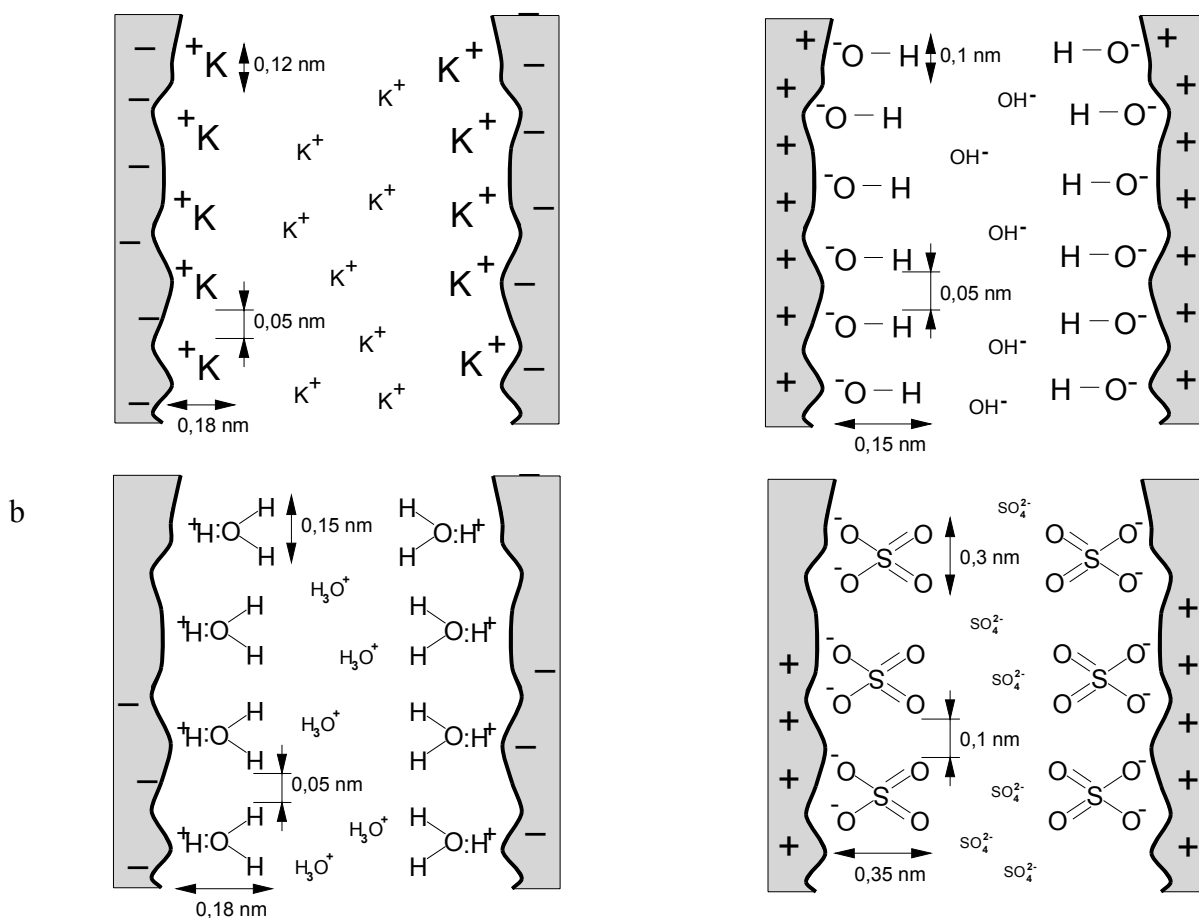
Dla porów o szerokościach  $L_{0,N2}$  większych od ok. 1,1 nm dla elektrolitów wodnych lub ok. 1,3 nm dla organicznego, wartości pojemności objętościowej są praktycznie stałe, co pozwala sądzić, że ich udział w formowaniu się podwójnej warstwy elektrycznej jest znacznie mniejszy.

#### 5.4.4. Badania w układzie trójelektrodowym

Pomiary pojemności podwójnej warstwy elektrycznej wykonane w układzie dwuelektrodowym, informują jedynie o uśrednionej zdolności węgla aktywnego do magazynowania energii elektrycznej. Zmierzona wartość jest wypadkową pojemności podwójnych warstw elektrycznych formujących się na anodzie i katodzie (Rys. 26b).

Ponieważ większość stosowanych elektrolitów dysocjuje na kationy i aniony różniące się dość znacznie wymiarami oraz posiadające inne powinowactwo do materiału elektrodowego, należy sądzić, że występuje znaczna asymetria w ilości ładunku gromadzonego na poszczególnych elektrodach kondensatora.

Przy wykorzystaniu jako elektrolitu 6M KOH i 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> w roztworze obecne są cztery rodzaje jonów, których budowę oraz szacunkowe wymiary przyjęte wg [133] przedstawiono na Rysunku 62.



**Rys. 62.** Wymiary i orientacja jonów w podwójnej warstwie elektrycznej na granicy faz elektroda/KOH (a) i elektroda/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (b).

Wymiary anionu hydroksylowego i kationu potasowego powstałych z dysocjacji KOH dość znacznie się różnią (szacunkowy stosunek 1:1,5). Niosą one taki sam ładunek elektryczny. W przypadku kwasu siarkowego anion siarczanowy(VI) jest prawie dwa razy większy od kationu hydroniowego ale niesie też dwa razy większy ładunek elektryczny. Zakładając taką samą zdolność obu rodzajów jonów do tworzenia podwójnej warstwy

elektrycznej, powierzchniowa gęstość ładunku na obu elektrodach pracujących w 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> powinna być porównywalna (ok. 1:1,1 na korzyść elektrody ujemnej).

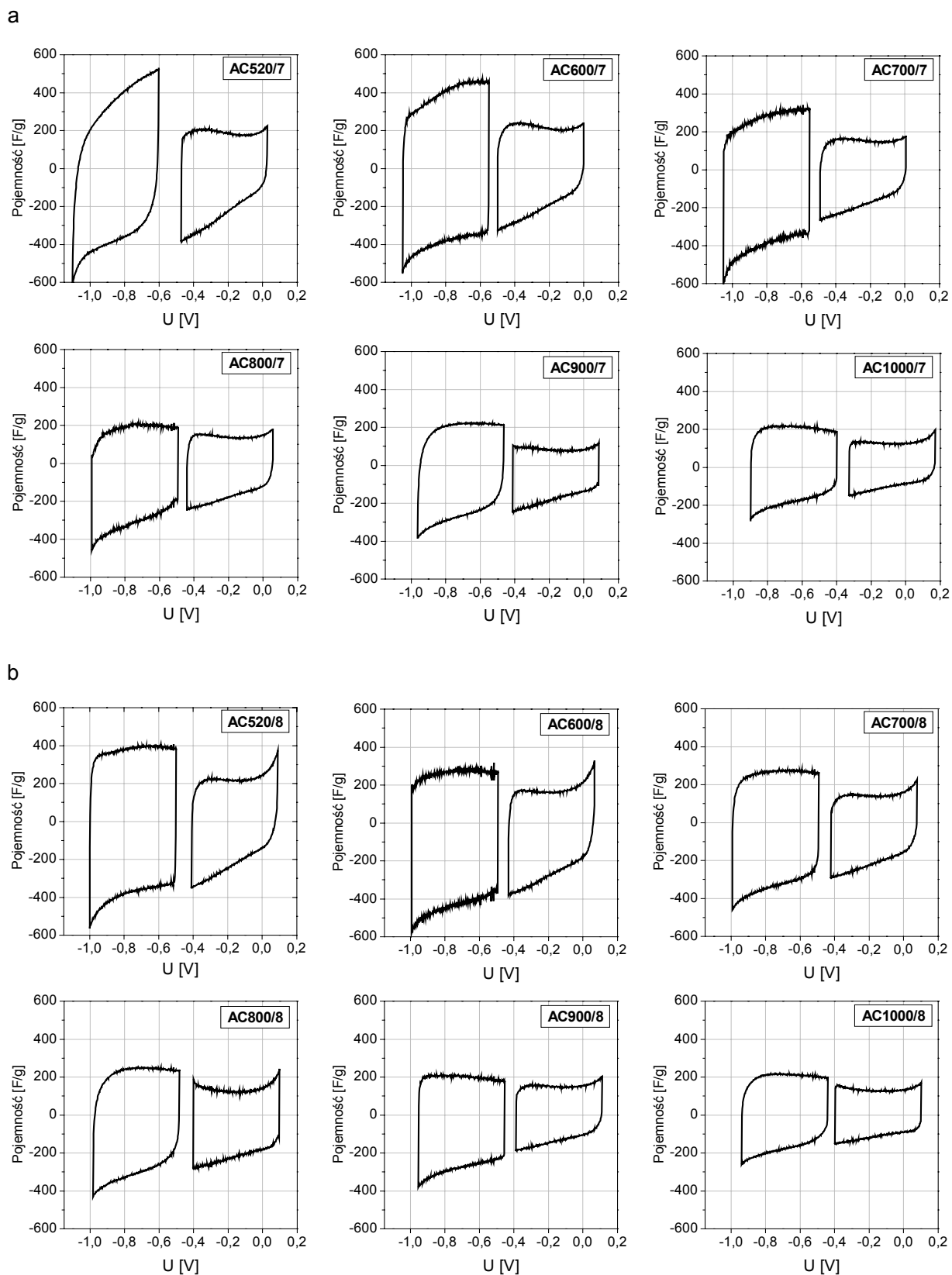
Potwierdzeniem występowania asymetrii w rozkładzie ładunku na anodzie i katodzie kondensatora są wyniki badań przeprowadzonych w układzie 3-elektrodowym, który pozwala na indywidualny pomiar pojemności obu podwójnych warstw elektrycznych (Tabela 30).

**Tabela 30.** Pojemność elektrody dodatniej i ujemnej kondensatorów 3-elektrodowych zbudowanych z węgla aktywnych otrzymanych z produktów karbonizacji węgla „Szczygłowice”

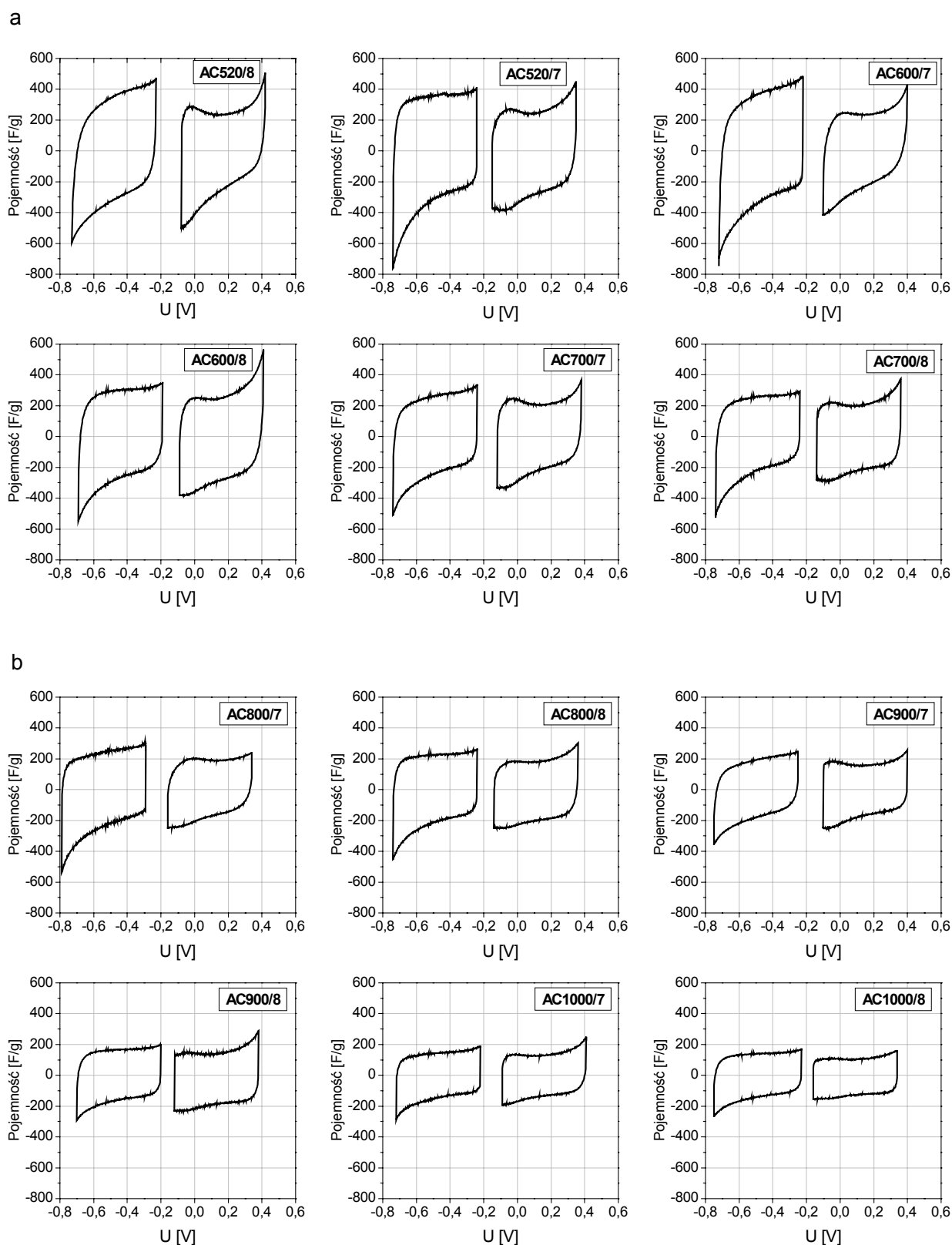
Węgiel aktywny	Charakterystyka porowatości			Właściwości elektrochemiczne			
	S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> /g]	L <sub>0,N2</sub> [nm]	V <sub>mikro</sub> [%]	Pojemność elektrody dodatniej [F/g]		Pojemność elektrody ujemnej [F/g]	
				6M KOH	1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6M KOH	1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
AC520/7	2740	1,51	88,8	235	550	475	425
AC600/7	2510	1,27	92,4	185	360	470	410
AC700/7	1870	1,02	94,6	145	265	335	305
AC800/7	1420	0,86	95,8	155	200	255	270
AC900/7	1170	0,81	93,6	140	155	240	210
AC1000/7	800	0,65	93,0	110	150	220	165
AC520/8	3030	1,40	87,3	260	370	405	440
AC600/8	2550	1,34	91,6	255	375	380	350
AC700/8	2030	1,17	92,5	215	200	295	270
AC800/8	1550	0,94	93,3	185	225	295	255
AC900/8	1310	0,84	93,0	155	190	240	180
AC1000/8	990	0,79	92,6	125	120	205	150

Na Rysunkach 63 i 64 przedstawiono krzywe woltamperometryczne elektrody dodatniej i ujemnej kondensatorów 3-elektrodowych, zbudowanych z węgla aktywnych otrzymanych z produktów karbonizacji węgla „Szczygłowice”, przy zastosowaniu jako elektrolitu 6M KOH i 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Największa asymetria anodowo-katodową występuje dla 6M KOH jako elektrolitu. Ładunek elektryczny gromadzony w postaci podwójnej warstwy elektrycznej na elektrodzie ujemnej jest 1,5-2 razy większy niż na dodatniej. Jest to niewątpliwie efekt różnic wymiarów



**Rys. 63.** Krzywe woltamperometryczne elektrody dodatniej i ujemnej kondensatorów 3-elektrodowych zbudowanych z węgla aktywnego otrzymanych w 700°C (a) i 800°C (b) z produktów karbonizacji węgla „Szczygłowice”. 6M KOH jako elektrolit.



**Rys. 64.** Krzywe woltamperometryczne elektrody dodatniej i ujemnej kondensatorów 3-elektrodowych zbudowanych z węgli aktywnych otrzymanych w 700°C (a) i 800°C (b) z produktów karbonizacji węgla „Szczygłowice”. 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> jako elektrolit.

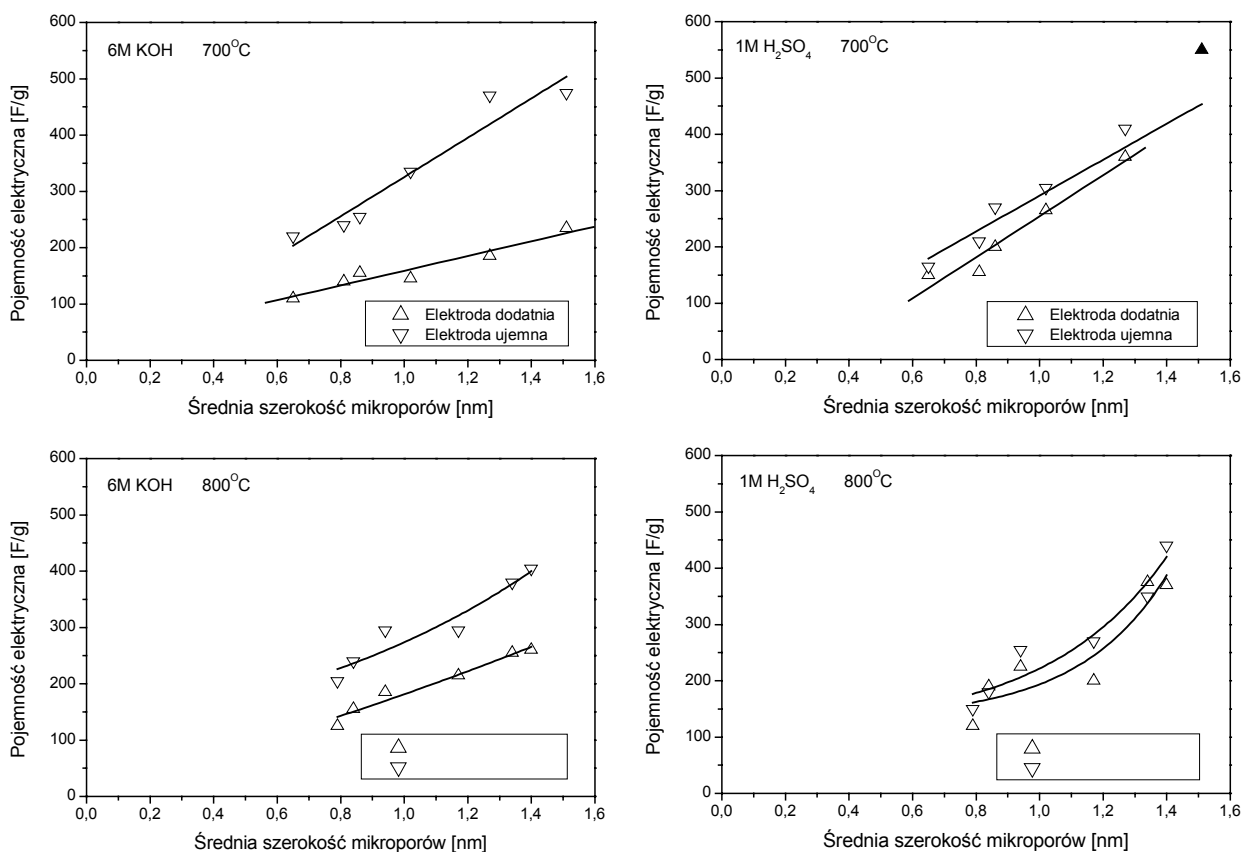


jonów  $K^+$  i  $OH^-$ . Dodatkowym czynnikiem powiększającym tę asymetrię może być większa intensywność przebiegu reakcji pseudopojemnościowych na katodzie. Elektroda ta w trakcie pracy kondensatora jest polaryzowana do napięcia minimalnego ok.  $-1,0V$  względem  $Hg|HgO$  (Rys. 63), a więc poniżej potencjałów redoks większości rodzajów powierzchniowych grup tlenowych, podczas gdy anoda, w najkorzystniejszym przypadku, tylko do ok.  $-0,5V$  (Rys. 63, AC600/7). Tłumaczy to również zwiększenie się asymetrii anodowo-katodowej dla elektrod wykonanych z bogatszych w tlen węgla aktywowanych w  $700^\circ C$  (Tabela 16).

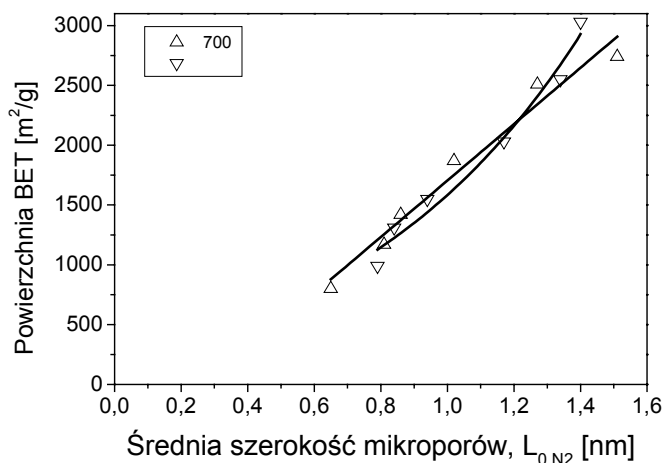
Elektrody kondensatora pracującego w  $1M H_2SO_4$  gromadzą podobną ilość energii elektrycznej (Rys. 64), ponieważ oba rodzaje jonów ( $SO_4^{2-}$  i  $H_3O^+$ ) formują podwójną warstwę elektryczną ze zbliżoną powierzchniową gęstością ładunku (Rys. 62b). Jedyną przyczyną powstania asymetrii anodowo-katodowej w tym układzie mogą być reakcje redoks. Maksymalna ujemna polaryzacja katody zanurzonej w  $1M H_2SO_4$  (od  $-0,7V$  do  $-0,8V$  względem  $Hg|HgO$ , Rys. 63) nie jest tak silna jak w przypadku  $6M KOH$  i potencjał redoks znacznej ilości ugrupowań nie został przekroczony. Tłumaczy to znacznie mniejszą asymetrię anodowo-katodową dla materiałów pracujących w  $1M H_2SO_4$  od tych samych, polaryzowanych w  $6M KOH$ .

Na Rysunku 65 przedstawiono zależności pojemności elektrycznej grawimetrycznej od średniej szerokości mikroporów.

Pojemność obu elektrod wykonanych z węgla aktywowanych w  $700^\circ C$  wykazuje liniową zależność od średniej szerokości porów, co jest zgodne z oczekiwaniami, gdyż wzrostowi  $L_{0,N_2}$  dla tej serii węgla aktywnych towarzyszyło proporcjonalne zwiększenie się powierzchni  $S_{BET}$  (Rys. 66). Ekspotencjalna zależność pojemności elektrod od  $L_{0,N_2}$  dla serii materiałów z  $800^\circ C$ , badanych w  $1M H_2SO_4$ , jest efektem podobnego kształtu funkcji  $S_{BET}$  od  $L_{0,N_2}$  dla tej serii węgla aktywnych. W przypadku  $6M KOH$  jako elektrolitu zależność ta jest prawie liniowa, tak jak w przypadku serii aktywowanej w  $700^\circ C$ . Prawdopodobnie podwójna warstwa elektryczna zbudowana z jonów  $K^+$  i  $OH^-$  formowana jest tylko w mikroporach, których powierzchnia wykazuje bardziej liniową zależność względem  $L_{0,N_2}$ . Natomiast jony  $SO_4^{2-}$  i  $H_3O^+$  są dodatkowo akumulowane na powierzchni wąskich mezoporów, również uwzględnionych w obliczeniach powierzchni wewnętrznej metodą BET.



**Rys. 65.** Zależność pojemności dodatniej i ujemnej elektrody kondensatora od średniej szerokości mikroporów użytych węgli aktywnych mierzona w dwóch różnych elektrolitach – 6M KOH i 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



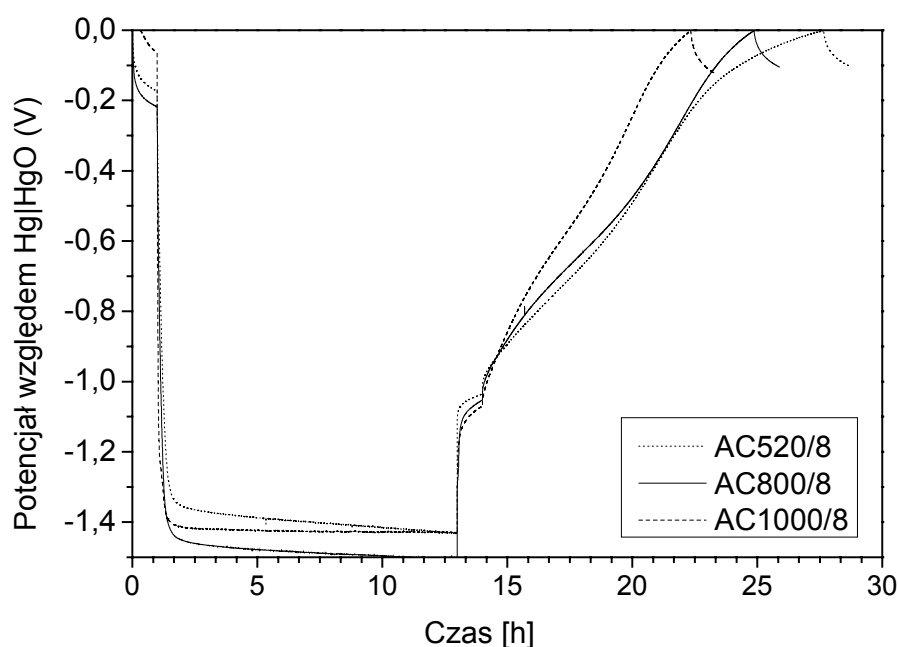
**Rys. 66.** Zależność między wielkością powierzchni  $S_{BET}$  aktywowanych produktów karbonizacji węgla „Szczygłowice” a ich średnią szerokością mikroporów  $L_{0,N2}$ .

### 5.5. Elektrochemiczne magazynowanie wodoru w materiałach aktywowanych KOH

Ze względu na mikroporowatą strukturę i wysoką powierzchnię właściwą, produkty aktywacji KOH mogą być efektywnymi adsorbentami wodoru. W celu poznania zależności między nanoporowatą strukturą produktów aktywacji wodorotlenkiem potasu a zdolnością do magazynowania wodoru, w pracy mierzono zdolność adsorpcji wodoru powstającego w trakcie elektrolizy wody na katodzie wykonanej z badanego materiału. Metoda ta zapewnia większą dokładność oznaczenia niż fizyczna adsorpcja wodoru.

Jako materiały elektrodowe w badaniach elektrosorpcji wykorzystano aktywowane produkty karbonizacji w różnych temperaturach węgla „Szczygłowice” (rozdział 5.1.2).

Na Rysunku 67 przedstawiono krzywe galwanostatycznego rozkładu wodnego roztworu KOH na katodzie zbudowanej z wybranych produktów aktywacji wodorotlenkiem potasu oraz późniejszej desorpcji (utlenienia elektrochemicznego) zmagazynowanego tą metodą wodoru. O przebiegu reakcji utleniania zaadsorbowanego wodoru świadczy charakterystyczne *plateau* w okolicach 0,6V. Na rysunku widoczne są znaczne różnice w czasach rozładowania poszczególnych elektrod. Na podstawie krzywych rozładowania nie można prawidłowo określić zdolności danego materiału do magazynowania wodoru, ponieważ w trakcie procesu odzyskujemy również energię zgromadzoną w podwójnej warstwie elektrycznej.



**Rys. 67.** Galwanostatyczny pomiar ilości wodoru odzyskanego w procesie desorpcji (utleniania) po wyczerpującej elektrolizie 6M KOH, na katodzie zbudowanej z produktów aktywacji wodorotlenkiem potasu. Prąd ładowania 500 mA/g materiału aktywnego; rozładowania – 25 mA/g.

W Tabeli 31 zamieszczono rzeczywiste pojemności sorpcyjne wodoru badanych węgli aktywnych, obliczone z uwzględnieniem ładunku odzyskiwanego w wyniku rozpadu podwójnej warstwy elektrycznej.

**Tabela 31.** Zdolność do elektrosorpcji wodoru węgli aktywnych otrzymanych z produktów karbonizacji węgla „Szczyglowice”

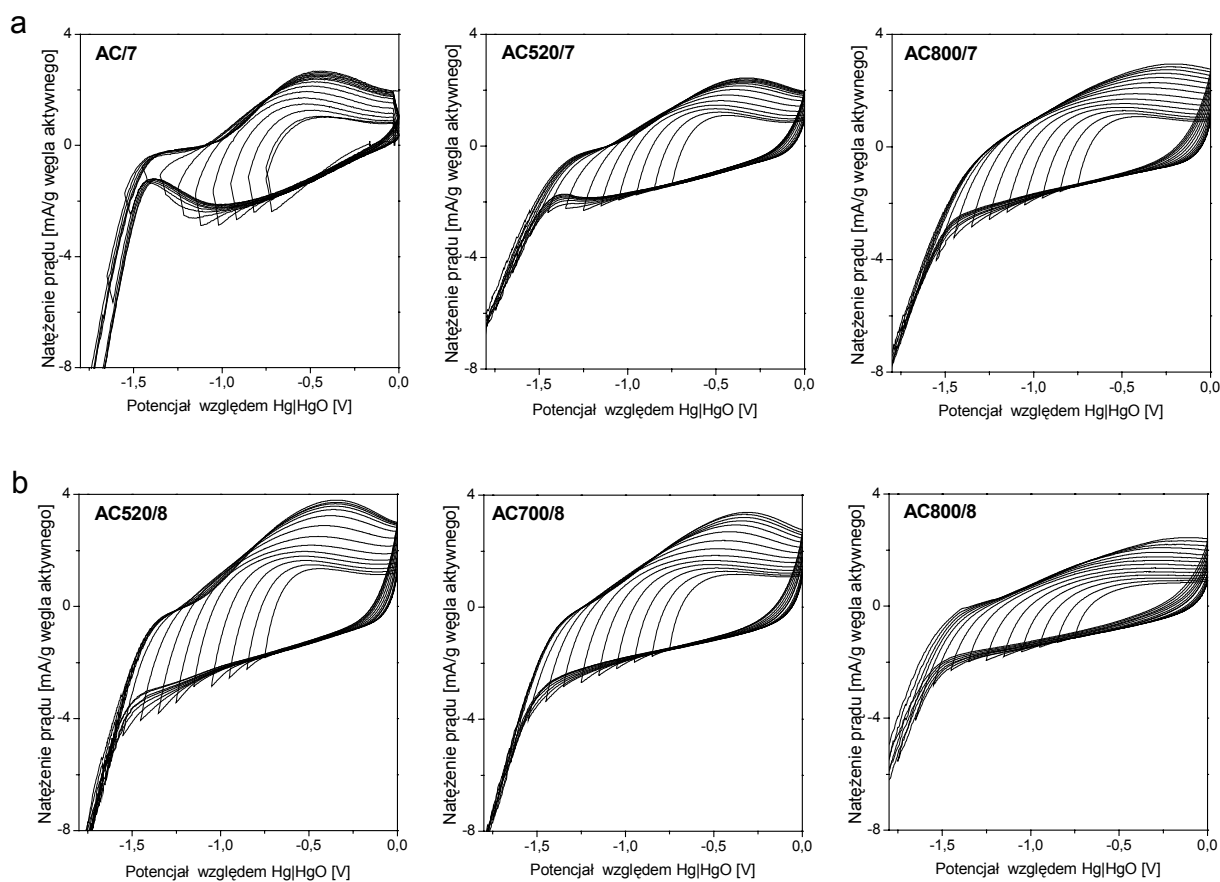
Węgiel aktywny	$S_{BET}$ [m <sup>2</sup> /g]	$L_{0,N_2}$ [nm]	$V_{DR,CO_2}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$V_{DR,N_2} - V_{DR,CO_2}$ [cm <sup>3</sup> /g]	Ładunek całkowity [mAh/g]	Pojemność podw. warstwy elektrycznej		Desorpcja H <sub>2</sub>	
						[F/g]	[mAh/g]	[mAh/g]	[% mas]
AC520/7	2740	1,51	0,277	0,558	124	286	79	45	0,16
AC600/7	2510	1,27	0,330	0,495	155	262	72	83	0,30
AC700/7	1870	1,02	0,340	0,315	196	207	57	139	0,51
AC800/7	1420	0,86	0,325	0,180	194	167	46	148	0,54
AC900/7	1170	0,81	0,299	0,123	146	158	43	103	0,38
AC1000/7	800	0,65	0,315	-0,035	125	127	35	90	0,33
AC520/8	3030	1,40	0,241	0,671	216	260	71	145	0,53
AC600/8	2550	1,34	0,290	0,549	189	235	65	124	0,45
AC700/8	2030	1,17	0,300	0,480	192	196	54	138	0,50
AC800/8	1550	0,94	0,321	0,236	216	159	44	172	0,63
AC900/8	1310	0,84	0,334	0,136	205	149	41	164	0,60
AC1000/8	990	0,79	0,300	0,050	163	124	34	129	0,47

Badane materiały charakteryzują się umiarkowaną zdolnością do odwracalnego magazynowania wodoru metodą elektrosorpcji. Uzyskane wartości mieszczą się w granicach 0,16-0,63 % mas. H<sub>2</sub>. Największą ilość wodoru zaadsorbowano na węglach aktywnych otrzymanych z produktu karbonizacji w 800°C, co można tłumaczyć nieco lepiej rozwiniętą strukturą ultramikroporów, w porównaniu z pozostałymi badanymi materiałami.

Na Rysunku 68 przedstawiono krzywe voltamperometryczne uzyskane dla badanych węgli aktywnych. Materiały polaryzowano ujemnie względem elektrody odniesienia (Hg|HgO).

Ujemne i dodatnie prądy, występujące w granicach napięć od 0 do -1V, a więc powyżej napięcia rozkładowego wody, które w 6M KOH wynosi ok. -0,97V względem Hg|HgO, są spowodowane, odpowiednio, ładowaniem i rozładowaniem podwójnej warstwy elektrycznej oraz reakcjami redoks między roztworem a powierzchnią węgla aktywnego. Przy polaryzacji

znacznie poniżej  $-1\text{V}$  następuje gwałtowne zwiększenie się ujemnego prądu katodowego jako efekt elektrolizy wody.



**Rys. 68.** Badania voltamperometryczne wybranych produktów aktywacji KOH w  $700^{\circ}\text{C}$  (a) i w  $800^{\circ}\text{C}$  (b) w zakresie napięć od 0 do  $-2,05\text{V}$ .  $6\text{M KOH}$  jako elektrolit.

Charakterystyczne „garby” pojawiające się na krzywych powrotnych (od ujemnych wartości potencjału do  $0\text{V}$ ), są rezultatem utleniania wodoru zakumulowanego podczas ładowania. Bezwzględna wartość ich maksimum nie może być miarą pojemności sorpcyjnej wodoru, ze względu na zawartą składową prądu odpowiedzialną za rozładowanie podwójnej warstwy elektrycznej. Analizując jednak położenie tych maksimów można oszacować dynamikę sorpcji wodoru na danym węglu aktywnym.

Dla obu aktywowanych półkoksów z węgla (AC520/7 i AC520/8), przy polaryzacji maksymalnej  $-1,25\text{V}$ , maksimum w intensywności utleniania wodoru przypada na potencjał ok.  $-0,48\text{V}$ . Przy polaryzacji  $-1,75\text{V}$  przesuwa się ono nieznacznie - do wartości ok.  $-0,35\text{V}$ , a dalsze obniżanie maksymalnej polaryzacji elektrody w etapie elektrolizy nie powoduje wzrostu intensywności i przemieszczania się maksimum. Taka charakterystyka sugeruje niską zdolność badanych materiałów do elektrosorpcji wodoru. Atomy tego gazu są akumulowane

tylko w mikroporach o stosunkowo dużej szerokości. Sukcesywny wzrost ujemnej polaryzacji elektrody tylko w niewielkim stopniu wzmaga sorpcje wodoru na wysokoenergetycznych centrach aktywnych. Przyczyną może być mały udział ultramikroporów i wąskich mikroporów w badanych węglach aktywnych.

Położenie maksimum natężenia prądu związanego z utlenianiem wodoru przemieszcza się w kierunku potencjałów dodatnich wraz ze wzrostem temperatury obróbki prekursora danego węgla aktywnego. Można to tłumaczyć wzrostem udziału mikro- i ultramikroporów w tych materiałach.

W przypadku AC800/8 dla potencjału granicznego -1,75V maksimum w intensywności utleniania wodoru występuje dopiero przy ok. -0,30V i stopniowo zmienia swoje położenie przy wzroście potencjału granicznego, osiągając aż ok. -0,1V dla -2,05V. Tak wysokie wartości sugerują, że znaczna część wodoru sorbowana jest w tym materiale na wysokoenergetycznych centrach aktywnych – w ultramikroporach.

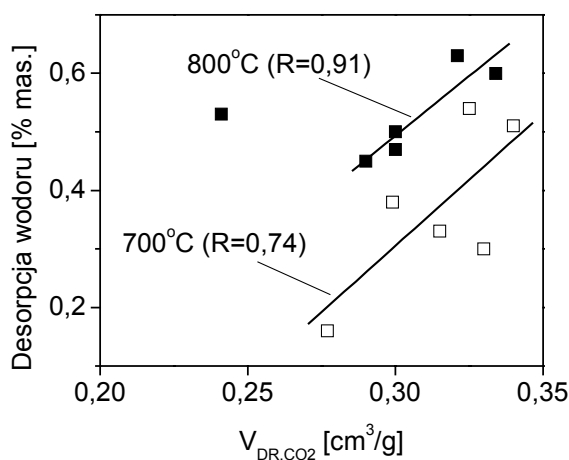
Podczas badań węgla aktywnych otrzymanych z produktów karbonizacji powyżej 800°C zaobserwowano odwrócenie się trendu przesuwania maksimum w kierunku potencjałów dodatnich. Może to być związane z obniżeniem się bezwzględnej objętości ultramikroporów w tych materiałach ( $V_{DR,CO_2}$  w Tabeli 31) oraz z ogólnym spadkiem ich porowatości (Rys. 29).

Bardzo słabą elektrosorpcję wodoru stwierdzono dla AC520/7. Wynika to z jego bardzo niekorzystnej struktury porowatej (Tabela 13). Charakterystyczne wygięcie się krzywych voltamperometrycznych w etapie elektrolizy, w przedziale od -1,2V do -1,5V, będące efektem lokalnego obniżenia się prądu ładowania do ok. 2 mA/g, świadczy o uprzywilejowaniu procesów rekombinacji atomów powstającego atomowego wodoru do molekuł  $H_2$  (reakcje R12 i R13) nad ich elektrosorpcją w porach materiału. Zaburzenia tego typu, lecz o znacznie mniejszej intensywności, można również zaobserwować dla AC600/7.



Na Rysunku 69 przedstawiono zależności między ilością zgromadzonego wodoru, a objętością ultramikroporów oznaczonych metodą adsorpcji  $CO_2$  w 273K. Materiały aktywowane w 800°C wykazują dość wysoki współczynnik korelacji liniowej ( $R=0,91$ ). Dla

serii aktywowanej w 700°C zaobserwowano znaczne odstępstwa od trendu liniowego ( $R=0,74$ ) dla tej zależności.



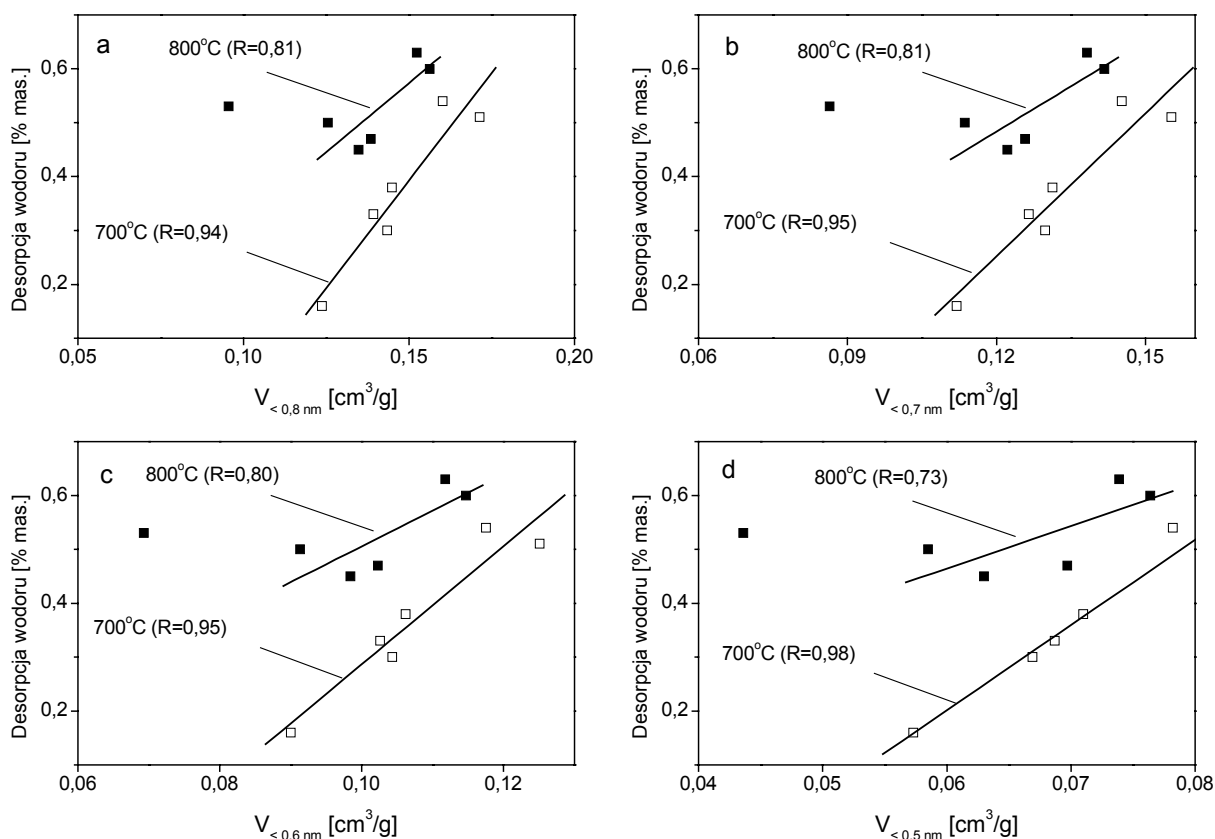
**Rys. 69.** Zależność ilości wodoru zgromadzonego na węglach aktywnych otrzymanych z produktów karbonizacji węgla „Szczygłowice” od objętości ultramicroporów.

Równanie Dubinina-Radushkevicha dla izotermy adsorpcji  $CO_2$  w 273K uwzględnia w obliczeniach ultramicropory o szerokościach do ok. 0,8 nm. Można sądzić, że część objętości porów wyznaczonych tą metodą nie jest efektywnie wykorzystywana do akumulacji wodoru *in statu nascendi*.

Wykorzystując rozkład objętości mikroporów wyznaczony z izoterm adsorpcji  $CO_2$  w 273K metodą DFT (Rys. 31) podjęto próbę określenia frakcji ultramicroporów odpowiedzialnych za odwracalną adsorpcję wodoru.

Na Rysunku 70 przedstawiono zależność między ilością desorbowanego wodoru (% mas.) a objętością porów o szerokościach maksymalnych 0,8; 0,7; 0,6 i 0,5 nm. Dla wszystkich badanych korelacji punkty pomiarowe tworzą dwa odrębne zbiory dla produktów aktywacji w 700 i 800°C. Biorąc pod uwagę ten sam zakres ultramicroporów wyraźnie większe ilości  $H_2$  są odzyskiwane z produktów aktywacji w 800°C.

Współczynnik korelacji liniowej dla serii produktów karbonizacji aktywowanych w 700°C wzrasta w miarę ograniczenia maksymalnej szerokości ultramicroporów, osiągając wartość bliską jedności ( $R=0,98$ ). Wartości uzyskane dla materiałów aktywowanych w 800°C charakteryzowały się tendencją odwrotną – współczynnik korelacji dla  $V_{<0,8\text{ nm}}$  ( $R=0,81$ ) był zdecydowanie niższy niż dla  $V_{DR,CO_2}$  ( $R=0,91$ , Rys. 69) i obniżał się systematycznie aż do wartości  $R=0,73$  dla  $V_{<0,5\text{ nm}}$ .

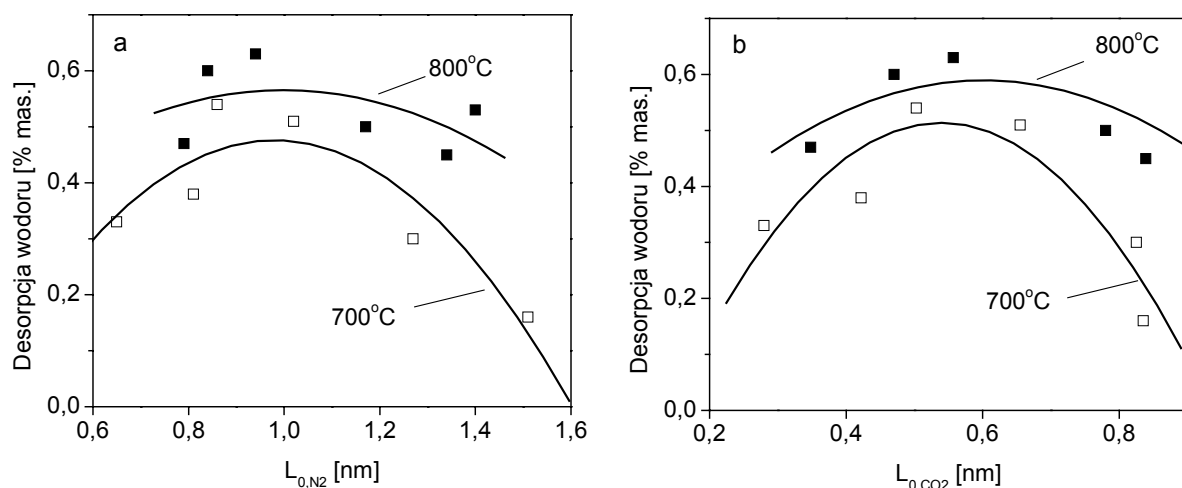


**Rys. 70.** Zależność ilości wodoru zgromadzonego na węglach aktywnych otrzymanych z produktów karbonizacji węgla „Szczygłowice” od objętości ultramicroporów o szerokościach do 0,8 nm (a), 0,7 nm (b), 0,6 nm (c), i 0,5 nm (d).

Na Rysunku 71 przedstawiono zależności ilości zdesorbowanego  $\text{H}_2$  od średniej szerokości porów badanych materiałów. Węgłe aktywne o największej zdolności do odwracalnego magazynowania wodoru metodą elektrosorpcji charakteryzowały się średnią szerokością mikroporów, określonych metodą adsorpcji  $\text{N}_2$  ( $L_{0,\text{N}_2}$ ), ok. 1,0 nm oraz średnią szerokością ultramicroporów, oznaczonych metodą adsorpcji  $\text{CO}_2$  ( $L_{0,\text{CO}_2}$ ), ok. 0,55 nm.

Analizując przyczyny różnej zdolności do akumulacji wodoru metodą elektrosorpcji serii węgli aktywnych otrzymanych w 700 i 800°C można dojść do wniosku, że oprócz dobrze rozwiniętej struktury ultramicroporów, duże znaczenie mają również właściwości fizykochemiczne powierzchni materiału elektrodowego. Większa ilość zgromadzonego wodoru na węglach aktywnych otrzymanych w 800°C (Rys. 69-71) może mieć związek z mniejszą ilością powierzchniowych grup tlenowych. Na obecnym etapie badań nie jest jednak możliwe pełniejsze wyjaśnienie obserwowanych różnic.





**Rys. 71.** Zależność ilości wodoru zgromadzonego na węglach aktywnych otrzymanych z produktów karbonizacji węgla „Szczygłowice” od średniej szerokości mikroporów  $L_{0,N_2}$  (a) i ultramikroporów  $L_{0,CO_2}$  (b).

### 5.6. Badania nad otrzymaniem adsorbentów do magazynowania metanu

Bardzo wysoka powierzchnia właściwa i mikroporowata struktura powodują, że materiały aktywowane KOH mogą być efektywnymi adsorbentami metanu. Ze względu na pyłowy charakter i niski ciężar nasypowy konieczne jest jednak ich formowanie w kształtki z udziałem lepiszcza.

Badania nad otrzymywaniem monolitycznych adsorbentów do magazynowania metanu przeprowadzono w pracy w dwóch etapach. W pierwszym, formowanie (prasowanie) mieszaniny węgla aktywnego z lepiszczem przeprowadzono w temperaturze pokojowej. W drugim, zastosowano podgrzewaną matrycę.

Do badań przygotowano, stosując wielokrotną aktywację w ustalonych warunkach, cztery próby pyłowych węgli aktywnych:

APM – węgiel aktywny otrzymany w procesie aktywacji mezofazy pakowej w 800°C przez 1h przy stosunku KOH/mezofaza 3:1.

ACS – węgiel aktywny otrzymany z produktu karbonizacji węgla „Szczygłowice” w 520°C w warunkach procesu: temperatura 750°C, czas 2h, stosunek KOH/surowiec 3:1.

AC600 – węgiel aktywny otrzymany z produktu karbonizacji węgla „Szczygłowice” w 600°C w warunkach procesu: temperatura 700°C, czas 2h, stosunek KOH/surowiec 3:1.

APS – węgiel aktywny otrzymany z produktu karbonizacji paku w 520°C w warunkach procesu: temperatura 800°C, czas 1h, stosunek KOH/surowiec 3:1.

APM i ACS stosowano w I etapie badań, AC600 i APS – w etapie II.

Parametry struktury porowatej przygotowanych węgla aktywnych podano w Tabeli 32.

**Tabela 32.** Parametry struktury porowatej węgla aktywnych stosowanych w preparatyce monolitów

Węgiel aktywny	Charakterystyka porowatości								
	S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> /g]	V <sub>T</sub> [cm <sup>3</sup> /g]	V <sub>DR,N2</sub> [cm <sup>3</sup> /g]	L <sub>0,N2</sub> [nm]	V <sub>DR,N2</sub> V <sub>T</sub>	Dystrybucja wymiarów porów			
						<2nm [%]	2-3nm [%]	3-10nm [%]	>50nm [%]
APM	2660	1,21	0,89	1,35	0,734	84,7	9,5	4,7	1,1
ACS	2430	1,06	0,82	1,39	0,774	86,6	9,3	3,3	0,8
AC600	2490	1,04	0,82	1,38	0,781	89,4	6,0	3,6	1,0
APS	2520	1,18	0,79	1,30	0,666	79,9	10,1	7,2	2,8

### 5.6.1. Badania nad doborem lepiszcza

Odpowiednie do formowania monolitów lepiszcze, dodane w niewielkiej ilości, powinno umożliwiać otrzymanie wytrzymałych mechanicznie monolitów, nie powodując blokowania mikroporów węgla aktywnego.

W ramach badań przetestowano kilka lepiszczy polimerowych.

*Alkohol poliwinylowy (PVA)* - dodany w ilości 7,5-10% pozwalał na otrzymanie trwałego i twardego spieku po wysuszeniu w 110°C, jednak przy drastycznym spadku porowatości materiału węglowego. Obróbka termiczna w 300°C pozwoliła na prawie całkowite odblokowanie porów węgla aktywnego, ale równocześnie nastąpiło znaczne obniżenie wytrzymałości mechanicznej monolitu.

*Żywica nowolakowa bez utwardzacza* - wykazywała bardzo małą adhezję do cząstek węgla aktywnego i nie nadawała się do formowania monolitów z węgla aktywowanych KOH.

*Nowolak 7 (7% utwardzacza)* – dodawany w ilości 10% mas., po utwardzeniu w 200°C i 300°C tworzył z materiałami aktywowanymi KOH zwarty monolit o bardzo dobrych właściwościach mechanicznych ale z jednoczesnym obniżeniem objętości i powierzchni porów materiału o ponad 20%. Podwyższenie temperatury obróbki termicznej powyżej 500°C spowodowało częściową utratę wytrzymałości mechanicznej monolitu z raczej niewielką poprawą dostępności porów. Nawet po obróbce w 800°C ok. 13% porów pozostało zablokowanych koksem z lepiszcza.

*Metyloceluloza (MC)* – dodana w ilości 10% mas. pozwalała otrzymać monolity o zadowalającej wytrzymałości mechanicznej po obróbce termicznej w 300°C.

*Fluorek poliwinylidenu (PVDF)* - wykazywał bardzo dobrą adhezję do cząstek materiału węglowego, umożliwiając szybkie prasowanie monolitu i jego łatwe wydobywanie z matrycy. Minimalna ilość lepiszcza konieczna do otrzymania spieczonego monolitu wynosiła 5%. Monolity były trwałe do temperatury 400°C a lepiszcze w bardzo niewielkim stopniu (ok. 4%) blokowało pory węgla aktywnego.

Do dalszych badań wytypowano dwa lepiszcza: alkohol poliwinylowy (PVA) i fluorek poliwinylidenu (PVDF).

Aby określić wpływ ilości lepiszcza na strukturę porowatą monolitycznego adsorbentu, wykonano kształtki z aktywowanej mezofazy APM z udziałem 5; 7,5 i 10% PVDF. Uformowane monolity, odpowiednio APM/5, APM/7,5 i APM/10, poddano obróbce termicznej w 400°C.

W Tabeli 33 podano wyniki badań sorpcyjnych otrzymanych monolitów.

**Tabela 33.** Wyniki badań sorpcji N<sub>2</sub> w 77K na monolitach otrzymanych z aktywowanej mezofazy APM przy różnym udziale PVDF jako lepiszcza

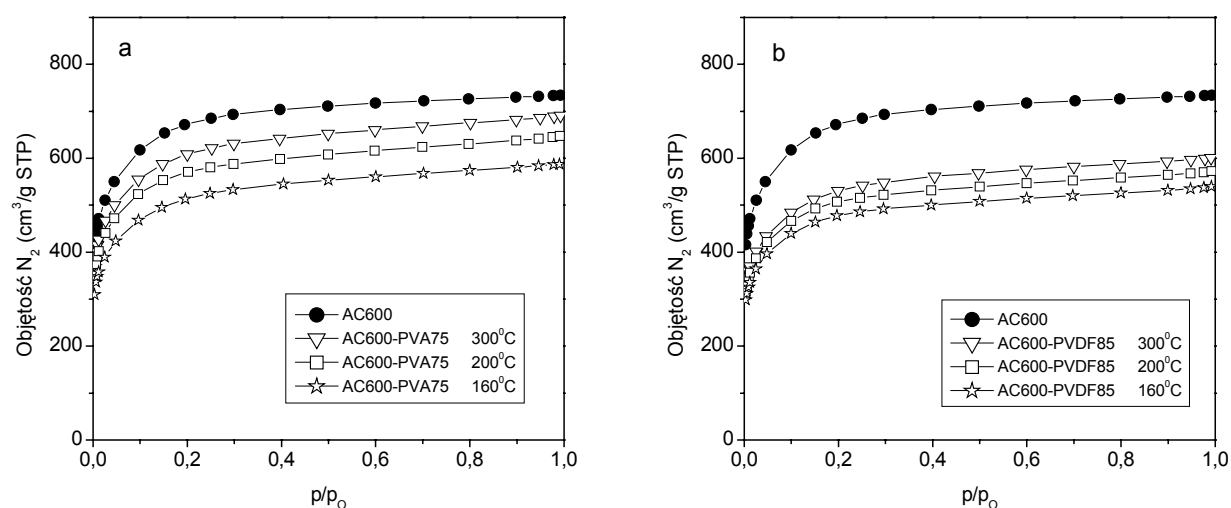
Monolit	S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> /g]	V <sub>T</sub> [cm <sup>3</sup> /g]	V <sub>DR,N2</sub> [cm <sup>3</sup> /g]	L <sub>0,N2</sub> [nm]	V <sub>H</sub> /V <sub>T</sub> [%]
APM <sup>1</sup>	2660	1,21	0,89	1,35	84,7
APM/5	2500 (2630) <sup>2</sup>	1,15 (1,21) <sup>2</sup>	0,82	1,33	83,8
APM/7,5	2320 (2510) <sup>2</sup>	1,06 (1,15) <sup>2</sup>	0,78	1,40	85,2
APM/10	2220 (2460) <sup>2</sup>	1,02 (1,14) <sup>2</sup>	0,74	1,36	85,0

<sup>1</sup> pyłowy węgiel aktywny

<sup>2</sup> w przeliczeniu na masę węgla aktywnego

Powyższe badania wykazują, że dodatek lepiszcza a następnie formowanie i obróbka termiczna mają zauważalny wpływ na strukturę układu mikro- i mezoporów materiału. Proporcjonalnie do ilości PVDF maleje powierzchnia właściwa oraz objętości porów (V<sub>T</sub> i V<sub>DR,N2</sub>). Nie zmienia się udział objętości mikroporów w całkowitej objętości. Malejące wartości S<sub>BET</sub> i V<sub>T</sub> w przeliczeniu na masę węgla aktywnego (dane w nawiasach) świadczą o wzrastającym, wraz z ilością dodanego lepiszcza, udziale mechanizmu blokowania mikroporów. Wydaje się jednak, że obserwowana utrata powierzchni właściwej pyłowego węgla aktywnego, ok. 6% przy dodatku 5% PVDF i ok. 16,5% przy 10% PVDF, jest do zaakceptowania.

Dla monolitów otrzymanych z AC600 z dodatkiem 7,5% PVA, oznaczanych jako AC600-PVA7,5 i z dodatkiem 8,5% PVDF oznaczanych AC600-PVDF8,5, przeprowadzono badania wpływu temperatury obróbki termicznej na zmianę ich struktury porowatej, wykorzystując metodę adsorpcji N<sub>2</sub> w 77K. Izotermy adsorpcji azotu wykreślono na Rysunku 72, a charakterystykę porowatości monolitów podano w Tabeli 34.



**Rys. 72.** Izotermy adsorpcji N<sub>2</sub> w 77K na monolitach AC600-PVA7,5 (a) i AC600-PVDF8,5 (b) po suszeniu i obróbce termicznej.

**Tabela 34** Charakterystyka struktury porowatej monolitów z AC600 z 7,5% udziałem PVA lub z 8,5% udziałem PVDF po suszeniu i obróbce termicznej

Monolit	Charakterystyka porowatości				
	S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> /g]	V <sub>T</sub> [cm <sup>3</sup> /g]	V <sub>DR,N2</sub> [cm <sup>3</sup> /g]	L <sub>0,N2</sub> [nm]	V <sub>μ</sub> /V <sub>T</sub> [%]
AC600	2490	1,04	0,82	1,38	89,4
AC600-PVA75 160°C	1880	0,83	0,62	1,39	86,3
AC600-PVA75 200°C	2090	0,92	0,70	1,41	86,8
AC600-PVA75 300°C	2230	0,98	0,73	1,33	86,3
AC600-PVDF85 160°C	1760	0,78	0,58	1,36	85,6
AC600-PVDF85 200°C	1850	0,81	0,62	1,42	86,1
AC600- PVDF85 300°C	1940	0,853	0,627	1,25	85,6

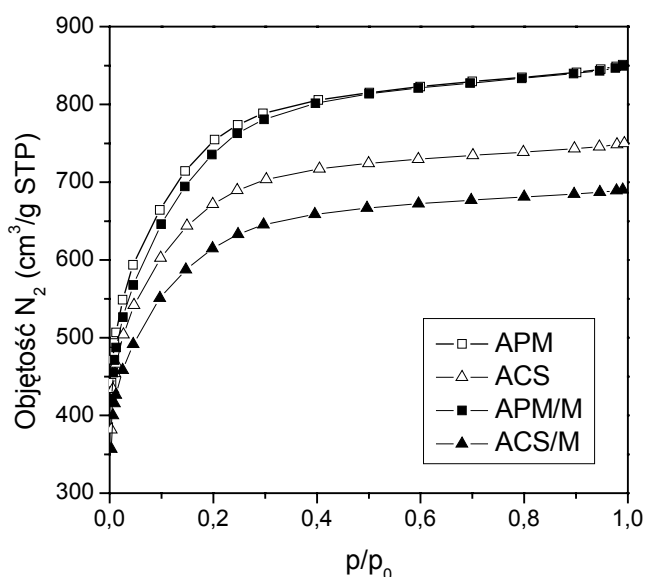
W obu przypadkach wzrost temperatury w zakresie 160-300°C powodował odblokowywanie porów. Alkohol poliwinylowy w nieco mniejszym stopniu blokował pory i łatwiej ulegał rozkładowi termicznemu – po suszeniu w 160°C monolit z PVA charakteryzował się porowatością całkowitą stanowiącą ok. 80% porowatości pyłowego AC600, a w 300°C już ponad 94%. Monolit wykonany z dodatkiem PVDF – odpowiednio 74 i 82%. W przypadku obu lepiszczy obróbka w temperaturze powyżej 300°C powodowała wyraźne pogorszenie wytrzymałości mechanicznej.

### 5.6.2. Badania monolitów formowanych w temperaturze pokojowej

#### Struktura porowata monolitów

Do pomiarów ciśnieniowych adsorpcji metanu z pyłowych węgli aktywnych z mezofazy APM i półkoks węglowego ACS wykonano dwie partie monolitycznych kształtek, odpowiednio APM/M i ACS/M, stosując 5% dodatek PVDF i obróbkę termiczną w 400°C po formowaniu. Dla reprezentatywnych kształtek z obu partii przeprowadzono badania powierzchni wewnętrznej metodą sorpcji N<sub>2</sub> w 77 K i badania porozymetryczne.

Na Rysunku 73 przedstawiono izotermie adsorpcji azotu na pyłowych węglach aktywnych oraz otrzymanych z nich monolitach.



**Rys. 73.** Izotermie adsorpcji N<sub>2</sub> w 77 K pyłowych produktów aktywacji (APM i ACS) i otrzymanych z nich monolitów.

Wyniki analiz sorpcyjnych i porozymetrycznych monolitów podano w Tabelach 35 i 36.

**Tabela 35.** Wyniki badań sorpcyjnych monolitów APM/M i ACS/M

Monolit	Charakterystyka porowatości				
	$S_{\text{BET}}$ [m <sup>2</sup> /g]	$V_{\text{T}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$V_{\text{DR,N}_2}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$L_{0,\text{N}_2}$ [nm]	$V_{\mu}/V_{\text{T}}$ [%]
APM/M	2630	1,21	0,86	1,39	85,7
ACS/M	2230	0,98	0,74	1,30	87,1

**Tabela 36.** Wyniki badań porozymetrycznych monolitów APM/M i ACS/M

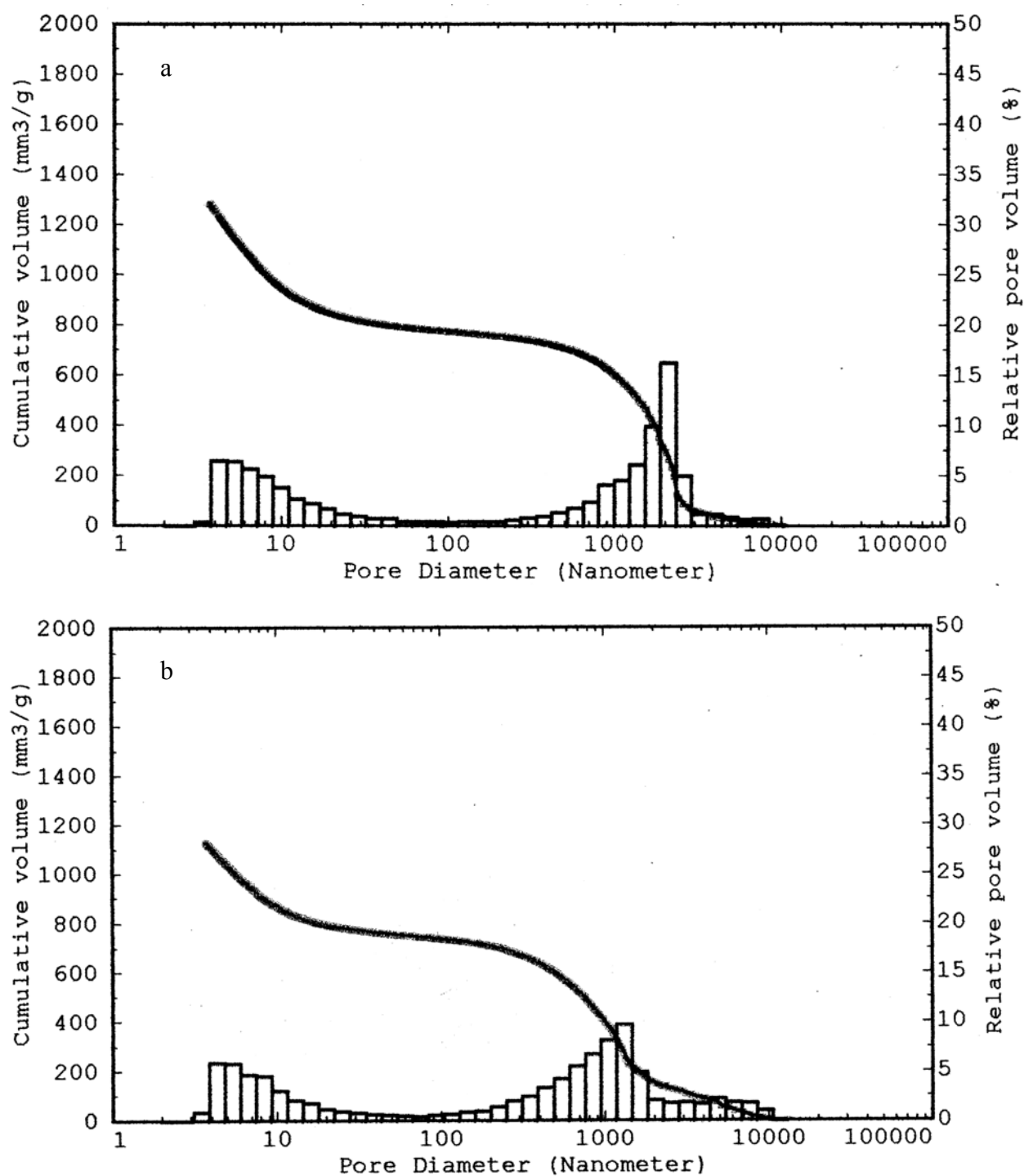
Monolit	$d_{\text{k}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$d_{\text{p}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$V_{\text{T}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$V_{\text{M}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$V_{\text{Z}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$F_{\text{C}}$	$F_{\mu}$	$F_{\text{M+Z}}$
APM/M	0,409	0,861	1,283	0,486	0,797	0,186	0,289	0,525
ACS/M	0,456	0,941	1,129	0,371	0,758	0,207	0,277	0,515

Na Rysunku 74 przedstawiono rozkład objętości porów w funkcji promieni w monolitach APM/M i ACS/M, oznaczony metodą porozymetrii rtęciowej, a na Rysunku 75 objętościowy skład frakcyjny.

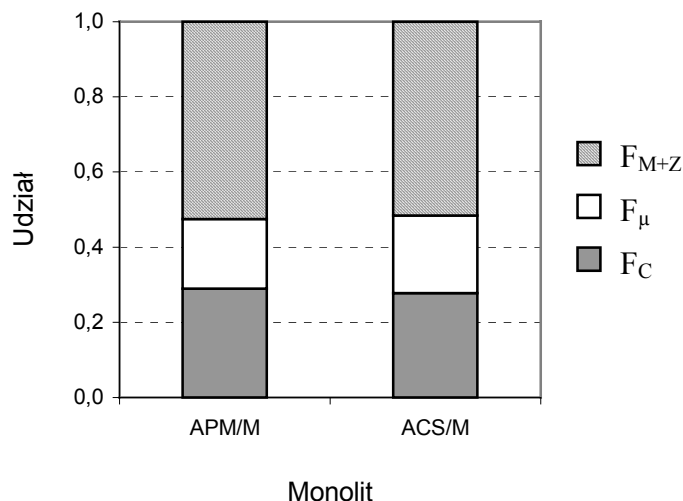
Pyłowe węgle aktywne i otrzymane z nich monolity dają izotermy adsorpcji typowe dla mikroporowatych ciał stałych. Wysokie zdolności adsorpcji N<sub>2</sub> w 77K wykazują aktywowana mezofaza i monolit z mezofazy. Wyniki badań sorpcyjnych potwierdzają stosunkowo niewielki efekt blokowania porów przez lepiszczce. Zaskakująco małe różnice w objętości porów i powierzchni właściwej występują między APM (Tabela 32) a otrzymanym z niej monolitem. W przypadku półkoku węglowego odpowiednie różnice nie przekraczają 10%.

Kształtki z mezofazy charakteryzują się wyraźnie niższymi gęstościami  $d_{\text{k}}$  i  $d_{\text{p}}$ , z czym jest związany niższy udział frakcji stałego węgla  $F_{\text{C}}$ . Wyższa powierzchnia właściwa i objętość porów oznaczona metoda sorpcji dla monolitu APM/M koreluje z większą objętością całkowitą porów  $V_{\text{T}}$  z analizy porozymetrycznej i nieco wyższym udziałem mikroporów  $F_{\mu}$  w całej objętości kształtki. Bardzo wysoki jest udział mezo/makroporów i przestrzeni międzyziarnowych  $F_{\text{M+Z}}$  (~ 0,52) w monolitach z obu surowców. Analiza porozymetryczna wykazuje bimodalny rozkład wymiarów porów w obu monolitach (Rys. 74)

z dominującym udziałem przestrzeni międzyziarnowych o szerokościach między 1000 a 10000 nm, świadczących o raczej niskim stopniu upakowania cząstek pylistego materiału.



Rys. 74. Rozkład objętości porów w funkcji średnicy dla monolitu APM/M (a) i ACS/M (b).



Rys. 75. Skład frakcyjny monolitów APM/M i ACS/M

### Ocena zdolności wysokociśnieniowej adsorpcji metanu

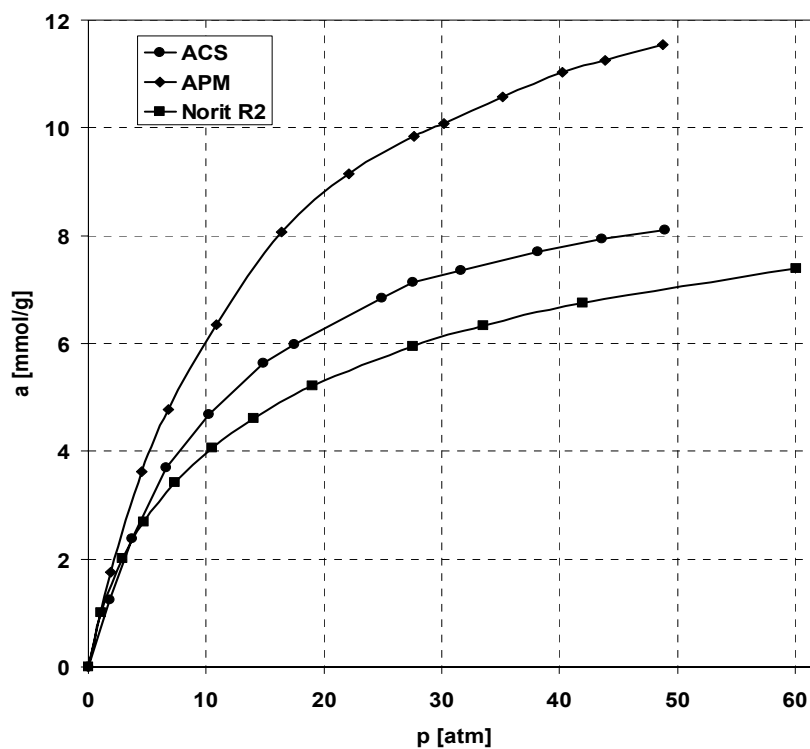
Na Rysunkach 76 i 77 zamieszczono izotermy ciśnieniowej adsorpcji metanu oraz krzywe pojemności magazynowej na monolitach APM/M i ACS/M. Dla porównania umieszczono też podobne wyniki dla standardowego węgla aktywnego Norit R2. W Tabeli 37 podano wielkości  $V/V$  oraz  $F$ , charakteryzujące zdolność magazynową poszczególnych adsorbentów przy 3,5 MPa.

Monolit APM/M otrzymany z mezofazy węglowej aktywowanej KOH wykazuje najwyższą zdolność ciśnieniowej adsorpcji metanu. W jednostce objętości może zmagazynować 104 objętości metanu ( $V/V$ ) przy 3,5 MPa. Otrzymany w podobnych warunkach monolit ACS/M z aktywowanego półkoks węgla wykazuje wyraźnie słabszą pojemność adsorpcyjną (w 3,5 MPa – 91  $V/V$ ), porównywalną z komercyjnym węglem aktywnym Norit.

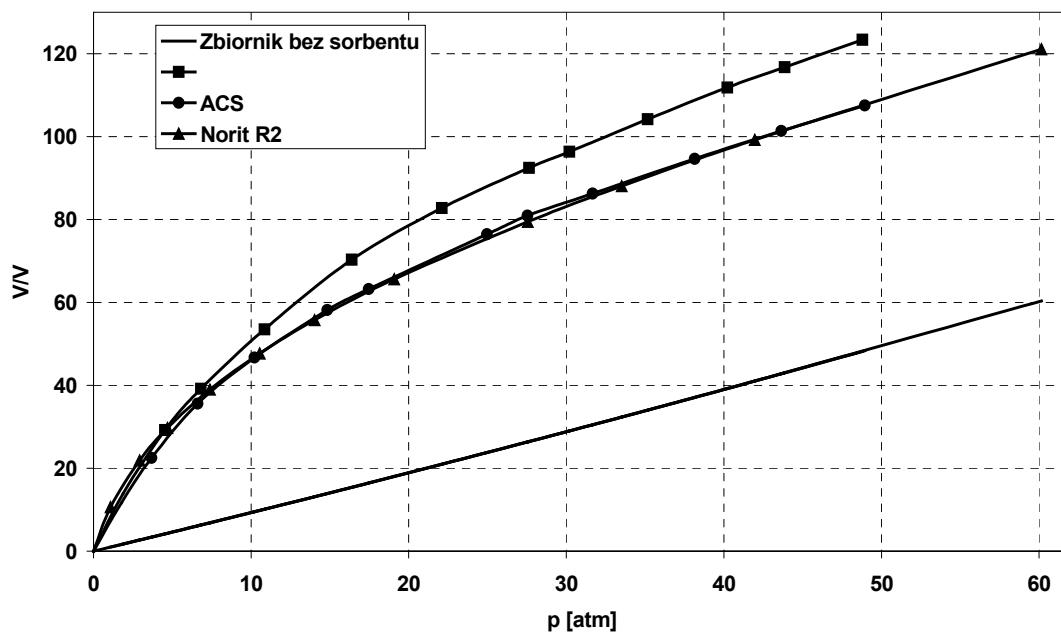
Niewątpliwie czynnikiem decydującym o najwyższej zdolności APM/M do adsorpcji metanu jest bardzo silnie rozwinięta mikrooporowata struktura w wyjściowym pyłowym węglu aktywnym i otrzymanym z niego monolicie. Lepsze upakowania materiału węglowego w kształtce ACS/M, o czym świadczą wyższe wartości gęstości i większy udział frakcji  $F_C$  w monolicie, nie może zrównoważyć słabszego rozwinięcia powierzchni mikrooporów.

Badania metodą sorpcji  $N_2$  w 77 K wykazały, że struktura układu mikro- i mezoporów monolitów jest w niewielkim stopniu zmieniona w stosunku do struktury pyłowego węgla





Rys. 76. Izotermy adsorpcji metanu (298K) na monolitach z aktywowanej mezofazy (APM/M) i półkoks węgłowego (ACS/M) w porównaniu z węglem aktywnym Norit R2.



Rys. 77. Krzywe pojemności magazynowej metanu (298K) na monolitach z aktywowanej mezofazy (APM/M) i półkoks węgłowego (ACS/M) w porównaniu z węglem aktywnym Norit R2.

**Tabela 37.** Zdolność adsorpcji metanu i współczynnik nadmiaru gazu w zbiorniku z adsorbentem w stosunku do zbiornika bez sorbentu przy 3,5 MPa

Materiał	Ilość metanu/jednostkę objętości zbiornika, V/V	F
APM/M	104	3,33
ACS/M	91	2,92
Norit R2	90	2,90

aktywnego użytego do ich formowania, czyli bardzo korzystną z punktu widzenia adsorpcji metanu. Pomiar wysokociśnieniowej adsorpcji metanu wykazał, że otrzymane w pracy monolity nie dorównują jednak pod względem pojemności adsorpcyjnej układom opisywanym w literaturze. Uzyskane wartości adsorpcji przy ciśnieniu 3,5 MPa, 104 V/V dla monolitu z aktywowanej mezofazy APM/M i 91 V/V dla monolitu z aktywowanego półkoks węglowego ACS/M, są też wyraźnie niższe od kryterium przyjętego jako warunek praktycznego zastosowania procesu (150 V/V). Przyczyną takiego stanu jest przede wszystkim zbyt luźne upakowanie cząstek adsorbentu w monolicie, o czym świadczy niska gęstość kształtek mierzona przy ciśnieniu 0,1 MPa (0,41 i 0,46 g/cm<sup>3</sup>). Konsekwencją słabego upakowania jest bardzo wysoki udział makroporów i przestrzeni międzyziarnowych w objętości monolitu, frakcji mało przydatnej z punktu widzenia adsorpcji metanu, który przekracza 0,5. Udział frakcji mikroporów odgrywającej zasadniczą rolę w procesie adsorpcji stanowi zaledwie 0,28.

### 5.6.3. Badania monolitów otrzymanych w podgrzewanej matrycy

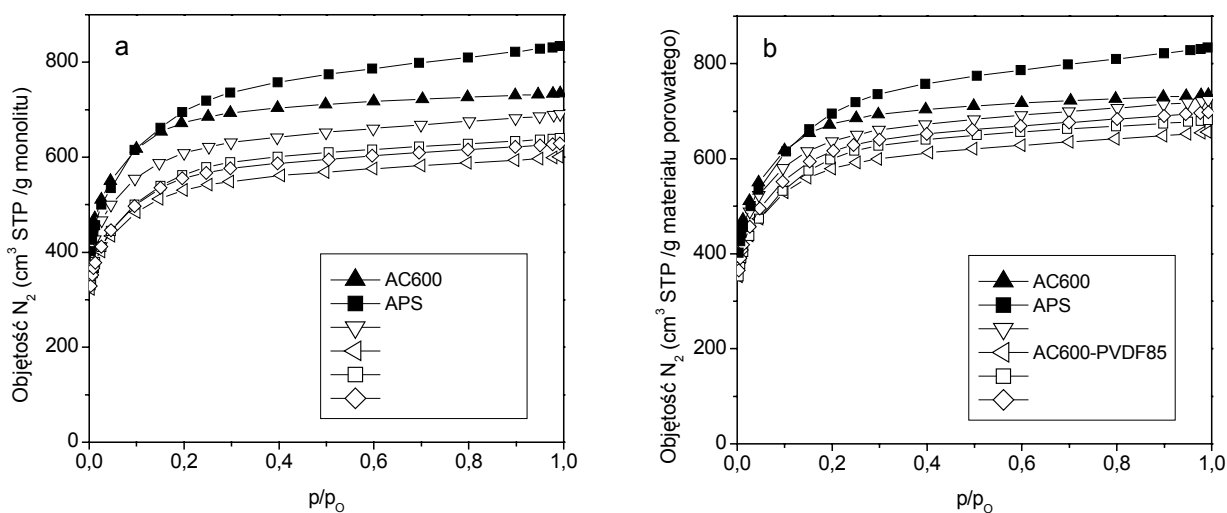
W matrycy o zmodyfikowanej konstrukcji, umożliwiającej podgrzewanie materiałów podczas prasowania, otrzymano 4 serie monolitów z węgla aktywnych AC600 i APS, stosując jako lepiszcze PVA i PVDF w ilości od 7,5% do 10% mas. Temperatura prasowania i suszenia wynosiła 120°C, a końcowej obróbki termicznej – 300°C. Wszystkie cztery serie monolitów charakteryzowały się zbliżonymi wymiarami i gęstością geometryczną (ok. 0,54 g/cm<sup>3</sup>) – blisko dwa razy większą od gęstości nasypowej wyjściowych węgla aktywnych (ok. 0,3 g/cm<sup>3</sup>), Tabela 38. Do badań struktury porowatej wybrano z każdej serii po jednym monolicie reprezentatywnym pod względem wymiarów i gęstości geometrycznej.

**Tabela 38.** Średnie wymiary monolitów przeznaczonych do badań zdolności adsorpcyjnej metanu

Monolit	Średnica [mm]	Wysokość [mm]	Masa [g]	Gęstość geometryczna [g/cm <sup>3</sup> ]
AC600-PVA75	19,2 ± 0,2	8,4 ± 0,7	1,32 ± 0,12	0,55 ± 0,02
AC600-PVDF85	19,2 ± 0,1	8,5 ± 0,6	1,33 ± 0,08	0,53 ± 0,00
APS-PVA10	19,2 ± 0,2	7,9 ± 1,2	1,24 ± 0,20	0,54 ± 0,02
APS-PVDF10	19,0 ± 0,4	9,4 ± 1,1	1,45 ± 0,11	0,54 ± 0,01

### Badania struktury porowatej monolitów

Na Rysunek 78 przedstawiono izotermę adsorpcji N<sub>2</sub> w 77K, a w Tabeli 39 zamieszczono podstawowe parametry struktury mikroporowatej dla wyjściowych węgli aktywnych oraz otrzymanych z nich monolitów. Izotermę wykreślone na Rysunku 78b odnoszą się do masy węgla aktywnego w monolicie. Wartości adsorpcji azotu dla poszczególnych ciśnień względnych i parametry struktury porowatej obliczono zgodnie ze wzorem R14, bazując na danych eksperymentalnych (Rys. 78a) oraz na oznaczonej wydajności stałej pozostałości po obróbce termicznej w 300°C PVA (58%) i PVDF (99%).



**Rys. 78.** Izotermę adsorpcji N<sub>2</sub> w 77K dla węgli aktywnych AC600 i APS oraz otrzymanych z nich monolitów. Izotermę wyznaczone doświadczalnie (a) i odniesione do masy węgla aktywnego w monolicie (b).

**Tabela 39.** Podstawowe parametry struktury porowatej serii monolitów otrzymanych z węgla aktywnych AC60 i APS, oznaczanej metodą adsorpcji N<sub>2</sub> w 77K

Monolit	Charakterystyka porowatości					Stopień blokowania porów [%]
	S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> /g]	V <sub>T</sub> [cm <sup>3</sup> /g]	V <sub>DR,N2</sub> [cm <sup>3</sup> /g]	L <sub>0,N2</sub> [nm]	V <sub>μ</sub> /V <sub>T</sub> [%]	
AC600	2490	1,04	0,82	1,38	89,4	-
APS	2520	1,18	0,79	1,30	79,9	-
AC600-PVA75	2230 (2330) <sup>1</sup>	0,98 (1,03) <sup>1</sup>	0,73	1,33	86,3	6,4
AC600-PVDF85	1940 (2040) <sup>1</sup>	0,85 (0,90) <sup>1</sup>	0,63	1,25	85,6	18,1
APS-PVA10	2050 (2180) <sup>1</sup>	0,91 (0,97) <sup>1</sup>	0,65	1,28	85,3	13,5
APS-PVDF10	2030 (2250) <sup>1</sup>	0,89 (0,99) <sup>1</sup>	0,64	1,26	86,2	10,7

<sup>1</sup> Wartości odniesione do masy frakcji węgla aktywnego AC600 lub APS

$$V_{MP} = V_M \left[ 1 + \frac{LW}{10000} \left( 1 + \frac{L}{100-L} \right) \right] \quad (R 14)$$

gdzie:

$V_{MP}$  - adsorpcja N<sub>2</sub> w odniesieniu do masy materiału porowatego w skarbonizowanym monolicie [cm<sup>3</sup>/g],

$V_M$  - adsorpcja N<sub>2</sub> w odniesieniu do masy skarbonizowanego monolitu [cm<sup>3</sup>/g],

$L$  - udział lepiszcza w mieszaninie wyjściowej (przed prasowaniem) [%],

$W$  - wydajność pozostałości po karbonizacji lepiszcza w temperaturze obróbki [%]

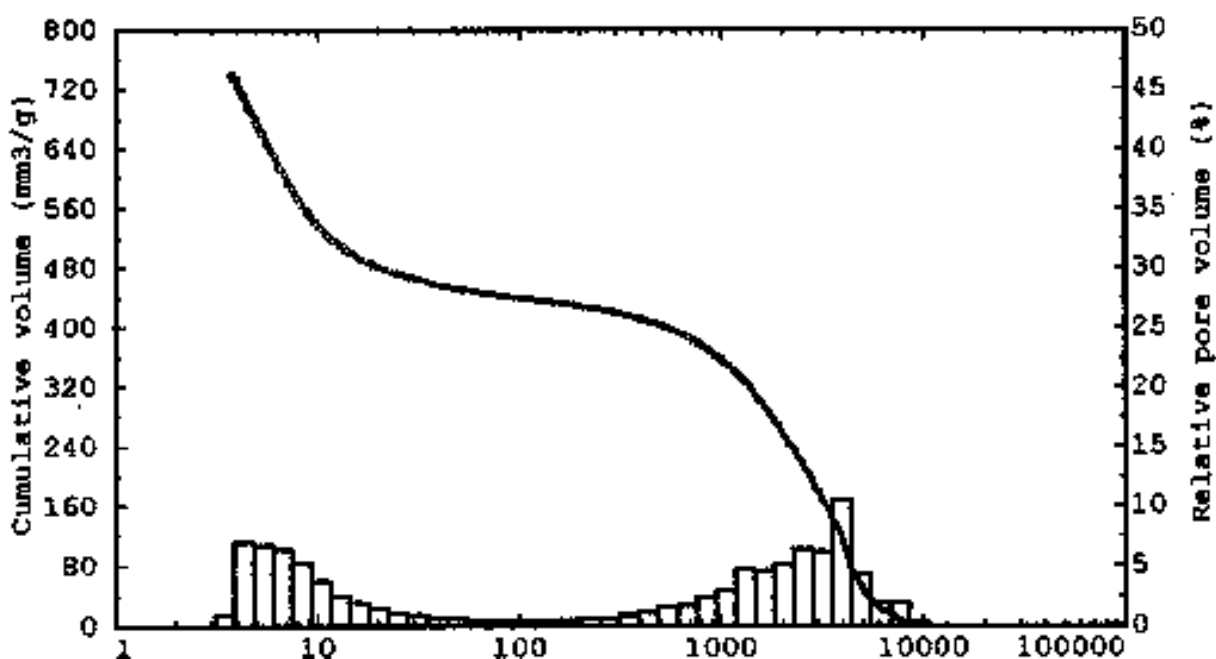
Ilość zaadsorbowanego azotu na jednostkę masy jest niższa dla monolitu niż dla pyłowych węgla aktywnych, na skutek zawartości nieporowatego lepiszcza oraz blokowania przez nie porów w ziarnach węgla aktywnego (Rys. 78a). Czysty efekt blokowania porów w poszczególnych monolitach można ocenić na podstawie Rysunku 78b. Słabsze zdolności adsorpcji w zakresie niskich i średnich ciśnień parcjalnych świadczy o blokowaniu mikroporów i wąskich mezoporów. Dla kształtek otrzymanych z AC600, PVDF silniej blokuje pory (18,1%) niż PVA (6,4%). W przypadku APS wpływ obu lepiszczy jest podobny (10,7% i 13,5%).

Pomimo niekorzystnego wpływu lepiszcza otrzymane monolity charakteryzowały się wciąż dużą powierzchnią wewnętrzną ( $S_{\text{BET}} > 2000 \text{ m}^2/\text{g}$ ) oraz dużym udziałem mikroporów (powyżej 85%).

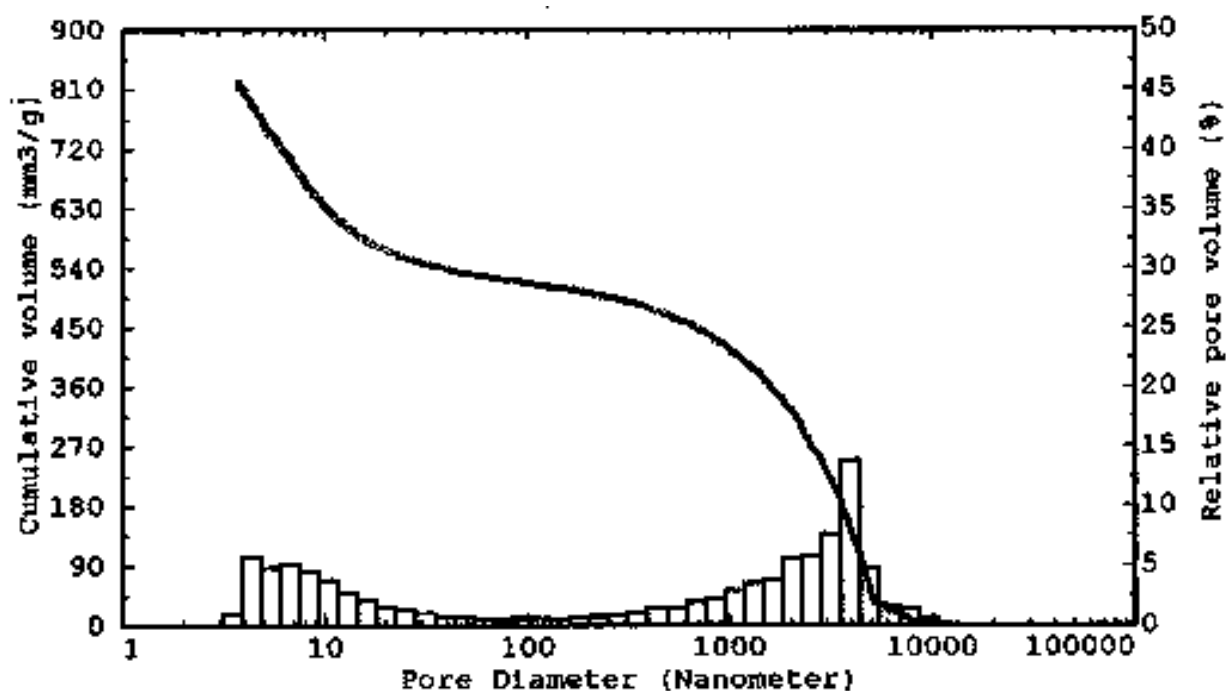
Na Rysunkach 79-82 przedstawiono rozkłady objętości porów w funkcji średnicy dla monolitów badanych metodą porozymetrii rtęciowej, a w Tabeli 40 zebrano parametry ich struktury mezo- i makroporowatej. Na rysunku 83 przedstawiono objętościowy skład frakcyjny monolitów.

Analiza porozymetryczna wykazuje wyraźnie bimodalny rozkład wymiarów porów. Pierwsze słabsze pasmo lokuje się w zakresie mezoporów (poniżej 50 nm). Występowanie maksimum intensywności w przedziale 5-10 nm, a następnie ciągły spadek sugeruje, że w znacznej części są to pory związane ze strukturą porowatą cząstek węgla aktywnego. Drugie pasmo między 0,1 a 10  $\mu\text{m}$  odpowiada niewątpliwie przestrzeniom między ziarnami węgla aktywnego. Jego wielkość świadczy o wyższym stopniu upakowania cząstek pyłowego materiału w badanych monolitach w porównaniu z otrzymanymi podczas formowania w temperaturze otoczenia. Nadal jednak makropory stanowią znaczną część objętości monolitów.

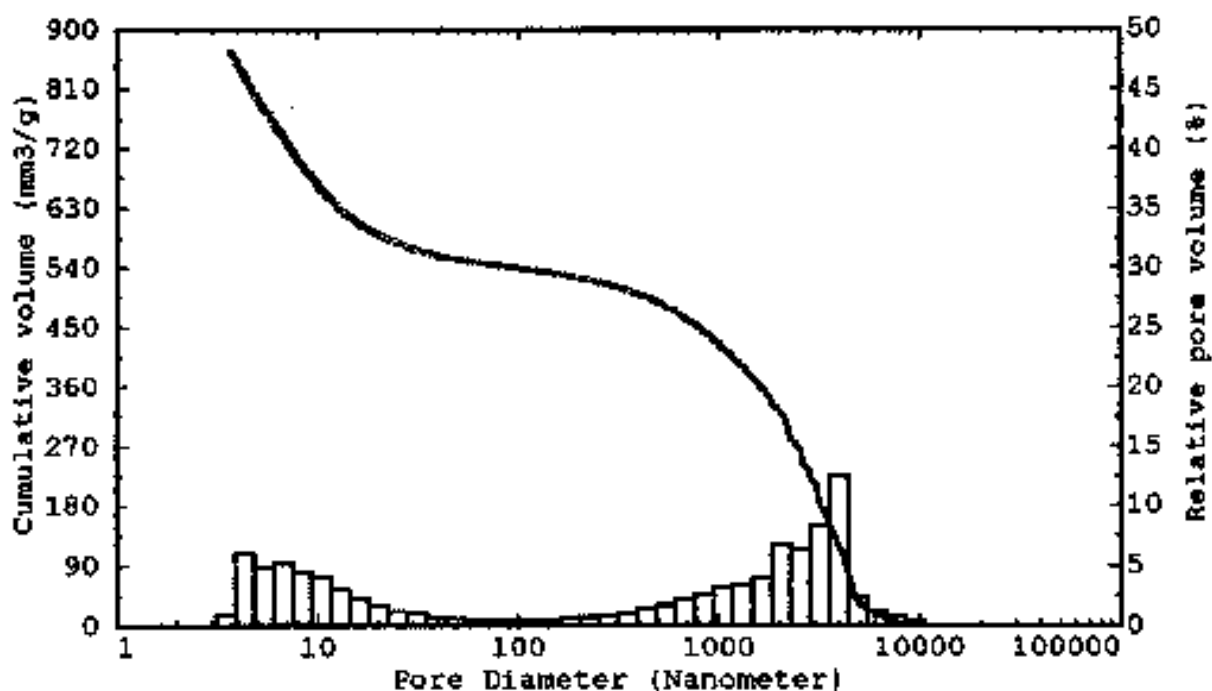
Dane zebrane w Tabeli 40 wskazują, że 10% dodatek lepiszcza PVDF do APS wpływa na lepsze upakowanie materiału, niż w przypadku innych monolitów, gęstość kształtki wynosi  $0,696 \text{ g/cm}^3$ . Konsekwencją jest większy udział frakcji szkieletu



Rys. 79. Rozkład objętości porów w funkcji średnicy dla monolitu ACS-PVA75.



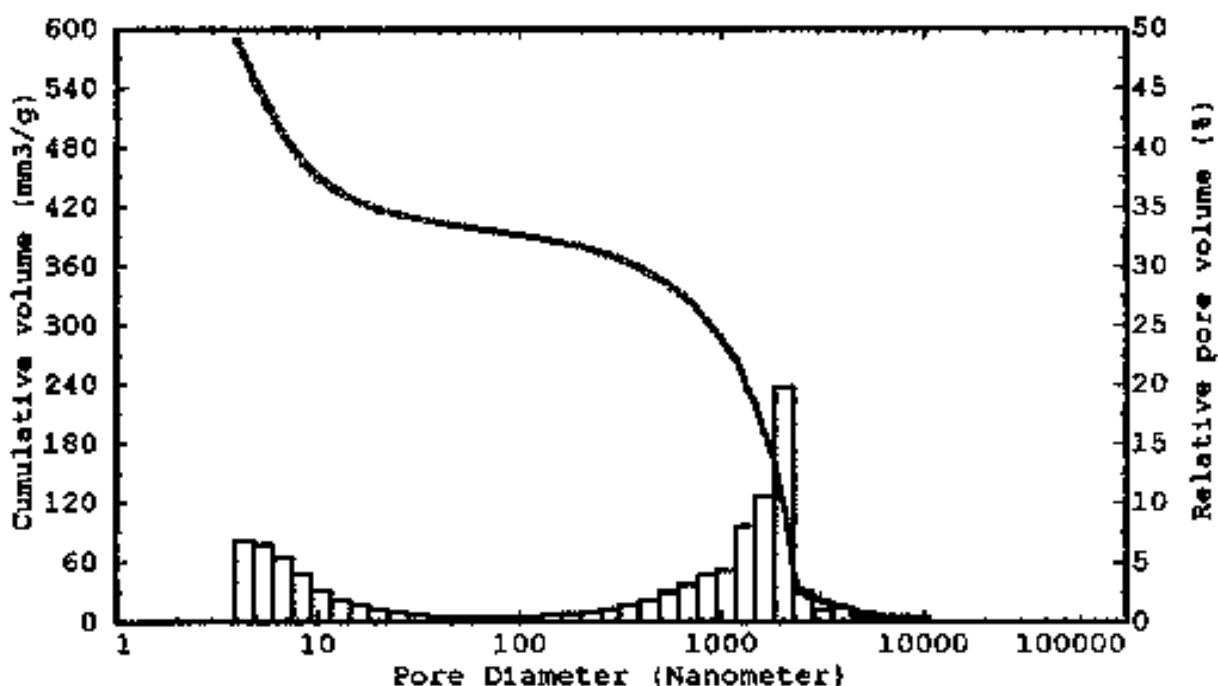
Rys. 80. Rozkład objętości porów w funkcji średnicy dla monolitu ACS-PVDF85.



Rys. 81. Rozkład objętości porów w funkcji średnicy dla monolitu APS-PVA10.

węglowego  $F_C$  i frakcji mikroporów  $F_\mu$ . Monolit ten posiada najlepszą strukturę układu porów, wysoki udział frakcji mikroporów ( $F_\mu$ ), przy jednoczesnym mniejszym udziale mezoporów i przestrzeni międzyziarnowych ( $F_{M+Z}$ ). Nieznacznie mniejszą gęstością

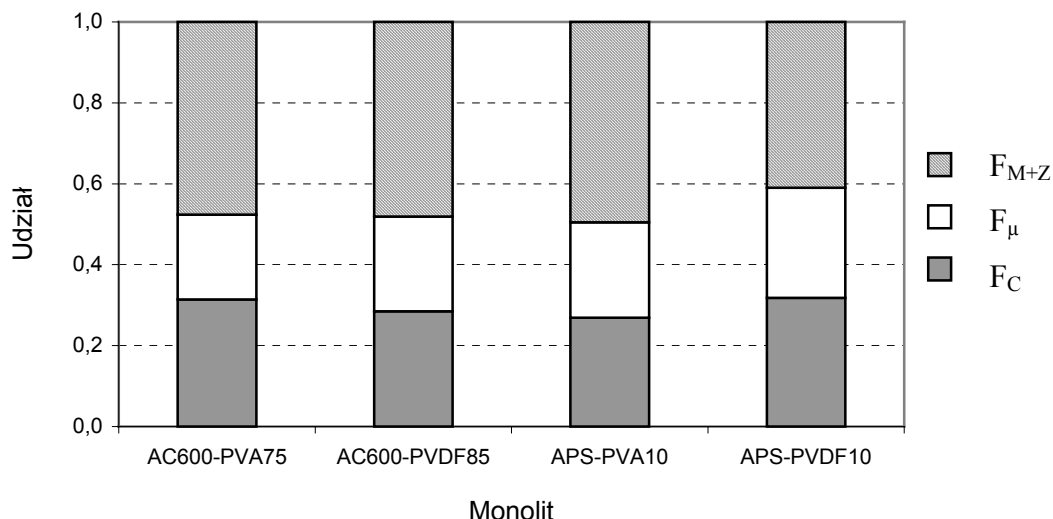
(0,643 g/cm<sup>3</sup>) charakteryzuje się AC600-PVA75, jednak posiada dużo niższy od APS-PVDF10 udział frakcji F<sub>μ</sub> na korzyść F<sub>M+Z</sub>.



Rys. 82. Rozkład objętości porów w funkcji średnicy dla monolitu APS-PVDF10.

Tabela 40. Wyniki badań porozymetrycznych serii monolitów stosowanych w badaniach zdolności adsorpcyjnej metanu

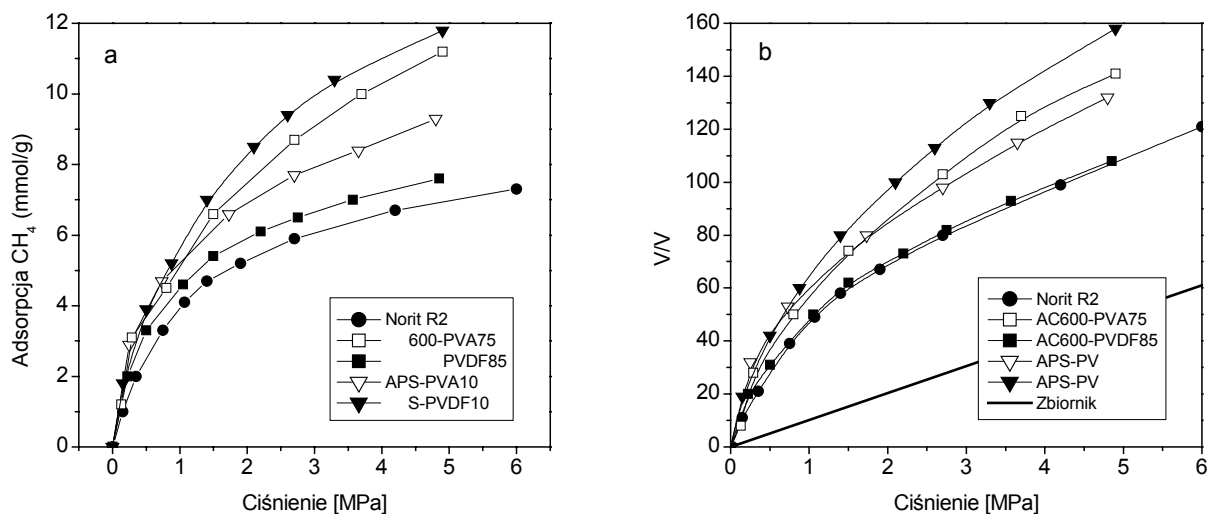
Parametr	Monolit			
	AC600-PVA75	AC600-PVDF85	APS-PVA10	APS-PVDF10
Gęstość kształtki d <sub>K</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	0,643	0,586	0,573	0,696
Gęstość pozorna d <sub>P</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1,228	1,128	1,136	1,180
Gęstość helowa d <sub>He</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	2,051	2,053	2,130	2,190
Całkowita obj. porów V <sub>T</sub> [cm <sup>3</sup> /g]	0,740	0,820	0,864	0,589
Obj. mezoporów (3,8-50 nm) V <sub>M</sub> [cm <sup>3</sup> /g]	0,288	0,288	0,309	0,189
Objętość makroporów >50 nm V <sub>Z</sub> [cm <sup>3</sup> /g]	0,452	0,532	0,555	0,395
Udział frakcji atomów węgla F <sub>C</sub>	0,314	0,285	0,269	0,318
Udział frakcji mikroporów F <sub>μ</sub>	0,210	0,234	0,236	0,272
Udział frakcji mezo/makroporów F <sub>M+Z</sub>	0,476	0,481	0,495	0,410



Rys. 83. Skład frakcyjny monolitów z AC600 i APS.

### Ocena zdolności wysokociśnieniowej adsorpcji metanu

Na Rysunku 84 zamieszczono izotermy ciśnieniowej adsorpcji metanu oraz krzywe pojemności magazynowej na otrzymanych czterech monolitach. Dla porównania umieszczono też podobne wyniki dla standardowego węgla aktywnego Norit R2. W tabeli 41 podano wielkości  $V/V$  oraz  $F$ , charakteryzujące zdolność magazynową poszczególnych adsorbentów przy ciśnieniu 3,5 MPa, przyjętym jako standard w mobilnych systemach magazynowania metanu.



Rys 84 Izotermy adsorpcji metanu w 298K (a) oraz krzywe pojemności magazynowej metanu (b) dla otrzymanych monolitów oraz dla referencyjnego węgla aktywnego Norit R2.



**Tabela 41.** Zdolność magazynowa metanu i współczynnik nadmiaru gazu w zbiorniku z adsorbentem w stosunku do zbiornika pustego przy ciśnieniu 3,5 MPa

Monolit	Ilość CH <sub>4</sub> na jednostkę objętości zbiornika [V/V]	Współczynnik nadmiaru gazu F
AC600-PVA75	122	3,85
AC600-PVDF85	92	2,95
APS-PVA10	114	3,65
APS-PVDF10	134	4,30
Norit R2	90	2,90

Monolit APS-PVDF10 wykazuje najwyższą zdolność ciśnieniowej adsorpcji metanu. W jednostce objętości może zmagazynować 134 objętości metanu (V/V), przy ciśnieniu roboczym 3,5 MPa, co oznacza, że zbiornik wypełniony tym adsorbentem może zmagazynować 4,3 razy więcej tego gazu niż zbiornik pusty. Jednym z czynników decydujących o tak wysokiej zdolności do adsorpcji metanu jest silnie rozwinięta mikroporowata struktura w wyjściowym pyłowym węglu aktywnym APS i otrzymanym z niego monolicie APS-PVDF10. Monolit ten nie wyróżnia się ani wysoką powierzchnią wewnętrzną  $S_{BET}$  ani dużą objętością mikroporów  $V_{DR,N_2}$  oznaczonymi metodą adsorpcji  $N_2$  w 77K. Charakteryzuje się jednak najwyższym udziałem frakcji mikroporów ( $F_{\mu}$ ) przy jednoczesnym małym udziale przestrzeni międzyziarnowych  $F_{M+Z}$  oraz najwyższą gęstość  $d_K$  (Tabela 40).

Nieco gorszymi zdolnościami do magazynowania metanu charakteryzuje się monolit AC600-PVA75 (122 V/V), pomimo wyraźnie wyższej porowatości niż APS-PVDF10, oznaczonej metodą adsorpcji  $N_2$  w 77K. Gęstość upakowania ziaren węgla aktywnego w monolicie wydaje się być kluczowym parametrem szeregującym poszczególne adsorbenty pod względem zdolności do ciśnieniowego magazynowania metanu.

Niskie wartości adsorpcji metanu dla pozostałych monolitów (114 V/V dla APS-PVA10 i 94 V/V dla AC600-PVDF85) były spowodowane stosunkowo dużym efektem blokowania porów materiału aktywnego przez lepiszczce (odpowiednio 13,5% i 18,1%) przy jednocześnie umiarkowanej gęstości kształtki ( $d_K < 0,59 \text{ g/cm}^3$ ).

## 6. Podsumowanie badań

Aktywacja wodorotlenkiem potasu jest opisywana w literaturze jako metoda otrzymywania pyłowych węgli aktywnych o szczególnie silnie rozwiniętej strukturze mikroporowatej, z różnych substancji polimerycznych i węglowych. Wyniki przeprowadzonych w pracy badań wykazują, że ta metoda aktywacji oferuje możliwości szerokiego kształtowania struktury układu porów, właściwości powierzchniowych oraz wymiarów i morfologii ziaren węgla aktywnego.

Jako podstawowe surowce organiczne, w badaniach wykorzystano węgiel kamienny typ 33 z kopalni „Szczygłowice” i pak węglowy, z których w wyniku obróbki termicznej w temperaturach do 1000°C otrzymano dwie serie materiałów węglowych o wzrastającym stopniu karbonizacji. Zbadano wpływ temperatury aktywacji (600-900°C), czasu wygrzewania (0-5h) i stosunku KOH/surowiec (2:1 do 5:1) na strukturę porowatą produktów aktywacji.

Wykazano, że stopień karbonizacji surowca organicznego ma najbardziej istotny wpływ na objętość porów, powierzchnię właściwą i rozkład wymiarów porów produktów aktywacji. W przypadku produktów karbonizacji węgla, aktywowanych w 800°C przez 1h przy stosunku KOH/surowiec 3:1, wzrost temperatury obróbki surowca powodował spadek objętości całkowitej porów  $V_T$  (od 1,28 do 0,38 cm<sup>3</sup>/g), powierzchni  $S_{BET}$  (od 3030 do 990 m<sup>2</sup>/g) i średniego wymiaru mikroporów  $L_{0,N_2}$  (od 1,40 do 0,79 nm) w otrzymanych węglach aktywnych. Podczas aktywacji w tych samych warunkach produktów karbonizacji paku, wpływ temperatury obróbki był jeszcze silniejszy. Produkty karbonizacji w temperaturze 800°C i wyższej praktycznie nie ulegały aktywacji. Wszystkie węgle aktywne otrzymane z produktów karbonizacji węgla, niezależnie od objętości i dystrybucji wymiarów porów, określonej metodą sorpcji N<sub>2</sub> w 77K, charakteryzują się zbliżoną i niewysoką zawartością ultramikroporów, oznaczanych metodą adsorpcji CO<sub>2</sub> w 273K.  $V_{DR,CO_2}$  obliczone z równania Dubinina-Raduszkiewicza wahał się w granicach 0,24-0,34 cm<sup>3</sup>/g, przy nieco wyższych wartościach dla serii aktywowanej w 800°C (Tabela 10). Słabe maksimum dla produktów karbonizacji w 800°C sugeruje związek  $V_{DR,CO_2}$  ze stopniem karbonizacji aktywowanego materiału.

Wpływ struktury materiału węglowego, określonej przez naturę wyjściowego surowca organicznego, na rozwój porowatości jest widoczny przy porównaniu węgli aktywnych otrzymanych w jednakowych warunkach z surowców różnego pochodzenia. Aktywacja

nieuporządkowanego, luźno upakowanego, optycznie izotropowego produktu karbonizacji węgla lub PAN pozwala otrzymać węgiel aktywny o większej objętości i szerszym rozrzucie wymiarów porów niż aktywacja anizotropowych, o zwartej budowie, produktów karbonizacji paku. Węgiel aktywny o największej objętości porów  $\sim 1,9 \text{ cm}^3/\text{g}$ , w tym 38,4% mezoporów oraz powierzchni  $S_{\text{BET}}$  rzędu  $3400 \text{ m}^2/\text{g}$  otrzymano stosując aktywację półkoks z PAN w drastycznych warunkach ( $800^\circ\text{C}$ , 5h, stosunek KOH/surowiec 4:1). Surowce pochodzenia pakowego i antracyt dają w tych samych warunkach węgle aktywne o ok. 15% mniejszej porowatości.

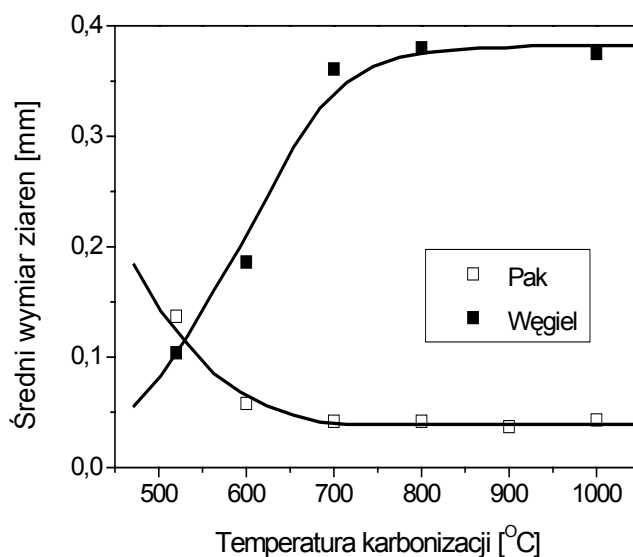
Niezależnie od użytego surowca, zwiększenie stosunku KOH/surowiec w mieszaninie reakcyjnej w granicach od 2:1 do 4:1 powoduje wzrost porowatości otrzymanego węgla aktywnego (Tabela 13, Rysunek 23). Maleje, jednak, udział mikroporów w całkowitej objętości porów oraz wzrasta średni wymiar mikroporów. Dalsze zwiększanie udziału KOH w mieszaninie reakcyjnej do 5:1 powoduje niewielkie zmiany porowatości mimo dalszego wzrostu ubytku masy.

Można przyjąć, że optymalna temperatura aktywacji wodorotlenkiem potasu mieści się w przedziale  $700\text{-}800^\circ\text{C}$ . Na podstawie badań produktów aktywacji mezofazy wykazano, że wzrost temperatury procesu w tym zakresie wpływa głównie na poszerzenie porów, przy niewielkiej zmianie  $S_{\text{BET}}$  i  $V_{\text{T}}$ . Obniżenie temperatury reakcji do  $600^\circ\text{C}$  powodowało wyraźnie ograniczony rozwój porowatości: całkowitej objętości porów (od  $1,01$  do  $0,71 \text{ cm}^3/\text{g}$ ), powierzchni  $S_{\text{BET}}$  (od  $2410$  do  $1790 \text{ m}^2/\text{g}$ ), objętości mikroporów  $V_{\text{DR,N}_2}$  (od  $0,80$  do  $0,66 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) i średniego wymiaru mikroporów (od  $1,20$  do  $1,11 \text{ nm}$ ), Tabela 14, Rysunek 25.

Wyniki badań wskazują, że struktura porowata węgli aktywnych kształtuje się zasadniczo w bardzo wczesnym etapie procesu - w znacznym stopniu już podczas ogrzewania mieszaniny reakcyjnej do temperatury końcowej. W wyniku aktywacji surowca węglowego w czasie 1h otrzymano węgiel aktywny, który posiadał tylko nieznacznie lepiej rozwiniętą strukturę porowatą od materiału wyprodukowanego bez etapu wygrzewania izotermicznego ( $S_{\text{BET}} = 3030 \text{ m}^2/\text{g}$  i  $V_{\text{DR,N}_2} = 0,93 \text{ cm}^3/\text{g}$  wobec  $2930 \text{ m}^2/\text{g}$  i  $0,91 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) oraz prawie identyczną dystrybucję rozmiaru mezoporów (Tabela 15, Rysunek 26). W przypadku mezofazy, zwiększenie czasu wygrzewania do 3h powoduje nieznaczne zmiany powierzchni  $S_{\text{BET}}$  (od  $2570$  do  $2680 \text{ m}^2/\text{g}$ ) i  $V_{\text{T}}$  (od  $1,04$  do  $1,13 \text{ cm}^3/\text{g}$ ). Zauważalnie wzrasta szerokość mikroporów i maleje udział mikroporów w całkowitej objętości (Tabela 15).

Badając aktywację produktów karbonizacji węgla kamiennego i paku stwierdzono wyraźny i odmienny wpływ stopnia karbonizacji na dystrybucję rozmiarów ziaren węgla aktywnego. Tylko w przypadku półkoksów, aktywując frakcje ziarnową  $0,1\text{-}1,2 \text{ mm}$  (średni

rozmiar ziaren  $\sim 0,45$  mm) otrzymano pyłowy materiał o podobnym składzie ziarnowym i średnim rozmiarze cząstek  $\sim 0,12$  mm (Rys. 85). Ze wzrostem temperatury karbonizacji paku, pogłębia się dezintegracja ziaren podczas aktywacji, a cząstki pyłowego produktu wykazują charakterystyczny igłowy kształt, wynikający z silnie anizotropowej struktury surowca.



**Rys. 85.** Wpływ temperatury obróbki termicznej surowca pakowego i węglowego na wymiar ziaren otrzymanych węgli aktywnych

Wzrost temperatury obróbki surowca węglowego do  $700^{\circ}\text{C}$  eliminuje dezintegrację ziaren w procesie aktywacji (Rys. 85). Otrzymany mikroporowaty węgiel aktywny o objętości porów  $0,80\text{ cm}^3/\text{g}$  i powierzchni  $S_{\text{BET}} = 2030\text{ m}^2/\text{g}$  posiada zbliżone do surowca wymiary i morfologię ziaren. Takie zachowanie można tłumaczyć usieciowaną i wytrzymałą mechanicznie strukturą koksu z węgla gazowego. Ograniczenie dezintegracji ziaren produktów aktywacji KOH ma istotne znaczenie dla ich zastosowania w adsorpcji.

Produkty aktywacji KOH charakteryzują się znaczną zawartością tlenu, sięgającą nawet 12% (Tabela 5, 11, 17 i 18), która obniża się ze wzrostem temperatury aktywacji. Tlen występuje głównie w postaci grup karboksylowych i fenolowych, które nadają powierzchni charakter kwasowy ( $\text{pH}_{\text{PZC}}=5,3\div 5,9$ , Tabela 19 i 20).

Zbadano wpływ obróbki w temperaturze powyżej  $700^{\circ}\text{C}$ , w atmosferze obojętnej lub redukcyjnej, na właściwości kwasowo-zasadowe powierzchni węgli aktywnych. Wykazano, że wygrzewanie w tych warunkach powoduje trwałe usunięcie ugrupowań tlenu i zmienia charakter powierzchni na zasadowy ( $\text{pH}_{\text{PZC}}=7,8\div 9,3$ ). Wygrzewanie w wodorze powoduje głębsze usunięcie tlenu ze struktury materiału (w  $950^{\circ}\text{C}$  – 2% wobec ok. 5,5% w argonie), co

jednak nie przekłada się na wzrost zasadowości powierzchni. Prawdopodobnie wodór powoduje usunięcie grup pironowych stanowiących centra zasadowe. Ze wzrostem temperatury obróbki węgla aktywnych, stopniowo obniżają się parametry struktury porowatej (Tabela 21 i 22). Bardziej gwałtowne zmiany tych parametrów zachodzą w atmosferze wodoru, ze względu na udział hydrozgazowania nieuporządkowanych atomów struktury węgla aktywnego.

Do ważnych obszarów przyszłych zastosowań materiałów aktywowanych KOH mogą należeć procesy magazynowania energii. Dla wybranych węgli aktywnych, otrzymanych w pracy, przeprowadzono badania nad ich zastosowaniem w kondensatorze elektrochemicznym oraz do adsorpcji wodoru i metanu.

Ze względu na dużą powierzchnię wewnętrzną ( $S_{\text{BET}}$  do 3000 m<sup>2</sup>/g) oraz zwiększony udział mezoporów, do badań nad gromadzeniem energii w postaci podwójnej warstwy elektrycznej wybrano produkty „wyczerpującej aktywacji” KOH. Pojemność elektryczna elektrod kondensatora elektrochemicznego wykonanych z tych materiałów była bardzo wysoka - przekraczała w niektórych przypadkach 300 F/g (Tabela 28). Szczególnie korzystnymi właściwościami wyróżniała się aktywowana mezofaza węglowa, która oprócz wysokiej pojemności (300 F/g), wykazywała się dobrą stabilnością w czasie cyklicznej pracy (Rys. 55) oraz niewielkimi prądami upływu i małą skłonnością do samorozładowania (Rys. 54). Tak dobre właściwości elektrochemiczne można tłumaczyć wyższym stopniem uporządkowania struktury materiału w porównaniu z węglami aktywnymi otrzymanymi z węgla „Szczygłowice”. Znaczne różnice we właściwościach elektrochemicznych poszczególnych węgli aktywnych nie zawsze znajdowały uzasadnienie w charakterystyce struktury porowatej materiałów.

Druga część badań elektrochemicznych wykonano za serii aktywowanych produktów karbonizacji węgla „Szczygłowice”. Wysokie pojemności elektryczne rzędu 260 F/g, otrzymano dla produktów aktywacji półkoks, które wykazywały najwyższą objętość porów i powierzchnię  $S_{\text{BET}}$ . Liniowy charakter zależności pojemności elektrycznej od  $S_{\text{BET}}$  sugeruje dominującą rolę tego parametru. Niskie wartości pojemności odniesionej do jednostki powierzchni sugerują jednak słabe wykorzystanie powierzchni w wysokoporowatych materiałach elektrodowych. Wykazano znaczący udział pseudopojemności w pojemności kondensatora, spowodowanej obecnością grup tlenowych. Kondensatory z węgli aktywowanych w 700°C, zawierających ok. 8% tlenu, posiadały wyższą pojemność elektryczną niż wykonane z produktów aktywacji z 800°C (ok. 6% tlenu). Mimo niższej powierzchni wewnętrznej i niższej rezystancji ESR.

Z badań wynika, że optymalna średnia szerokość mikroporów materiału elektrodowego (pory szczelinowe) wynosi 0,7-0,75 nm dla elektrolitów wodnych i ok. 0,8 nm dla organicznych.

Kwasowy charakter powierzchni węgla aktywnych był powodem zaobserwowanej większej zdolności (do 474 F/g, Tabela 30) do akumulacji ładunku przez elektrodę ujemną. Ta właściwość może mieć duże znaczenie w konstrukcji kondensatorów asymetrycznych, z elektrodami z różnych materiałów.

Struktura porowata węgla aktywnych otrzymanych na drodze aktywacji wodorotlenkiem potasu nie zapewnia wysokiej pojemności dla magazynowania wodoru. Najlepsze pod tym względem materiały porowate otrzymane w pracy charakteryzowały się słabą lub umiarkowaną zdolnością do magazynowania wodoru na drodze katodowej elektrosorpcji. Najwyższa uzyskana wartość 0,63% nie dorównuje adsorpcji na węglach aktywnych, otrzymanych na drodze aktywacji fizycznej [98]. Powodem jest ograniczona objętość ultramikroporów ( $V_{DR,CO_2}$  do 0,34 cm<sup>3</sup>/g) w produktach aktywacji KOH, niezależnie od warunków ich otrzymywania.

Aktywacja wodorotlenkiem potasu może być bardzo efektywną metodą wytwarzania pyłowych, wybitnie mikroporowatych materiałów o wysokiej zdolności do magazynowania metanu. Założono, że ze względu na pyłową naturę węgla aktywnego konieczne jest stosowanie adsorbentów w formie monolitów. Ważnym zadaniem było opracowanie metody formowania i dobór lepiszcza polimerowego, które dodane w niewielkich ilościach zapewni otrzymanie wytrzymałej mechanicznie kształtki bez znacznego blokowania porów węgla aktywnego. Najwyższą pojemność magazynową metanu przy ciśnieniu 3,5 MPa uzyskano na kształtkach uformowanych z węgla aktywnego pochodzenia pakowego o powierzchni  $S_{BET} = 2520$  m<sup>2</sup>/g i średniej wielkości mikroporów  $L_{0,N_2} = 1,30$  nm, przy zastosowaniu PVDF (10%) jako lepiszcza (Rys. 84). Monolit ten wyróżniał się wysokim stopniem upakowania ziaren węgla aktywnego ( $d_K = 0,696$  g/cm<sup>3</sup>) oraz wysokim udziałem frakcji mikroporów ( $F_\mu = 0,272$ , Tabela 40), przy jednoczesnym stosunkowo małym udziale frakcji mezo/makroporów ( $F_{M+Z} = 0,410$ ). Nieco niższą pojemność magazynową, 122 V/V, zmierzono dla monolitu z aktywowanego koks węgla (C600) z dodatkiem 8,5% PVA. Przy wysokim stopniu upakowania ( $d_K = 0,643$  g/cm<sup>3</sup>) monolit ten zawierał mniej frakcji  $F_\mu$  (0,210) z powodu mniej korzystnej struktury porów węgla aktywnego. Osiągnięcie pojemności magazynowej 150 V/V, przyjętej jako kryterium praktycznego zastosowania procesu, wymaga ograniczenia przestrzeni między ziarnowych na etapie formowania monolitu z pyłowego surowca.

## 7. Wnioski

1. Wodorotlenek potasu jest uniwersalnym czynnikiem aktywującym, skutecznym w reakcji z surowcami organicznymi i materiałami węglowymi o różnym charakterze. Stopień karbonizacji surowca organicznego ma najbardziej istotny wpływ na objętość porów, powierzchnię właściwą i rozkład wymiarów porów produktów aktywacji. Istotnymi czynnikami są również: struktura materiału, stosunek reagentów, temperatura procesu i warunki geometryczne reaktora, wpływające na wymianę masy w strefie reakcji. Aktywacja surowców o niskim stopniu karbonizacji w drastycznych warunkach prowadzi do otrzymania węgla aktywnych o objętości porów do  $1,9 \text{ cm}^3/\text{g}$ , powierzchni  $S_{\text{BET}}$  rzędu  $3000 \text{ m}^2/\text{g}$  i szerokim rozrzucie wymiarów porów. Zwiększając stopień karbonizacji surowca i stosując łagodniejsze warunki reakcji można otrzymać węgle aktywne o słabiej rozwiniętej porowatości i o typowo mikroporowatym charakterze z wąskim rozrzutem wymiarów porów.
2. Produkty aktywacji KOH charakteryzują się znaczną zawartością tlenu, występującego głównie w postaci grup fenolowych i karboksylowych, które nadają powierzchni charakter kwasowy. Ilość grup tlenowych maleje wraz ze wzrostem temperatury aktywacji, natomiast nie zależy od surowca wyjściowego. Obróbka termiczna węgla aktywnego w temperaturze powyżej  $700^\circ\text{C}$  powoduje trwałe usunięcie ugrupowań tlenu i zmienia charakter powierzchni na zasadowy. Wygrzewanie w wodorze, mimo głębszego usunięcia tlenu, nie wzmacnia zasadowego charakteru powierzchni, prawdopodobnie z powodu degradacji grup pironowych.
3. Ponadprzeciętna powierzchnia właściwa materiałów aktywowanych KOH powoduje, że wykazują one wysoką zdolność do gromadzenia ładunku w postaci podwójnej warstwy elektrycznej (pojemność do  $300 \text{ F/g}$ ), pomimo stosunkowo niskich wartości pojemności  $C_s$  liczonej na jednostkę powierzchni. Bardziej stabilne właściwości wykazują węgle aktywne otrzymane z surowców pakowych, o wyższym stopniu uporządkowania struktury. Wykazano korzystny efekt powierzchniowych grup tlenowych, wywołujących pseudopojemność. Kwasowy charakter powierzchni węgla aktywnych jest powodem większej zdolności do akumulacji ładunku przez elektrodę ujemną, zwłaszcza przy zastosowaniu  $6\text{M KOH}$  jako elektrolitu.
4. Wybitnie mikroporowate pyłowe produkty aktywacji mogą znaleźć zastosowanie do wytwarzania monolitycznych adsorbentów o wysokiej zdolności do magazynowania

metanu. Obiecujące wartości pojemności adsorpcyjnej – 134 V/V przy ciśnieniu 3,5 MPa, uzyskano dla kształtek uformowanych z węgla aktywnego pochodzenia pakowego o powierzchni  $S_{\text{BET}} = 2520 \text{ m}^2/\text{g}$  i średniej wielkości mikroporów  $L_0 = 1,30 \text{ nm}$ . Dalsza poprawa pojemności magazynowej wymaga ograniczenia zawartości przestrzeni międzyziarnowych na etapie formowania monolitu z pyłowego surowca.

5. Węgla aktywowane KOH wykazują umiarkowaną zdolność do magazynowania wodoru w procesie elektrosorpcji katodowej (poniżej 0,63% mas.  $\text{H}_2$ ). Może to być spowodowane ograniczoną objętością ultramikroporów w produktach aktywacji, niezależnie od warunków ich otrzymywania.



## 8. Wykaz literatury cytowanej

- [1] J.C. Bokros, *Deposition, structure and properties of pyrolytic carbon*, w *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 5, s. 1-118, red. P. L. Walker, Jr., wyd. Marcel Dekker, New York 1969
- [2] J. A. S. Edwards, *Structure in carbon and carbon forms*, w *Introduction to Carbon Science*, s. 1-36, red. H. Marsh, wyd. Butterworths&Co., London 1989.
- [3] J.D. Brooks, G.H. Taylor, *The formation of graphitising carbons from the liquid phase*, Carbon 3, 185-193 (1965)
- [4] J. Machnikowski, *Przemiany mezofazowe w pakach pochodzenia karbochemicznego – kształtowanie anizotropii optycznej*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1997
- [5] S. Jasięko, C. Biegańska, U. Świątlik, H. Kidawa, *Atlas mikroskopowych typów struktur występujących w węglach kamiennych i koksach*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1997
- [6] I.C. Lewis, *Chemistry of carbonisation*, Carbon 20, 519-529 (1982)
- [7] M. Zander, G. Collin, *A review of significance of polycyclic aromatic chemistry for pitch science*, Fuel 72, 1281-1285 (1993)
- [8] T. Yokono, K. Miyazawa, Y. Sanada, H. Marsh, *Relations between free valence and thermal reactivity of polynuclear aromatic hydrocarbons*, Fuel 58, 692-694 (1979)
- [9] I. Mochida, K. Shimizu, Y. Korai, H. Otsuka, S. Fujiyama, *Structure and carbonization properties of pitches produced catalytically from aromatic hydrocarbons with HF/BF<sub>3</sub>*, Carbon 26, 843-852 (1988)
- [10] I.C. Lewis, *Thermal polymerisation of aromatic hydrocarbons*, Carbon 18, 191-196 (1980)
- [11] R.A. Greinke, *Kinetics of petroleum pitch polymerisation by gel permeation chromatography*, Carbon 24, 677-686 (1986)
- [12] R.A. Greinke, *Early stages of petroleum pitch carbonisation kinetics and mechanism*, w *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 24, s. 1-43, red. P.A. Thrower, Marcel Dekker Inc., New York 1994
- [13] H. Marsh, P. L. Walker jr., *The formation of graphitizable carbons via mesophase: chemical and kinetic consideration*, w *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 15, s. 230-281, red. P. A. Thrower, wyd. Marcel Dekker Inc., New York 1979

- [14] H. Marsh, R. Menedez, *Mechanism of formation of isotropic and anisotropic carbons*, w *Introduction to Carbon Science*, Butterworths, s. 37-73, London 1989
- [15] J.F. Byrne, H. Marsh, *Introductory overview*, w *Porosity in carbons*, ed. J.W. Patrick, Edward Arnold, s. 1-48, London 1995
- [16] H.Marsh, E.A. Heintz, F. Rodríguez-Reinoso, *Activated Carbon: Structure characterization, preparation and applications*, w *Introduction to Carbon Technologies*, s. 35-102, wyd. University of Alicante 1997
- [17] H. Marsh, M.A. Diez Diaz-Estebanez *Physical adsorption and porosity in carbons* w *Sciences of Carbon Materials*, s. 353-378, red. H. Marsh, F.R. Reinoso, wyd. Publicaciones Universidad de Alicante 2000
- [18] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, P.A. Pierotti, J. Rouquerol, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603
- [19] H. Jankowska, A. Świątkowski, J. Choma, *Węgiel aktywny*, WNT, Warszawa 1985
- [20] H. Marsh, D. S. Yan, T.M. O'Grady, A. Wennerberg, *Formation of active carbons from cokes using potassium hydroxide*, *Carbon* 22, 603-611 (1984)
- [21] T.L.Cook, C.Komodromos, D.F.Quinn, S.Ragan, *Adsorbent storage for natural gas vehicles* w *Carbon Materials for Advanced Technologies*, s.269-302, red. T.D.Burchell, Pergamon, Amsterdam 1999
- [22] D. Lozano-Castello, M.A. Lillo-Rodenas, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, *Preparation of activated carbons from Spanish anthracite I. Activation by KOH*, *Carbon* 39, 741–749 (2001)
- [23] M.A. Lillo-Rodenas, D. Lozano-Castello, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, *Preparation of activated carbons from Spanish anthracite II. Activation by NaOH*, *Carbon* 39, 751–759 (2001)
- [24] D. Lozano-Castello , D. Cazorla-Amoros , A. Linares-Solano , D.F. Quinn, *Influence of pore size distribution on methane storage at relatively low pressure: preparation of activated carbon with optimum pore size*, *Carbon* 40, 989–1002 (2002)
- [25] L. Khezami, A. Chetouani, B. Taouk, R. Capart, *Production and characterisation of activated carbon from wood components in powder: Cellulose, lignin, xylan*, *Powder Technology* 157, 48-56 (2005)
- [26] M.J.B. Evans, E. Halliop, J.A.F. MacDonald, *The production of chemically-activated carbon*, *Carbon* 37, 269-274 (1999)
- [27] H. Teng, S. Wang, *Preparation of porous carbons from phenol-formaldehyde resins with chemical and physical activation*, *Carbon* 38, 817-824 (2000)

- [28] M. Wu, Q. Zha, J. Qiu, Y. Guo, H. Shang, A. Yuan, *Preparation and characterization of porous carbons from PAN-based preoxidized cloth by KOH activation*, Carbon 42, 205-210 (2004)
- [29] G. Amarasekera, M.J. Skarlett, D.E. Mainwaring, *Development of microporosity in carbons derived from alkali digested coal*, Carbon 36, 1071-1078 (1998)
- [30] V. Verheyen, R. Rathbone, M. Jagtoyen, F. Derbyshire, *Activated extrudates by oxidation and KOH activation of bituminous coal*, Carbon 33, 763-772 (1995)
- [31] S. Yang, H. Hu, G. Chen; *Preparation of carbon adsorbents with high surface area and a model for calculating surface area*, Carbon 40, 277-284 (2002)
- [32] Lu Chunlan, Xu Shaoping, Gan Yixiong, Liu Shuqin, Liu Changhou, *Effect of pre-carbonization of petroleum cokes on chemical activation process with KOH*, Carbon 43, 2295-2301 (2005)
- [33] E. Raymundo-Piñero, P. Azaïs, T. Cacciaguerra, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, F. Béguin, *KOH and NaOH activation mechanisms of multiwalled carbon nanotubes with different structural organization*, Carbon 43, 786-795 (2005)
- [34] D. Lozano-Castello, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, S. Shiraishi, H. Kurihara, A. Oya, *Influence of pore structure and surface chemistry on electric double layer capacitance in non-aqueous electrolyte*, Carbon 41, 1765-1775 (2003)
- [35] T. Otowa, Y. Nojima, T. Miyazaki, *Development of KOH activated high surface area carbon and its application to drinking water purification*, Carbon 35, 1315-1319 (1997)
- [36] Y. Yamashita, *Influence of alkali on the carbonisation process-II: carbonisation of various coals and asphalt with NaOH*, Carbon 20, 47-53 (1982)
- [37] Y. Yamashita, K. Ouchi, *Carbonization of 3.5-dimethyl phenol-formaldehyde resin and its chemical structure at mesophase appearance*, Carbon 17, 365-369 (1979)
- [38] P. Ehrburger, A. Addoun, F. Addoun, J.B. Donnet, *Carbonization of coals in the presence of alkali hydroxides and carbonates: Formation of activated carbons*, Fuel 65, 1447-1449 (1986)
- [39] M.A. Lillo-Ródenas, Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, *Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH. An insight into the chemical activation mechanism*, Carbon 41, 267-275 (2003)
- [40] C.A. Mims, J.K. Pabst, *Role of surface salt complexes in alkali-catalysed carbon gasification*, Fuel 62, 176-179 (1983)
- [41] H. Marsh, A. Wilkinson, *The reaction of metallurgical cokes of different optical textures with KOH*, Carbon 20, 142 (1982)

- [42] J.A. Maciá-Agulló, B.C. Moore, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, *Chemical activation by KOH and NaOH of carbon materials with different crystallinity*, w *Proceedings of Carbon '03*, Int. Conf. on Carbon, CD-ROM, Oviedo 2003
- [43] H. P. Boehm, *Carbon surface chemistry w graphite and precursors*, w *World of Carbon*, vol. 1, s. 141-179, red. P. Delhaes, OPA 2001
- [44] J.A.F. MacDonald, M.J.B. Evans, S. Liang, S.E. Meech, P.R. Norman, L. Pears, *Chlorine and oxygen on the carbon surface*, *Carbon* 38, 1825-1830 (2000)
- [45] M.V. Lopez-Ramon, F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marin, *On the characterization of acid and basic surface sites on carbons by various techniques*, *Carbon* 37, 1215-1221 (1999)
- [46] M.A. Montes-Moran, D. Suarez, J.A. Menendez, E. Fuente, *On the nature of basic sites on carbon surfaces: An overview*, *Carbon* 42, 1219-1225 (2004)
- [47] Y. Otake, N. G. Jenkins, *Characterization of oxygen-containing surface complexes created on a microporous carbon by air and nitric acid treatment*, *Carbon* 31, 109-121 (1993)
- [48] C. Moreno-Castilla, M.V. Lopez-Ramon, F. Carrasco-Marin *Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation*, *Carbon* 38, 1995-2001 (2000)
- [49] J.A. Menendez, M.J. Illan-Gómez, C.A. León, L.R. Radovic, *On the difference between isoelectric point and the point of zero charge of carbons*, *Carbon* 33, 1655-1659 (1995)
- [50] J.A. Menendez, B. Xia, J. Phillips, L.R. Radovic, *On the modification and characterization of chemical surface properties of activated carbon: microcalorimetric, electrochemical and thermal desorption probes*, *Langmuir* 13, 3414-3421 (1997)
- [51] J.A. Menendez, B. Xia, J. Phillips, L.R. Radovic, *Low-temperature generation of basic surfaces by hydrogen spillover*, *J. Phys. Chem.* 100, 17243-17248 (1996)
- [52] J.A. Menendez, B. Xia, J. Phillips, L.R. Radovic, *On the modification and characterization of chemical surface properties of activated carbon: in the search of carbons with stable basic properties*, *Langmuir* 12, 4404-4410 (1996)
- [53] H.P. Boehm, *Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment*, *Carbon* 40, 145-149 (2002)
- [54] H.P. Boehm, *Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons*, *Carbon* 32, 759-769 (1994)
- [55] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Órfao, *Modification of the surface chemistry of activated carbons*, *Carbon* 37, 1379-1389 (1999)
- [56] A. Cygański, *Metody spektroskopowe w chemii analitycznej*, WNT, Warszawa 2002

- [57] N.D.Parkyns, D.F.Quinn, *Natural gas adsorbed on carbon*, w *Porosity in Carbons: Characterization and Applications*, s.291, red. J.W.Patrick, Edward Arnold, London 1995
- [58] X. S. Chen, B. McEnaney, T. J. Mays, J. Alcaniz-Monge, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, *Theoretical and experimental studies of methane adsorption on microporous carbons*, *Carbon* 35, 1251-1258 (1997)
- [59] D.F.Quinn, J.A.MacDonald, *Natural gas storage*, *Carbon* 30, 1097-1103 (1992)
- [60] B.Buczek, *The influence of properties within particles of active carbons on selected adsorption processes*, w *Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection*, studies in Surface Science and Catalysis, vol. 1 : Applications in industry, s.507-530 (Ed. A.Dąbrowski), Elsevier 1999
- [61] B.Buczek, L.Czepirski, *Influence of physicochemical treatment of active carbon on its methane storage capacity*, w *Proc. Sixth Int. Conf. of Fundamentals of Adsorption*, (Ed. F.Meunier) s. 1149-1154, Elsevier 1998
- [62] J.Alcaniz-Monge, M.A. de la casa-Lillo, D.Cazorla-Amoros, A.Linares-Solano, *Methane storage in activated carbon fibres*, *Carbon* 35, 291-297 (1997)
- [63] D.Lozano-Castello, D.Cazorla-Amoros, A.Linares-Solano, D.F.Quinn, *Influence of pore size distribution on methane storage at relatively low pressure: preparation of activated carbon with optimum pore size*, *Carbon* 40, 989-1002 (2002)
- [64] J.Sun, S.Chen, M.Rostam-Abadi, M.J.Rood, *Prediction CH<sub>4</sub> adsorption capacity of microporous carbon using N<sub>2</sub> isotherm and a new analytical model*, w *American Chemical Society. Division of Fuel Chemistry*, vol. 43 (3), s. 596-600, 216th ACS Meeting, Boston, MA, 1998
- [65] D.Lozano-Castello, D.Cazorla-Amoros, A.Linares-Solano, D.F.Quinn, *Activated carbon monoliths for methane storage: influence of binder*, *Carbon* 40, 2817-2825 (2002)
- [66] K.Inomata, K.Kanazawa, Y.Urabe, H.Hosono, T.Araki, *Natural gas storage in activated carbon pellets without a binder*, *Carbon* 40, 87-93 (2002)
- [67] A.M.Rubel, J.M.Stencel, *CH<sub>4</sub> storage on compressed carbons*, w *American Chemical Society. Division of Fuel Chemistry*, vol. 43 (3), s. 591-595, 216th ACS Meeting, Boston, MA, 1998
- [68] S.Biloe, V.Goetz, S.Mauran, *Characterization of adsorbent composite blocks for methane storage*, *Carbon* 39, 1653-1662 (2001)
- [69] J.P.B.Mota, *Multicomponent discharge dynamics of adsorbed natural gas storage system*, w *American Chemical Society. Division of Fuel Chemistry*, v. 43 (3), s. 601-605, 216th ACS Meeting, Boston, MA, 1998

- [70] S.Biloe, V.Goetz, S.Mauran, *Optimal design of an activated carbon for an adsorbed natural gas storage*, Carbon 40, 1295-1308 (2002)
- [71] R.W.Judd, DTM.Gladding, R.C.Hodrien, D.R.Bates, J.P.Ingram, A.Allen, *The use of adsorbed natural gas technology for large scale storage*, w *American Chemical Society. Division of Fuel Chemistry*, v.43 (3), s.575-579, 216th ACS Meeting, Boston, MA, 1998
- [72] Q. Wang, J.K. Johnson, *Molecular simulation of hydrogen adsorption in single-walled carbon nanotubes and idealized carbon slit pores*, J. Chem. Phys. 110, 577 (1999)
- [73] A. Züttel, P. Sudan, Ph. Mauron, T. Kiyobayashi, Ch. Emmenegger, L. Schlapbach, *Hydrogen storage in carbon nanostructures*, Int. J. Hydr. Energy 27, 203-212 (2002)
- [74] A. Züttel, P. Sudan, Ph. Mauron, P. Wenger, *Model for the hydrogen adsorption on carbon nanostructures*, Applied Physics A 78, 941-946 (2004)
- [75] S. Hybek, W. Fuller, J. Bentley, *Hydrogen storage by carbon sorption*, Int. J. Hydrogen Energy 22, 601 (1997)
- [76] F.L. Darkrim, P. Malbrunot, G.P. Tartaglia, *Review of hydrogen storage by adsorption in carbon nanotubes*, Int. J. Hydrogen Energy 27, 193-202 (2002)
- [77] A.D. Lueking, R.T. Yang, N.M. Rodriguez, R.T.K. Baker, *Hydrogen storage in graphite nanofibers: Effect of synthesis and pretreatment conditions*, Langmuir 20, 714-721 (2004)
- [78] R. Ryoo, S.H. Joo, S. Jun, *Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template mediated structural transformation*. J Phys Chem B 103,7743-7746 (1999)
- [79] C. Vix-Guterla, E. Frackowiak, K. Jurewicz, M. Friebe, J. Parmentier, F. Béguin, *Electrochemical energy storage in ordered porous carbon materials*, Carbon 43, 1293-1302 (2005)
- [80] N. Texier-Mandoki, J. Dentzer, T. Piquero, S. Saadallah, P. David, C. Vix-Guterl, *Hydrogen storage in activated carbon materials: Role of the nanoporous texture*, Carbon 42, 2744-2747 (2004)
- [81] M.A. de la Casa-Lillo, F. Lamari-Darkrim, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, *Hydrogen storage in activated carbons and activated carbon fibers*, J. Phys. Chem. B 106, 10930-10934 (2002)
- [82] K. Jurewicz, E. Frackowiak, F. Béguin, *Enhancement of reversible hydrogen capacity into activated carbon through water electrolysis*, Electrochem. Solid State Lett. 4, A27-A29 (2001)
- [83] K. Jurewicz, E. Frackowiak, F. Béguin, *Electrochemical storage of hydrogen in activated carbons*, Fuel Processing Technology 77-78, 213-219 (2002)

- [84] N. Rajalakshmi, K.S. Dhathathreyan, A. Govindaraj, B.C. Satishkumar, *Electrochemical investigation of single-walled carbon nanotubes for hydrogen storage*, *Electrochimica Acta* 45, 4511–4515 (2000)
- [85] Y. Xiaoqi, G. Xueping, L. Ying, L. Zhanquan, W. Feng, S. Yutian, S. Deying, *The surface decoration and electrochemical hydrogen storage of carbon nanofibers*, *Chemical Physics Letters* 372, 336–341 (2003)
- [86] X. Chen, Y. Zhang, X.P. Gao, G.L. Pan, X.Y. Jiang, J.Q. Qu, F. Wu, J. Yan, D.Y. Song, *Electrochemical hydrogen storage of carbon nanotubes and carbon nanofibers*, *International Journal of Hydrogen Energy* 29, 743–748 (2004)
- [87] H. Zhang, X. Fu, J. Yin, C. Zhou, Y. Chen, M. Li, A. Wie, *The effect of MWNTs with different diameters on the electrochemical hydrogen storage capability*, *Physics Letters A* 339, 370–377 (2005)
- [88] A.K.M. Fazle Kibria, Y.H. Mo, K.S. Park, K.S. Nahm, M.H. Yun, *Electrochemical hydrogen storage behaviors of CVD, AD and LA grown carbon nanotubes in KOH medium*, *International Journal of Hydrogen Energy* 26, 823–829 (2001)
- [89] K. Jurewicz, E. Frackowiak, F. Béguin, *Towards the mechanism of electrochemical hydrogen storage in nanostructured carbons*, *Appl Phys A* 78, 981–987 (2004)
- [90] E. Frackowiak, M. Friebe, C. Vix-Guterl, J. Dentzer, K. Jurewicz, F. Béguin, *Study of mechanism of electrochemical hydrogen storage in nanoporous carbons*, *Carbon for Energy Storage and Environment Protection CESEP'05*, Abstracts, s. 24, Orléans (Francja)
- [91] T. Ishikawa, H. Yoshida, *The consideration of energy storage for hybrid vehicle*, *Carbon for Energy Storage and Environment Protection CESEP'05*, Abstracts, s. 23, Orléans (Francja)
- [92] M. Endo, T. Hayashi, Y.A. Kim, Y.J. Kim, *Application of advanced carbon materials such as carbon nanotubes in Li-ion secondary battery and EDL capacitor*, *Carbon for Energy Storage and Environment Protection CESEP'05*, Abstracts, s. 26, Orléans (Francja)
- [93] K. Pigoń, Z. Ruziewicz, *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 1980
- [94] R. Resnick, O. Holiday, *Fizyka*, tom 2, PWN, Warszawa 1998
- [95] S. Sarangapani, B.V. Tilak, C.P. Chen, *Materials for electrochemical capacitors – theoretical and experimental constraints*, *J. Electrochem. Soc.* 143, 3791–9 (1996)

- [96] H. Shi, *Activated carbons and double layer capacitance*, *Electrochimica Acta* 41, 1633-1639 (1996)
- [97] D. Qu, H. Shi, *Studies of activated carbons used in double-layer capacitors*, *J. Power Sources* 74, 99-107 (1998)
- [98] E. Frackowiak, F. Béguin, *Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors*, *Carbon* 39, 937-950 (2001)
- [99] T. C. Weng, H. Teng, *Characterization of high porosity carbon electrodes derived from mesophase pitch for electric double-layer capacitors*, *J. Electrochem. Soc.* 148, 368-373 (2001)
- [100] J. Gambly, P. L. Taberna, P. Simon, J. F. Fauvarque, M. Chesneau, *Studies and characterizations of various activated carbons used for carbon/carbon supercapacitors*, *J. Power Sources* 101, 109-116 (2001)
- [101] D. Qu, *Studies of the activated carbons used in double-layer supercapacitors*, *J. Power Sources* 109, 403-411 (2002)
- [102] W. Qiao, Y. Korai, I. Mochida, Y. Hori, T. Maeda, *Preparation of an activated carbon artifact: oxidative modification of coconut shell-based carbon to improve the strength*, *Carbon* 40, 351-358 (2002)
- [103] P. L. Taberna, P. Simon, J. F. Fauvarque, *Electrochemical characteristics and impedance spectroscopy studies of carbon-carbon supercapacitors*, *J. Electrochem. Soc.* 150, 292-300 (2003)
- [104] J. M. Miller, B. Dunn, T. D. Tran, R. W. Pełkala, *Deposition of ruthenium nanoparticles on carbon aerogels for high energy density supercapacitor electrodes*, *Electrochemical Society Letters*, 144, 309-311 (1997)
- [105] J. Jiang, A. Kucernak, *Electrochemical supercapacitor material based on manganese oxide: preparation and characterization*, *Electrochimica Acta* 47, 2381-2386 (2002)
- [106] A. Rudge, I. Raistrick, S. Gottesfeld, J. P. Ferraris, *A study of the electrochemical properties of conducting polymers for application in electrochemical capacitors*, *Electrochimica Acta* 39, 273-278 (1994)
- [107] A. Rudge, J. Davey, I. Raistrick, S. Gottesfeld, J. P. Ferraris, *Conducting polymers as active materials in electrochemical capacitors*, *J. Power Sourc.* 47, 89-107 (1994).
- [108] B. R. Puri, *Surface complexes on carbon*, w *Chemistry and Physics of Carbon*, vol.6, s. 191-282, Ed. P. J. Walker, Jr., Marcel Dekker, New York 1970
- [109] Y. Otake, R. G. Jenkins, *Characterization of oxygen containing complexes created on a microporous carbon by air and nitric acid treatment*, *Carbon* 31, 109-121 (1993)



- [110] C.T.Hsieh, H.Teng, *Influence of oxygen treatment on electric double-layer capacitance of activated carbon fibers*, Carbon 40, 667-674 (2002)
- [111] P.Z.Cheng, H.Teng, *Electrochemical responses from surface oxides present on HNO<sub>3</sub>-treated carbons*, Carbon 41, 2057-2063 (2003)
- [112] Y.R.Nian, H.Teng, *Influence of surface oxides on the impedance behavior of carbon based electrochemical capacitors*, Journal of Electroanalytical Chemistry 540, 119-127 (2003)
- [113] A.Świątkowski, H.Grajek, M.Pakuła, S.Biniak, Z.Witkiewicz, *Voltammetric studies of the gradual thermal decomposition of activated carbon surface oxygen complexes*, Colloids and Surfaces A 208, 313-320 (2002)
- [114] K.Jurewicz, K.Babeł, A.Ziółkowski, H.Wachowska, M.Kozłowski, *Ammoxidation of brown coal for supercapacitors*, Fuel Proc. Technol. 77-78, 191-198 (2002)
- [115] G. Lota, B. Grzyb, H. Machnikowska, J. Machnikowski, E. Frackowiak, *Effect of nitrogen in carbon electrode on the supercapacitor performance*, Chemical Physics Letters 404, 53-58 (2005)
- [116] E.Frackowiak, K.Jurewicz, K.Szostak, S.Delpeux, F.Beguin, *Nanotubular materials as electrodes for supercapacitors*, Fuel Proc. Technol 77-78, 213-219 (2002)
- [117] E.Frackowiak, S.Delpeux, K.Szostak, K.Jurewicz, D.Cazorla-Amoros, F.Beguin, *Modification of carbon nanotubes for supercapacitor application*, w *Proceedings of Carbon '03*, Int. Conf. on Carbon, CD-ROM, Oviedo 2003
- [118] K.Jurewicz, S.Delpeux, V.Bertagna, F.Beguin, E.Frackowiak, *Supercapacitors from nanotubes /polypyrrole composites*, Chemical Physics Letters 347, 36-40 (2001)
- [119] J.H.Park, J.M.Ko, O.O.Park, D.W.Kim, *Capacitance properties of graphite/polypyrrole composite electrode prepared by chemical polymerization of pyrrole on graphite fiber*, J.Power Sourc. 105, 20-25 (2002)
- [120] E.Halliop, M.J.B.Evans, *Carbon-supported ruthenium oxide for electrochemical double layer capacitor electrodes*, Carbon'99, 24<sup>th</sup> Biennial Conf. on Carbon, Ext. Abstr., p. 806-807, Oak Ridge 1999
- [121] V. Ruiz, A. Alonso, R. Santamaria, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez; *Influence of the heat treatment of carbon/PVDF electrodes on their performance in supercapacitors*, Carbon for Energy Storage and Environment Protection CESEP'05, Abstracts, s. 49, Orléans (Francja)
- [122] G.G. Stavropoulos, *Precursor materials suitability for super activated carbons production*, Fuel Processing Technology 86, 1165– 1173 (2005)

- [123] R.L. Tseng, S.K. Tseng, *Pore structure and adsorption performance of the KOH activated carbons prepared from corncob*, Journal of Colloid and Interface Science 287, 428–437 (2005)
- [124] J. Hayashi, N. Yamamoto, T. Horikawa, K. Muroyama, V.G. Gomes, *Preparation and characterization of high-specific-surface-area activated carbons from K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-treated waste polyurethane*, J. Colloid and Interface Science 281, 437–443 (2005)
- [125] J. Machnikowski, I. Gerus-Piasecka, K. Kubica, H. Machnikowska, *High softening point pitches produced by air-blowing of QI-free coal-tar derived precursors*, Pol. J. Chem. Tech. 3, 11-16 (2001)
- [126] B. McEnaney, *Estimation of the dimensions of micropores in active carbons using the Dubinin-Radushkevich equation*, Carbon 25, 69-76 (1987)
- [127] F. Stoeckli, E. Daguerre, A. Guillot, *The development of micropore volume and widths during physical activation of various precursors*, Carbon 37, 2075-77 (1999)
- [128] G.D. Halsey, *Physical adsorption on non-uniform surfaces*, J. Chem. Phys. 16, 931–937 (1948)
- [129] N. Shimodaira, A. Masui, *Raman spectroscopic investigations of activated carbon materials*, J. Appl. Phys. 92, 902-909 (2002)
- [130] A.C. Ferrari, J. Robertson, *Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon*, Physical Review 61, 14095-14107 (2000)
- [131] B. Grzyb, J. Machnikowski, J. V. Weber, A. Koch, O. Heintz, *Mechanism of co-pyrolysis of coal-tar pitch with polyacrylonitrile*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 67, 77-93 (2003)
- [132] Z. Marczenko, *Pracowania chemii analitycznej - Analiza ilościowa*, WSiP, Warszawa 1969
- [133] *CRC Handbook of Chemistry and Physics, CA Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data*, red. David R. Lide, CRC Press, 80<sup>TH</sup> Edition 1999-2000