



Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny
w Szczecinie

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej

Katedra Inżynierii Materiałów Katalitycznych i Sorpcyjnych

Rozprawa doktorska

**Preparatyka i charakterystyka węgli aktywnych
wytworzonych z polimerów**

mgr inż. Marcin Kaliszewski

Promotor: dr hab. prof. Rafał J. Wróbel, prof. ZUT

Szczecin, 2024

Pracę tę dedykuję Rodzinie

Streszczenie

W ramach pracy przeprowadzono przegląd literaturowy dotyczący preparatyki materiałów węglowych oraz węgla aktywnych wytwarzanych z polimerów w szczególności z alkoholu poli(furfurylowego), włókien aramidowych (Kevlar) oraz zużytych opon samochodowych. Omówiono zalety i wady materiałów węglowych otrzymywanych z polimerów.

W części doświadczalnej otrzymywano alkohol poli(furfurylowy) w wyniku kondensacji alkoholu furfurylowego. Użyto także mat aramidowych (Kevlar) dostępnych komercyjnie. Polimery te poddawano pirolizie w atmosferze azotu otrzymując karbonizaty. W przypadku gumy ze zużytych opon samochodowych nabyto dostępny komercyjnie karbonizat wytwarzany z tego prekursora przez lokalny podmiot gospodarczy firmę Contec Sp. z o.o. w Szczecinie. Karbonizaty poddawano procesowi aktywacji fizycznej ditlenkiem węgla. Karbonizaty oraz wytworzone węgle aktywne badano pod względem zastosowania jako sorbenty gazów. Wszystkie materiały testowano pod względem pojemności sorpcyjnej względem ditlenku węgla oraz etenu. W przypadku materiałów węglowych wytwarzanych z pirolizy opon samochodowych wyznaczono także pojemności sorpcyjne względem n-butanu.

Najwyższe pojemności sorpcyjne względem ditlenku węgla oraz etenu otrzymano dla materiałów węglowych wytwarzanych z alkoholu poli(furfurylowego) wynoszące odpowiednio 2,4 oraz 4,1 mmol/g w 30°C. Stosunki pojemności sorpcyjnych CO₂/C₂H₄ wynosiły 0,5-1,0; 0,5-1,2 oraz 0,5 – 3,0 dla węgla aktywnych otrzymanych z odpowiednio Kevlaru, alkoholu poli(furfurylowego) oraz gumy ze zużytych opon samochodowych. Wysoka wartość tego stosunku dla taniego materiału otrzymanego z odpadów opon samochodowych niesie potencjał aplikacyjny w rozdzielaniu ditlenku węgla od etenu.

W celu określenia jakie parametry charakteryzujące materiały węglowe wpływają najistotniej na pojemności sorpcyjne scharakteryzowano je szeregiem metod takich jak BET, TGA, XPS, XRD, SEM, EDS oraz MS. W wyniku badań stwierdzono m.in., że obecność heteroatomów takich jak azot oraz tlen zmniejsza pojemności sorpcyjne materiałów węglowych względem etenu. Zauważono, że udział satelity w spektrum XPS C1s koreluje silnie ze zdolnością sorpcyjną etenu. W przypadku pojemności sorpcyjnej ditlenku węgla kluczowym parametrem były objętości mikroporów o rozmiarach do 0,7 oraz 0,8 nm dla temperatur odpowiednio 30 oraz 0°C.

Zastosowano także ultraczysty węgiel aktywny otrzymany z alkoholu poli(furfurylowego) jako nośnik katalizatora żelazowego użytego do pirolizy metanu w celu wytwarzania wodoru. Do wytworzenia katalizatora siedmiowodny siarczan(VI) żelaza(II) będący produktem ubocznym przy produkcji bieli tytanowej przez lokalny podmiot gospodarczy Grupa Azoty Police S.A. Stwierdzono znaczne przyspieszenie reakcji pirolizy metanu do węgla oraz wodoru oraz wykazano zalety ultraczystych materiałów węglowych w badaniach podstawowych.

Abstract

This thesis presents a review of the literature on the preparation of carbon materials and activated carbons derived from polymers, particularly poly(furfuryl) alcohol, aramid fibers (Kevlar), and used car tires. The advantages and disadvantages of polymer-derived carbon materials are discussed.

In the experimental part, poly(furfuryl) alcohol was obtained through polyfurfuryl alcohol condensation, and commercially available aramid mats (Kevlar) were used. These polymers underwent pyrolysis in a nitrogen atmosphere to produce carbonizates. For rubber from used car tires, a commercially available carbonizate from Contec Sp. z o.o. in Szczecin was used. The carbonizates were then physically activated with carbon dioxide. Both the carbonizates and activated carbons were tested for gas sorption applications, particularly for carbon dioxide and ethylene. Sorption capacities for n-butane were also measured for carbon materials from tire pyrolysis.

The highest sorption capacities for carbon dioxide and ethylene were obtained from poly(furfuryl) alcohol-based materials, reaching 2.4 and 4.1 mmol/g at 30°C. The CO₂/C₂H₄ sorption ratios were 0.5–1.0, 0.5–1.2, and 0.5–3.0 [mol/mol] for activated carbons from Kevlar, poly(furfuryl) alcohol, and tire rubber, respectively. The high ratio for the inexpensive tire-based material suggests potential for carbon dioxide-ethylene separation applications.

The carbon materials were characterized by BET, TGA, XPS, XRD, SEM, EDS, and MS to identify key parameters influencing sorption capacities. The presence of nitrogen and oxygen heteroatoms reduced ethylene sorption, and the satellite in the XPS C1s spectrum correlated strongly with ethylene sorption. Micropore volumes of up to 0.7 and 0.8 nm were crucial for carbon dioxide sorption at 30°C and 0°C.

Ultrapure activated carbon from poly(furfuryl) alcohol was also used as a support for an iron catalyst in methane pyrolysis to produce hydrogen. The catalyst was made using iron(II) sulfate(VI) heptahydrate, a byproduct from Grupa Azoty Police S.A. The results demonstrated significant acceleration of methane pyrolysis, showcasing the advantages of ultrapure carbon materials in fundamental research.

Spis treści

Streszczenie	3
Abstract	4
Spis skrótów i oznaczeń	7
Część referatowa	10
1. Materiały węglowe i węgle aktywne: Struktura, właściwości i zastosowania	11
1.1. Wprowadzenie.....	11
1.1.1. Struktura i właściwości materiałów węglowych	11
1.1.2. Diament	11
1.1.3. Grafit	12
1.1.4. Grafen.....	12
1.1.5. Fullereny.....	12
1.1.6. Nanorurki węglowe	13
1.1.7. Węgiel amorficzny	13
1.1.8. Karbin.....	13
1.1.9. Inne formy węgla.....	13
1.2. Węgiel aktywny – historia, zastosowania, właściwości	14
1.2.1. Zastosowania węgla aktywnego	15
1.2.2. Kierunki rozwoju węgla aktywnego oraz materiałów węglowych.....	16
1.2.3. Struktura porowata węgli aktywnych	17
1.2.4. Prekursory materiałów węglowych	18
1.2.4. Proces karbonizacji oraz aktywacji	19
1.2.5. Metody sorpcji gazów za pomocą węgli aktywnych.....	20
1.3. Materiały węglowe otrzymywane z polimerów	21
1.3.1. Materiały węglowe otrzymywane z alkoholu poli(furfurylowego).....	24
1.3.2. Materiały węglowe otrzymywane z aramidów.....	27
1.3.3. Materiały węglowe otrzymywane z odpadowych opon samochodowych.....	30
2. Uzasadnienie tematyki badań przedstawionych w dysertacji na podstawie przeglądu literatury	38
3. Cele pracy.....	42
Część Doświadczalna	44
1. Metody badawcze.....	45
1.1. Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM).....	46
1.2. Mikroskopia optyczna	49
1.3. Spektroskopia fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem Roentgena (XPS).....	49
1.4. Dyfrakcja rentgenowska (XRD).....	51
1.5. Badania teksturalne (BET)	53
1.6. Badania termogravimetryczne (TGA)	55
1.7. Spektrometria mass (MS).....	56

2. Oznaczenie próbek	56
2.1. Preparatyka próbek serii PO	57
2.2. Preparatyka próbek serii AR	58
2.3. Preparatyka próbek serii AF	59
3. Wyniki badań	60
3.1. Materiały węglowe z opon – seria PO	60
3.2. Materiały węglowe z pirolizy aramidów (Kevlar) - Seria AR	70
3.3. Materiały węglowe z pirolizy alkoholu poli(furfurylowego)- Seria AF	83
3.4. Zastosowanie węgla aktywnego AF_1000_60 jako nośnika katalizatora żelazowego reakcji pirolizy metanu do wodoru oraz węgla	92
3.5. Szacowanie fizycznych limitów możliwości sorpcyjnych węgli aktywnych względem etenu oraz ditlenku węgla	98
3.5.1. Obliczenia dla płaszczyzny grafenu przy założeniu, że atom węgla w heksagonalnym pierścieniu jest miejscem sorpcyjnym dla adsorbowanej cząsteczki	99
3.5.2. Obliczenia dla płaszczyzny grafenu przy założeniu powierzchni siadania adsorbowanej molekuły	100
3.5.3. Obliczenia dla kondensacji kapilarnej	102
4. Wnioski końcowe i najważniejsze osiągnięcia pracy	108
5. Artykuły związane z pracą	112
6. Spis rysunków	113
7. Spis literatury	115

Spis skrótów i oznaczeń

a – długość wiązania węgiel-węgiel przy hybrydyzacji sp^2 ; $a = 0,142$ nm.

ACFs – (*ang. Activated Carbon Fibers*) włókna z węgla aktywnego. Forma węgla aktywnego w postaci włókien wynikająca zazwyczaj z pirolizy prekursora o strukturze włóknistej

b – tzw. poprawka aparaturowa do korekty poszerzenia refleksu o czynniki aparaturowe. Wyznaczana jest na podstawie pomiaru polikrystalicznego wzorca o rozmiarach kryształitów rzędu dziesiątek μm .

B – szerokość refleksu w połowie wysokości używany do opisu sygnałów w dyfraktogramach. Wielkość tożsama z FWHM.

BET – od nazwisk: Brunauer–Emmett–Teller. Akronim używany do określenia równania adsorpcji-desorpcji stosowanego w wyznaczaniu powierzchni właściwej

BSE – (*ang. Back Scattered Electrons*) Elektrony wstecznie rozproszone. Sygnał w skaningowej mikroskopii elektronowej wykorzystujący wysokoenergetyczne elektrony odbite wstecznie do powstania obrazu. Zjawisko umożliwia rozróżnienie obszarów o różnych średnich masach atomowych pierwiastków

d_{hkl} – średni wagowo rozmiar wielkości kryształitów mierzonych prostopadle do płaszczyzny o wskaźnikach Millera hkl. Parametr wyznaczany jest metodą Scherrera.

CCS – (*ang. carbon capture and storage*) termin określający technologię oraz badania z nią związane dotyczące wychwytu ditlenku węgla oraz jego składowania. Badania nad CCS są związane z powiązaniem wpływu antropogenicznego ditlenku węgla na zmiany klimatyczne.

DFT – (*ang. density functional theory*), Teoria funkcjonału gęstości stosowana do opisu zjawisk sorpcji gazów

d_n - średnica wewnętrzna nanorurki po korekcji o rozmiary atomów węgla

EDS – (*ang. Energy dispersive spectroscopy*) analiza rentgenowska z dyspersją energii zwana również mikroanalizą. Umożliwia określenie składu pierwiastkowego z obszaru o rozmiarach rzędu $1 \mu m$.

ELT – (*ang. End of Life Tyres*) – termin literaturowy określający odpadowe opony samochodowe

ESA - (*ang. Electric Swing Adsorption*) adsorpcja zmiennotemperaturowa z wykorzystaniem prądu elektrycznego do wywołania cykli desorpcji poprzez zmianę temperatury

ESCA – (*ang. Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) – metoda wykorzystująca spektroskopię elektronów wybijanych promieniowaniem rentgenowskim. Określana inaczej jako XPS

FE-SEM – (*ang. Field Emission Scanning Electron Microscopy*) – skaningowa mikroskopia elektronowa, w której katoda emituje elektrony w wyniku emisji polowej poprzez przyłożenie wysokiego napięcia do ostro zakończonej katody

FWHM – (*ang. Full Width at Half Maximum*) – szerokość refleksu w połowie jego wysokości. Parametr stosowany w technice XRD

H_k - szerokość elementu powtarzalnego w obliczeniach limitu pojemności sorpcyjnej

hkl – oznaczenie wskaźników Millera używane m.in. do oznaczania refleksów w dyfraktogramie.

ICP OES – (*ang. Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy*) - spektroskopia emisyjna z plazmą wzbudzaną indukcyjnie. Technika analityczna używana do oznaczania pierwiastków w próbkach na podstawie analizy światła emitowanego przez atomy wzbudzone w plazmie.

IUPAC (*ang. International Union of Pure and Applied Chemistry*) Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej, organizacja naukowa, której głównym celem jest ustalanie standardów i nomenklatury w chemii np. klasyfikacji izoterm adsorpcji

λ - długość fali promieniowania elektromagnetycznego. W niniejszej pracy symbol używany do charakterystyki promieniowania rentgenowskiego w metodach XRD oraz XPS

L_a – średnia szerokość stosu grafitu/ płątka grafenu wyznaczana techniką XRD

L_c – średnia wysokość stosu/krystalitu grafitu wyznaczana techniką XRD

L_p - limit pojemności sorpcji gazu w przeliczeniu na gram sorbentu

L_k - szerokość elementu powtarzalnego w obliczeniach limitu pojemności sorpcyjnej

M_c – masa molowa węgla – 12,011 g/mol

MS – (*ang. Mass Spectroscopy*) – spektrometria mas. Umożliwia analizę gazów na podstawie masy wytworzonych jonów z analizowanych cząsteczek

n – liczba elementów powtarzalnych

N_a – liczba Avogadro

NLDFT - (*ang. Non Linear Density Functional Theory*) Nieliniowa teoria funkcjonału gęstości stosowana do opisu zjawisk sorpcji gazów

O_n - obwód nanorurki zbudowanej z n elementów

P – pole powierzchni sześciokąta

PAN – (*ang. Polyacrylonitrile*) poliakrylonitryl

PANI – (*ang. Polyaniline*) polianilina

PID – (*ang. Proportional Integral Derivative*) rodzaj najbardziej popularnego typu sterowania danym parametrem umożliwiające szybkie ustalenie wartości parametru, bez przesterowania oraz szybkie wygłuszenie wahań wartości

PSA - (*ang. Pressure Swing Adsorption*) adsorpcja zmiennociśnieniowa tj. cykle adsorpcji/desorpcji wywoływane są zmianą ciśnienia

PTSA - (*ang. Pressure Temperature Swing Adsorption*) adsorpcja zmiennociśnieniowa oraz zmiennotemperaturowa tj. cykle adsorpcji/desorpcji wywoływane są jednoczesną zmianą ciśnienia oraz temperatury

PSD – (*ang. Pore size distribution*) rozkład wielkości porów

PVC – (*ang. Polyvinyl Chloride*) polichlorek winylu

PVA – (*ang. Polyvinyl Alcohol*) alkohol poliwinylowy

rCB – (*ang. recovered Carbon Black*) odzyskana sadza techniczna. Sadza uzyskiwana w wyniku recyklingu zużytych opon samochodowych w wyniku pirolizy

R&D – (*ang. Research and Development*) - skrót od badań i rozwoju, procesu tworzenia i doskonalenia nowych produktów, technologii, usług lub rozwiązań poprzez badania naukowe oraz działania rozwojowe.

σ - powierzchnia siadania cząsteczki adsorbentu np. CO_2 tj. powierzchnia zajmowana przez cząsteczkę adsorbentu na powierzchni adsorbenta

SBR – (*ang. Styrene Butadiene Rubber*) kauczuk butadienowo-styrenowy

SE – (*ang. Secondary Electrons*) elektrony wtórne. Sygnał w skaningowej mikroskopii elektronowej, w której do powstania obrazu wykorzystujemy niskoenergetyczne elektrony wtórne

SEM – (*ang. Scanning Electron Microscopy*) skaningowa mikroskopia elektronowa

SSA - powierzchnia właściwa zazwyczaj wyrażana w m^2/g

STEM – (*ang. Scanning Transmission Electron Microscopy*) skaningowa mikroskopia elektronowa w trybie transmisyjnym. Umożliwia prześwietlenie nanokrystalicznych cząstek.

S_{CO_2} – powierzchnia właściwa porów poniżej 0,9 nm wyznaczana na podstawie sorpcji ditlenku węgla w 0°C

θ - położenie katowe refleksu na skali 2 θ dyfraktogramu

TGA – (*ang. thermal gravimetric analysis*) – termogravimetria

TSA - (*ang. Temperature Swing Adsorption*) adsorpcja zmiennotemperaturowa tj. cykle adsorpcji/desorpcji wywoływane są zmianą temperatury

QMS (*ang. quadrupole Mass Spectroscopy*) – spektroskopia mas z wykorzystaniem dyskriminatora kwadrupolowego

$V_{0,7}$, $V_{0,8}$, $V_{1,0}$ – kumulatywne objętości porów do określonego rozmiaru w nanometrach wyznaczone metodami sorpcyjnymi

VSA - (*ang. Vacuum Swing Adsorption*) adsorpcja zmiennociśnieniowa z zastosowaniem podciśnienia tj. cykle adsorpcji/desorpcji wywoływane są zmianą ciśnienia w zakresie poniżej ciśnienia normalnego

V_d – objętość właściwa nanorurki węglowej wyrażona w cm^3/g

V_{meso} – objętość mezopor o rozmiarach 2-50 nm wyznaczana metodami sorpcji azotu

V_{micro} - objętość mikropor o rozmiarach 1,2-2 nm wyznaczana metodami sorpcji azotu

VOCs – (*ang. Volatile organic compounds*) – grupa lotnych związków chemicznych często o szkodliwym działaniu powstających w różnych procesach produkcji np. rozpuszczalniki organiczne w farbach i lakierach. Związki te mogą być usuwane z powietrza za pomocą węgla aktywnych.

V_{total} – całkowita objętość porów w zakresie od 1,2 do powyżej 50 nm uwzględniająca mikro, mezo oraz makropory

WDS - (*ang. wave length dispersion spectroscopy*) analiza rentgenowska z dyspersją długości fali. Umożliwia określenie składu pierwiastkowego ze znacznie większą rozdzielczością w porównaniu do EDS.

XPS – (*ang. X-ray Photoelectron Spectroscopy*) – spektroskopia fotoelektronów wybijanych fotonami z zakresu promieniowania rentgenowskiego. Inaczej określana jako ESCA. Umożliwia analizę pierwiastkową do głębokości 1 nm.

XRF – (*ang. X-ray fluorescence*) – fluorescencja rentgenowska. Metoda umożliwiająca jakościową oraz ilościową analizę pierwiastkową na podstawie emisji charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego

XRD – (*ang. X-ray diffraction*) – dyfrakcja promieni rentgenowskich. Szereg metod charakterystyki materiałów proszkowych wykorzystujących efekt dyfrakcji na cząstkach o uporządkowanej krystalograficznie strukturze.

Część referatowa

1. Materiały węglowe i węgle aktywne: Struktura, właściwości i zastosowania

1.1. Wprowadzenie

Materiały węglowe to klasa substancji, których podstawowym składnikiem jest węgiel. Węgiel, będący jednym z najstarszych znanych pierwiastków, tworzy najwięcej związków chemicznych, a wyłącznie związkom tego pierwiastka jest poświęcona chemia organiczna. Ilość związków organicznych opartych o węgiel wielokrotnie przewyższa liczbę pozostałych związków chemicznych, w których węgiel nie występuje. Biologia oraz życie jakie znamy nie byłyby możliwe bez związków węgla. Węgiel w czystej postaci także tworzy bogactwo struktur jedno, dwu i trójwymiarowych istotnie różniących się właściwościami. Te różnorodne formy wynikają z różnego sposobu hybrydyzacji atomów węgla oraz ich przestrzennego ułożenia, co przekłada się na szeroki wachlarz właściwości chemicznych, mechanicznych, optycznych, elektrycznych, termicznych i innych. Dlatego modyfikując strukturę węgla można dopasować jego właściwości do konkretnego zastosowania. W niniejszej pracy ze względu na bogactwo obszaru badań materiałów węglowych skupiono się przede wszystkim na otrzymywaniu materiałów węglowych z polimerów, a powstałe materiały badano pod kątem zastosowania w sorpcji gazów.

1.1.1. Struktura i właściwości materiałów węglowych

Węgiel występuje w różnych formach alotropowych takich jak formy trójwymiarowe tj. grafit oraz diament, formy dwuwymiarowe tj. grafen, fulereny, nanorurki jednościenne oraz formy jednowymiarowe tj. karbin albo polieny.

1.1.2. Diament

Diament jest klasycznym przykładem trójwymiarowej sieci kowalencyjnej, gdzie każdy atom węgla jest otoczony przez cztery inne atomy węgla, tworząc struktury o hybrydyzacji sp^3 . W tej formie każdy atom węgla jest związany z innymi atomami za pomocą silnych wiązań kowalencyjnych, co sprawia, że diament jest materiałem o najwyższej znanej twardości. Ze względu na wysoką symetrię i uporządkowanie struktury krystalicznej, diament cechuje się również bardzo wysokim współczynnikiem załamania światła, co nadaje mu charakterystyczny połysk i przejrzystość. Jest również doskonałym przewodnikiem ciepła, choć jako materiał jest izolatorem elektrycznym ze względu na brak swobodnych elektronów. Zastosowania diamentu obejmują narzędzia do cięcia i szlifowania, biżuterię, a także technologię kwantową w przypadku syntetycznych diamentów o specjalnych właściwościach.

1.1.3. Grafit

W odróżnieniu od diamentu, grafit posiada warstwową strukturę, w której atomy węgla wykazują hybrydyzację typu sp^2 . Każdy atom węgla tworzy trzy wiązania kowalencyjne z innymi atomami w tej samej warstwie, tworząc płaską siatkę sześciokątną, natomiast czwarte wiązanie jest zdelokalizowane i tworzy chmurę elektronów pomiędzy warstwami. Ta delokalizacja elektronów sprawia, że grafit przewodzi prąd elektryczny wzdłuż płaszczyzn warstwowych. Słabe siły van der Waalsa między warstwami umożliwiają ich łatwe przesuwanie względem siebie, co tłumaczy śliską i miękką naturę grafitu. Dlatego grafit jest szeroko stosowany jako smar oraz w produkcji ołówków. Pomiedzy warstwy mogą wnikać jony o niewielkim promieniu takich pierwiastków jak wodór, lit oraz sód, co sprawia, że ten materiał znajduje zastosowanie jako elektrody w bateriach i ogniwach paliwowych.

1.1.4. Grafen

Grafen to dwuwymiarowa alotropowa forma węgla, będąca pojedynczą warstwą atomów węgla ułożonych w strukturze plastra miodu wynikającej z hybrydyzacji typu sp^2 . Dzieląc grafit wzdłuż warstw na coraz mniejsze kawałki ostatecznie dochodzi się do pojedynczej płaszczyzny grafenowej. Jest to materiał o wyjątkowej wytrzymałości mechanicznej, przewyższający stal pod względem stosunku wytrzymałości do masy. Grafen ma doskonałe właściwości przewodzące zarówno dla prądu elektrycznego, jak i ciepła, co czyni go obiektem intensywnych badań nad nowoczesnymi technologiami, takimi jak tranzystory grafenowe, superkondensatory oraz inne urządzenia elektroniczne. Ponadto, dzięki swojej przezroczystości i elastyczności, grafen znajduje zastosowanie w wyświetlaczach elastycznych, nanokompozytach i technologiach fotowoltaicznych.

1.1.5. Fullereny

Fullereny to cząsteczki węgla o strukturze zamkniętej, tworzące kształty przypominające kule, lub elipsoidy. Najbardziej znanym fullerenem jest tzw. buckminsterfulleren C_{60} , którego struktura przypomina piłkę nożną. Jest to cząsteczka złożona z 60 atomów węgla, tworzących dwadzieścia sześciokątów oraz dwanaście pięciokątów. Fullereny występują w niewielkich ilościach np. w sadzy, ale pierwszy raz intencjonalnie wytworzono je w 1985 roku [1]. Fullereny wykazują interesujące właściwości chemiczne, a możliwość np. geometrycznego zamykania atomów wewnątrz kuli fullereny powoduje modyfikację tych właściwości. Potencjalnymi zastosowaniami są elektronika, optoelektronika oraz medycyna, gdzie mogą być używane jako nośniki leków lub środków diagnostycznych.

1.1.6. Nanorurki węglowe

Nanorurki węglowe są cylindrycznymi strukturami, które można postrzegać jako zwinięte w rurki warstwy grafenu. Wyróżnia się jednościenne nanorurki (SWCNT) oraz wielościenne (MWCNT), które składają się z wielu współśrodkowych warstw grafenu. Nanorurki charakteryzują się niezwykłą wytrzymałością mechaniczną oraz znakomitymi właściwościami przewodzącymi prąd elektryczny i ciepło. Ze względu na ich unikatowe właściwości, nanorurki węglowe są badane pod kątem zastosowań w nanotechnologii, elektronice, materiałach kompozytowych, sorpcji gazów, magazynowaniu wodoru, a także w medycynie, gdzie mogą być używane w precyzyjnym dostarczaniu leków do komórek [2].

1.1.7. Węgiel amorficzny

Węgiel amorficzny jest formą węgla, która nie posiada uporządkowanej struktury krystalicznej, co odróżnia go od diamentu czy grafitu. Występuje w różnych postaciach, takich jak sadza, węgiel drzewny czy węgiel aktywny. Węgiel amorficzny ma nieregularną strukturę atomową, co sprawia, że jego właściwości mechaniczne i elektryczne są zróżnicowane. Węgiel aktywny, będący jedną z postaci węgla amorficznego, jest szczególnie ceniony za swoją dużą powierzchnię właściwą, co pozwala mu adsorbować różne substancje, dzięki czemu jest szeroko stosowany w filtracji, oczyszczaniu wody i powietrza, adsorpcji i magazynowaniu gazów oraz w procesach chemicznych. Ze względu na możliwość znacznych powierzchni właściwych stosowany jest jako nośnik fazy aktywnej w katalizie.

1.1.8. Karbin

Karbin to hipotetyczna forma alotropowa węgla, będąca liniowym łańcuchem atomów węgla połączonych naprzemiennie pojedynczymi i potrójnymi wiązaniami lub podwójnymi o hybrydyzacji typu sp. Choć w naturze nie został jeszcze odkryty, to laboratoryjnie udaje się otrzymać łańcuchy o długości do kilkuset atomów [3]. Symulacje i eksperymenty laboratoryjne sugerują, że karbin może wykazywać wyjątkowe właściwości mechaniczne, przewyższając wytrzymałość zarówno grafenu, jak i diamentu. Potencjalne zastosowania karbinu mogą obejmować nanomateriały o wysokiej wytrzymałości oraz komponenty elektroniki molekularnej.

1.1.9. Inne formy węgla

Istnieje jeszcze wiele innych form węgla, których właściwości intensywnie są badane. Przykładami mogą być cebulki węglowe, sfery węglowe, pianka węglowa, węgiel szklisty oraz

nanodiamenty [4,5]. Ich liczne zastosowania oraz właściwości można odnaleźć w literaturze przedmiotu.

Podsumowując, węgiel jako pierwiastek posiada wyjątkową zdolność do tworzenia różnorodnych struktur alotropowych, z których każda ma unikatowe właściwości fizyczne i chemiczne. Te różnice wynikają z różnych sposobów wiązania atomów węgla i tworzenia specyficznych struktur przestrzennych, co czyni węgiel jednym z najbardziej wszechstronnych pierwiastków w przyrodzie. Co więcej modyfikacja tych struktur np. poprzez domieszkowanie azotem, borem, fosforem i innymi pierwiastkami prowadzi do istotnych zmian właściwości, co praktycznie oznacza nieskończoną liczbę możliwości. Dlatego zastosowania różnych form alotropowych węgla obejmują dziedziny takie jak przemysł, elektronika, medycyna, nanotechnologia i inżynieria materiałowa, a ich badania wciąż dostarczają nowych odkryć i możliwości.

1.2. Węgiel aktywny – historia, zastosowania, właściwości

Węgiel drzewny wykazuje wiele cech węgla aktywnego jednakże dopiero proces aktywacji czyni go materiałem o wysokiej porowatości oraz powierzchni właściwej osiągającej nawet ponad 2500 m²/g. Jest głównie stosowany jako adsorbent ponieważ jego wyjątkowe właściwości pochłaniania różnorodnych substancji chemicznych czynią go użytecznym w wielu gałęziach przemysłu. Pomimo, że jego właściwości były znane już w starożytności, to rozwój technologiczny w ostatnich dziesięcioleciach pozwolił na znaczne rozszerzenie jego zastosowań oraz poprawę pożądanych parametrów. Obecnie węgiel aktywny jest szeroko wykorzystywany w ochronie środowiska, medycynie, przemyśle spożywczym oraz chemicznym, a także w wielu nowoczesnych technologiach [6,7].

Pierwsze zapisy dotyczące wykorzystania węgla do celów oczyszczania pochodzą ze starożytności. Egipcjanie używali węgla drzewnego do filtrowania wody oraz leczenia ran, a Fenicjanie stosowali go do przechowywania wody pitnej podczas długich podróży morskich [8,9]. Węgiel drzewny, stosowany w tamtych czasach, różnił się od dzisiejszego węgla aktywnego, ponieważ proces aktywacji węgla, który polega na poddaniu materiału działaniu wysokiej temperatury i substancji chemicznych w celu zwiększenia jego porowatości, był jeszcze nieznany.

Przełom w rozwoju węgla aktywnego nastąpił na początku XX wieku, kiedy opracowano przemysłowe metody aktywacji. Pierwszy komercyjny węgiel aktywny o nazwie

Eponit został wyprodukowany w 1909 roku [10]. Podczas I wojny światowej, węgiel aktywny był używany w maskach gazowych do ochrony przed gazami bojowymi, co znacznie zwiększyło zainteresowanie tym materiałem. W miarę rozwoju nauki i technologii, zaczęto stosować różne metody aktywacji, takie jak aktywacja fizyczna tj. parą wodną lub ditlenkiem węgla lub chemiczna za pomocą wodorotlenków oraz węglanów metali alkalicznych, kwasu ortofosforowego(V) oraz chlorku cynku [11,12,13,14,15]. Pozwoliło to na uzyskanie materiałów o jeszcze lepszych właściwościach adsorpcyjnych.

1.2.1. Zastosowania węgla aktywnego

Węgiel aktywny znajduje szerokie zastosowanie w różnych dziedzinach przede wszystkim ze względu na swoją unikatową zdolność do adsorpcji, czyli wiązania cząsteczek na swojej rozwiniętej powierzchni. Jego struktura, składająca się z wielu porów, których rozmiar można kontrolować, pozwala na wychwytywanie określonych zanieczyszczeń i substancji chemicznych, co czyni go idealnym materiałem filtracyjnym. Węgiel aktywny jest również chemicznie stabilny i nie reaguje z większością substancji chemicznych np. alkaliami czy kwasami, co czyni go wszechstronnym materiałem do różnych zastosowań.

Węgiel aktywny jest szeroko stosowany w filtrach wody do usuwania zanieczyszczeń organicznych, metali ciężkich, pestycydów a także chloru, poprawiając tym samym wartości zdrowotne oraz smak i zapach wody. Jest stosowany zarówno w systemach komunalnych, jak i domowych filtrach wody [16,17,18].

W przemyśle spożywczym węgiel aktywny jest używany do odbarwiania cukru, olejów oraz innych produktów spożywczych. Pozwala na usuwanie niepożądanych barwników, zanieczyszczeń czy związków zapachowych [19,20,21].

Węgiel aktywny jest szeroko stosowany w medycynie, przede wszystkim jako antidotum na zatrucia. Jego zdolność do wiązania toksyn i substancji chemicznych w przewodzie pokarmowym pomaga w szybkim ich usuwaniu z organizmu. Jest również składnikiem wielu kosmetyków, w tym past do zębów i maseczek oczyszczających [22,23,24].

Węgiel aktywny jest wykorzystywany w filtrach powietrza, zarówno w domowych oczyszczaczach, jak i w przemyśle. Służy do usuwania lotnych związków organicznych (VOC), a także nieprzyjemnych zapachów oraz zanieczyszczeń chemicznych z powietrza [25,26].

Węgiel aktywny jest stosowany jako katalizator lub nośnik katalizatorów w wielu procesach chemicznych, a także w produkcji leków i substancji farmaceutycznych, gdzie pomaga w oczyszczaniu produktów końcowych z niepożądanych zanieczyszczeń [23, 27,28].

1.2.2. Kierunki rozwoju węgla aktywnego oraz materiałów węglowych

W miarę wzrostu zapotrzebowania na czystsze technologie i materiały, rozwój materiałów węglowych koncentruje się na kilku kluczowych obszarach.

Zwiększenie pojemności sorpcyjnej: Naukowcy pracują nad opracowywaniem nowych metod aktywacji, które pozwolą na zwiększenie porowatości oraz powierzchni właściwej węgla aktywnego. Dąży się również do optymalizacji jego struktury pod kątem adsorpcji specyficznych zanieczyszczeń, takich jak zanieczyszczenia przemysłowe np. NO_x , SO_2 [29,30]. Pojemność sorpcyjną można zwiększać dążąc do otrzymania materiału, który będzie wykazywał wyłącznie obecność porów o rozmiarach dopasowanych do rozmiaru adsorbowanych cząsteczek. Innym parametrem, który prowadzi do zwiększenia pojemności sorpcyjnej jest modyfikacja chemiczna powierzchni węgla w taki sposób aby zwiększyć siłę oddziaływania pomiędzy adsorbowaną cząsteczką a powierzchnią węgla. Można tego dokonać wprowadzając heteroatomy w strukturę węgla takich jak azot [31].

Zwiększenie selektywności adsorbentów: Badania w tym obszarze polegają na otrzymaniu takich materiałów węglowych lub ich modyfikacji aby w maksymalnym stopniu występowała sorpcja jednego z gazów występujących w mieszaninie. Można tego dokonać albo wprowadzając heteroatomy do struktury węgla lub otrzymując materiał o wąskim rozkładzie porów, które ze względów geometrycznych podobnie jak zeolity będą adsorbować wyłącznie pożądany gaz [32, 33].

Węgiel aktywny w ochronie klimatu: Zastosowanie węgla aktywnego w technologiach związanych z ochroną środowiska staje się coraz bardziej popularne. Jego zdolność do wychwytywania gazów cieplarnianych, takich jak dwutlenek węgla, jest przedmiotem intensywnych badań w kontekście walki ze zmianami klimatycznymi. Pomimo tego, że sens ograniczania emisji dwutlenku węgla jest kwestionowany przez wielu naukowców, a główni emitenci gazów cieplarnianych (USA, Indie, Chiny) nie stosują opłat emisyjnych, to w Unii Europejskiej producenci są motywowani tzw. opłatami klimatycznymi do szukania metod ich uniknięcia. Unia planuje także wprowadzenia ceł na produkty wytwarzane poza Unią Europejską, których wysokość będzie ściśle związana z wartością tzw. śladu węglowego tj.

emisją ditlenku węgla powstałego w wyniku wyprodukowania danego wyrobu. Dlatego możliwość wykorzystania węgla aktywnego w technologii wychwytywania i magazynowania CO₂ (CCS) staje się motywowaną ekonomicznie opcją na całym świecie [34,35,36,37,38,39].

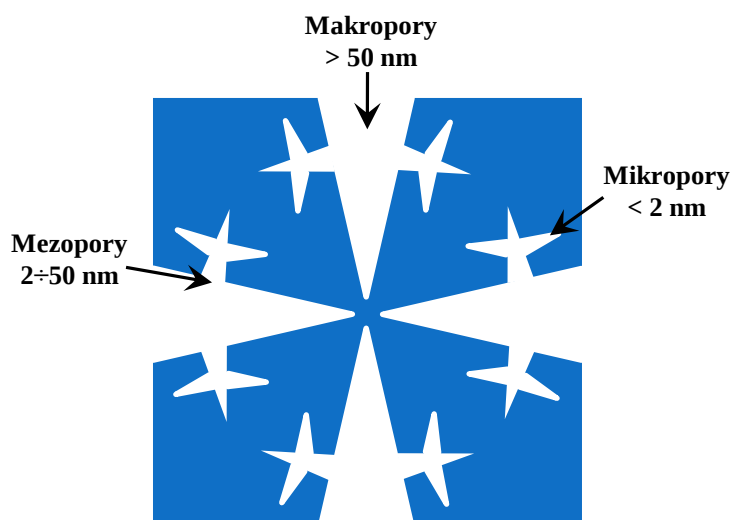
Zrównoważony rozwój i recykling: Obecnie wiele uwagi poświęca się wykorzystaniu odpadów roślinnych, takich jak łupiny orzechów, drewno czy odpady z produkcji żywności, jako surowców do produkcji węgla aktywnego. Takie podejście nie tylko obniża koszty produkcji, ale również przyczynia się do zrównoważonego rozwoju. Innym odpadem, który może służyć do produkcji węgli aktywnych występujących w znacznych ilościach na całym świecie są zużyte opony samochodowe. Piroliza opon prowadzi do wytworzenia m.in. sadzy, która po aktywacji może stanowić cenny produkt, przy jednoczesnym zapewnieniu zrównoważonego rozwoju. Dodatkowo rozwija się techniki regeneracji węgla aktywnego, które pozwalają na wielokrotne używanie tego samego materiału po odpowiednim oczyszczeniu [40,41].

Zastosowania w nanotechnologii: Dzięki możliwości modyfikacji struktury węgla aktywnego oraz materiałów węglowych, pojawiają się nowe zastosowania w nanotechnologii. Węgiel aktywny może służyć jako nośnik dla nanocząsteczek o określonych właściwościach, co otwiera nowe możliwości w dziedzinach takich jak elektronika, kataliza chemiczna czy magazynowanie energii. Szczególnie obszar magazynowania energii np. w bateriach litowo-jonowych, sodowo-jonowych, superkondensatorach, wymaga stosowania materiałów węglowych o ściśle określonych właściwościach w celu poprawienia takich parametrów jak pojemność, żywotność, szybkość ładowania akumulatorów oraz bezpieczeństwo [42,43,44].

Podsumowując powyższe trendy badawcze często wymagane jest spełnienie jednocześnie kilku kryteriów tj. np. wysokiej pojemności sorpcyjnej, selektywności, żywotności przy jednocześnie niskiej cenie. Dlatego można oczekiwać, że badania dotyczące materiałów węglowych będą intensywnie rozwijane przez najbliższe dekady.

1.2.3. Struktura porowata węgli aktywnych

Struktura porowata węgli aktywnych jest kluczowym oprócz chemicznego składu powierzchni parametrem odpowiedzialnym za właściwości sorpcyjne węgli. Na Rys. 1 przedstawiono schematycznie rodzaje porów występujące w węglach aktywnych.



Rys. 1 Model struktury porowatej węgla aktywnych

Rozmiary porów zaczynają się od 0,4 nm i formalnie nie mają górnej granicy wielkości. Rodzaje porów zostały sklasyfikowane przez IUPAC na trzy kategorie. Pory o największych rozmiarach powyżej 50 nm określane są jako makropory, w zakresie 2 do 50 nm występują mezopory, a najmniejsze z nich mikropory mają rozmiary poniżej 2 nm. Ze względu na techniki pomiarowe trudność sprawia oznaczenie porów poniżej 1,2 nm i te pory nazywane są supermikroporami. Pory mogą różnić się kształtem i wyróżniamy pory szczelinowe, stożkowe, cylindryczne oraz o kształcie butelki [45].

1.2.4. Prekursory materiałów węglowych

Światowa produkcja węgla aktywnego w roku 2022 szacowana była na 5,8 miliona ton, a wartość rynku tego materiału na 7,8 mld dolarów. Przewiduje się, że do roku 2030 światowa produkcja wzrośnie do 10,4 mld ton [46]. Jako prekursor materiałów węglowych oraz węgla aktywnego można wykorzystać praktycznie wszelkie substancje organiczne. Powszechnie stosuje się jako prekursor także węgiel brunatny, kamienny oraz antracyt, które powstały z biomasy przed wieloma milionami lat. Bardzo często jako prekursor materiałów węglowych wykorzystywana jest biomasa, ze względu na niską cenę, powszechność występowania, a ostatnio ze względu na niski ślad węglowy. Unikatową cechą biomasy jest wewnętrzna struktura kanałów oraz porów powstałych podczas wzrostu np. roślin czy drzew. Struktura ta w zależności od np. użytego drzewa może istotnie wpływać na wyjątkowe cechy wytworzonego z niej sorbentu. Różnorodność biomasy przekłada się na różnorodność prekursorów stosowanych powszechnie w produkcji węgla aktywnego. Najczęściej wykorzystywane w tym celu jest drewno, bambus, łupiny orzecha kokosowego, pestki owoców (oliwki, brzoskwinie,

wiśnie, śliwki etc.), łuski ryżu, łupiny po ziarnach kawy, odpady z tłoczenia oleju słonecznikowego, odpady z drzewa korkowego i inne [11].

Bardziej egzotyczne przykłady wykorzystania biomasy jako prekursor węgla aktywnych w badaniach naukowych można znaleźć w literaturze przedmiotu. Przykładami mogą być takie prekursory jak huba czy liście paproci [47, 48]. Badania takie mogą budzić w pierwszej chwili sceptycyzm, ale jak już wspomniano wyżej wybór prekursora wpływa na strukturę porowatą węgla, ze względu na zachowanie sieci kanałów wytworzonych w żywym organizmie na podstawie unikatowego kodu genetycznego rośliny. Dlatego opracowanie nowego węgla aktywnego o unikatowych właściwościach z prekursora o niewielkiej podaży może pozwolić następnie na opracowanie tańszego zamiennika o zbliżonej strukturze.

Wadą biomasy oraz węgla kamiennego jako prekursora węgla aktywnych jest zawartość substancji mineralnych. Zazwyczaj pogarszają one pojemność sorpcyjną jako balast. Przy zastosowaniach w badaniach zjawisk elementarnych zachodzących na węglach aktywnych zawartość substancji mineralnych znacząco utrudnia takie badania, ze względu na możliwości oraz trudny do określenia wpływ domieszek mineralnych na badane zjawiska [2].

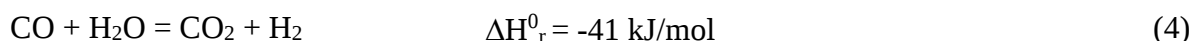
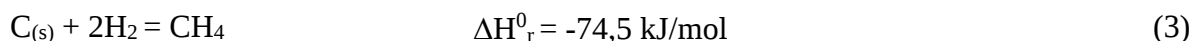
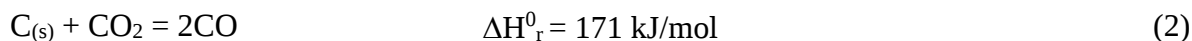
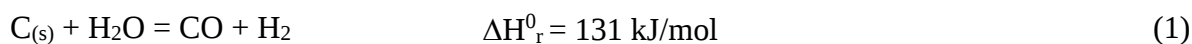
Osobną grupę prekursorów stanowią polimery. Grupa ta umożliwia wytworzenie węgla aktywnych bez zawartości niepożądanych substancji mineralnych. Co więcej możliwe jest precyzyjne domieszkowanie pierwiastkami heteroatomów (tlen, azot, bor, fosfor), które w istotny sposób mogą wpłynąć na właściwości otrzymanych materiałów węglowych. Prekursory polimerowe zostaną obszernie omówione w dalszej części dysertacji.

1.2.4. Proces karbonizacji oraz aktywacji

Proces karbonizacji polega na poddawaniu w atmosferze o niskiej zawartości tlenu lub beztlenowej w celu usunięcia wody oraz lotnych produktów rozkładu. Karbonizację w celu wytworzenia węgla drzewnego prowadzi się w temperaturze od 200 do 1200°C, typowo pomiędzy 600 a 900°C, przy czym im wyższa temperatura karbonizacji tym większa zawartość węgla w końcowym produkcie [49]. W nowoczesnych metodach wykorzystuje się spalanie wytworzonych gazów do utrzymywania wysokiej temperatury procesu. Tak wytworzony materiał (karbonizat) wykazuje stosunkowo niewielkie właściwości sorpcyjne i w celu polepszenia cech użytkowych poddawany jest procesowi dalszemu aktywacji.

Wyróżnia się dwa rodzaje aktywacji: fizyczną oraz chemiczną. Aktywacja fizyczna polega na poddawaniu prekursora węglowego oddziaływaniu pary wodnej i/lub ditlenku węgla

w temperaturze powyżej 700°C. W takich warunkach para wodna i/lub ditlenek węgla dyfundują do struktury porowatej prekursora węglowego i reagują z węglem do produktów gazowych, co skutkuje zwiększeniem porowatości oraz powierzchni właściwej. Podczas aktywacji fizycznej mogą zachodzić poniższe reakcje chemiczne:



Indeks „s” oznacza węgiel w postaci stałej. Reszta reagentów oraz produktów reakcji w warunkach procesu występuje w fazie gazowej. Reakcje aktywacji fizycznej są endotermiczne, co wiąże się z dużym zapotrzebowaniem na energię cieplną do prowadzenia procesu. Aktywacja parą wodną ze względu na mniejsze rozmiary cząsteczki wody w porównaniu do cząsteczki ditlenku węgla umożliwia gazyfikację w mniejszych porach [49]. Reakcja (2) nazywana jest reakcją Boudouarda i ze względu na jej endotermiczność tworzenie tlenku węgla nie występuje w znaczących ilościach poniżej 700°C.

Zaletą aktywacji fizycznej w porównaniu do aktywacji chemicznej jest wytworzenie węgla aktywnego przy użyciu reagentów gazowych. Metody chemiczne wymagają impregnacji kwasami, zasadami lub solami, co utrudnia proces oraz podnosi koszty produkcji.

Aktywacja chemiczna polega na zmieszaniu prekursora albo karbonizatu z aktywatorem chemicznym, a następnie poddaniu mieszaniny obróbce termicznej. W tym celu najczęściej stosowany jest kwas fosforowy(V) (450–600°C), chlorek cynku (400–900°C), węglan potasu (700–1000°C), wodorotlenek sodu (550–850°C), lub wodorotlenek potasu (450–850°C) [50,51,52,53,54,55]. Podczas aktywacji chemicznej mogą wystąpić również reakcje typowe dla aktywacji fizycznej tj. z parą wodną pochodzącą z wilgoci zawartej w impregnowanym materiale oraz ditlenkiem węgla z rozkładu węglanu potasu.

1.2.5. Metody sorpcji gazów za pomocą węgla aktywnych

Pomimo, że sorbenty węglowe są stosowane również do cieczy w ramach niniejszej dysertacji skupiono się na zastosowaniu węgla aktywnych w sorpcji gazów. W przemyśle stosowanych

jest kilka rodzajów sorpcji gazów z fazy gazowej, a następnie ich desorpcji. Metody adsorpcje/desorpcja można podzielić na dwie podkategorie tj. stymulowane zmianą temperatury oraz stymulowane zmianą ciśnienia. Stosowane są też metody mieszane. Poniżej wymieniono szczegółowe podkategorie tych metod.

- ✓ Adsorpcja zmiennotemperaturowa TSA (*ang. temperature swing adsorption*),
- ✓ Adsorpcja zmiennociśnieniowa PSA (*ang. pressure swing adsorption*),
- ✓ Adsorpcja zmiennociśnieniowa z zastosowaniem podciśnienia VSA (*ang. vacuum swing adsorption*),
- ✓ Adsorpcja zmiennociśnieniowa oraz zmiennotemperaturowa PTSA (*ang. pressure temperature swing adsorption*).

Metoda TSA wykorzystuje zmianę temperatury. Adsorpcja jest procesem egzotermicznym więc wg. reguły Le Chateliera-Brauna schłodzenie materiału węglowego będącego w równowadze z fazą gazową spowoduje zwiększenie adsorpcji, a ogrzanie spowoduje desorpcję.

Podobnie wg. tej samej reguły można rozważać metodę PSA i VSA. Zwiększenie ciśnienia parcjalego adsorbowanego gazu spowoduje proces sorpcji i odwrotnie zmniejszenie ciśnienia skutkowało będzie desorpcją gazu. Metoda PSA wykorzystuje cykle zmiany ciśnienia gazu od ciśnienia normalnego do ciśnienia końcowego o większej wartości dla procesu adsorpcji oraz odwrotnie przy regeneracji złoża i odzysku zaadsorbowanego gazu. Metoda VSA wykorzystuje cykle od podciśnienia/próżni do ciśnienia normalnego przy procesie adsorpcji oraz regenerację złoża za pomocą pompy próżniowej.

Przy zastosowaniu metody TSA ogrzewanie złoża można prowadzić na różne sposoby. Jednym z ciekawszych podejść jest wykorzystanie unikatowej pośród sorbentów cechy węgla aktywnych tj. przewodności elektrycznej. Przepuszczając prąd przez złożo można je równomiernie ogrzać unikając gradientów temperatury. Metoda ta w literaturze określana jest jako ESA (*ang. electric swing adsorption*). Możliwe jest też ogrzewanie węgla z zastosowaniem mikrofal, które generują ruch elektronów w materiale prowadząc do jego ogrzania [56, 57].

1.3. Materiały węglowe otrzymywane z polimerów

Szczególną grupą materiałów węglowych są te otrzymywane z syntetycznych polimerów. Zastrzeżenie "syntetyczne" jest istotne z tego powodu, że materiały węglowe otrzymywane z biomasy zawierają naturalne polimery takie jak np. celuloza. Materiały te przeważnie odznaczają się wyższą ceną w porównaniu do tych otrzymywanych np. z węgla kamiennego

lub biomasy. Wyższą cenę jednak często znajduje uzasadnienie ekonomiczne ze względu na specjalne właściwości tych materiałów oraz możliwości jakie daje wyjściowy prekursor polimerowy.

Najczęściej stosowanymi polimerami są poliakrylonitryl (PAN) [58,59,60], wiskoza [61], aramidy np. Nomex oraz Kevlar [62,63,64], Poli(tereftalan etenu) (PET) [65,66], żywice fenolowe [67,68], żywice melaminowe [69], polichlorek winylu (PVC) [70], alkohol poliwinylowy (PVA) [71], polianilina (PANI) [72], celuloza [73,74], alkohol poli(furfurylowy) (PFA) oraz wiele innych.

Jedną z kluczowych zalet materiałów węglowych otrzymywanych z polimerów jest powtarzalność parametrów ich charakteryzujących. Dzieje się tak dlatego, że prekursor może mieć stały skład chemiczny oraz inne parametry go charakteryzujące, co jest normą przy przemysłowej produkcji polimerów. Materiały otrzymywane z innych naturalnych prekursorów takich jak węgiel kamienny oraz biomasa odznaczają się zmiennością składu, co może istotnie wpływać na zmienność parametrów końcowego produktu.

Zastosowanie polimerów jako prekursorów sprawia, że możliwe jest kontrolowane wprowadzanie tzw. heteroatomów takich jak np. tlen i azot w strukturę materiałów węglowych na etapie syntezy polimeru. Jest to o tyle istotne, że produkt końcowy jest homogeniczny pod względem rozproszenia heteroatomów w strukturze materiału węglowego.

Rodzaj struktury polimeru tj. obecność pierścieni aromatycznych, wiązań pojedynczych, podwójnych i potrójnych pomiędzy atomami węgla, obecność heteroatomów w jednostce meru itp. silnie wpływa na końcową strukturę materiału węglowego. Dlatego jest to kolejny parametr, którym można regulować właściwości wytwarzanych materiałów węglowych. Należy zaznaczyć, że nie wszystkie polimery w jednakowym stopniu nadają się do produkcji materiałów węglowych. Polimer nie powinien się topić lub rozkładać do produktów gazowych podczas procesu karbonizacji. Przykładowo polieten ulegnie stopieniu i rozłoży się do produktów gazowych bez wytworzenia karbonizatu. W przypadku wielu polimerów powstaje karbonizat ale wydajność procesu jest niska. Ostatecznie o wyborze prekursora polimerowego decyduje czynnik ekonomiczny tj. iloczyn ceny polimeru oraz wydajności karbonizacji.

Szczególnie istotną zaletą prekursorów polimerowych jest możliwość otrzymywania materiałów węglowych, których czystość zależy wyłącznie od czystości użytego prekursora polimerowego. Ta zaleta jest szczególnie istotna w badaniach naukowych gdzie badany

materiał powinien być jak najlepiej zdefiniowany i wykazywać jak najmniej czynników mogących wpłynąć na badane zjawisko. Dodatkowe zanieczyszczenia obecne w materiałach węglowych otrzymywanych np. z biomasy mogą wpływać na badane zjawiska i czynnik ten bardzo trudno wyeliminować. W tym kontekście materiały węglowe otrzymywane z polimerów mogą zawierać wyłącznie pierwiastki obecne w polimerowym prekursorze. Należy zauważyć, że takie materiały odznaczają się zazwyczaj znacznie wyższą ceną, ale jest ona w pełni uzasadniona i akceptowalna w badaniach naukowych. Innym obszarem gdzie takie ultraczyste i drogie materiały węglowe znajdują zastosowanie są np. baterie litowo-jonowe. Przykładowo użytkownik telefonu komórkowego oczekuje najwyższych możliwych pojemności, szybkości ładowania oraz żywotności baterii i cena kilkudziesięciu gram dobrej jakości materiału węglowego jest nieznacząca przy całkowitej wartości telefonu.

Kolejną unikatową cechą materiałów węglowych wytwarzanych z polimerów jest możliwość formowania kształtów na etapie polimeryzacji, wytwarzania nici/włókien oraz tkania np. materiałów z nici polimerów. Dla wielu polimerów wytworzony karbonizat zachowuje strukturę i kształt nadaną na etapie polimeryzacji. Szczególnie druk 3D wykorzystujący polimery daje możliwość wytwarzania elementów węglowych o dowolnym kształcie.

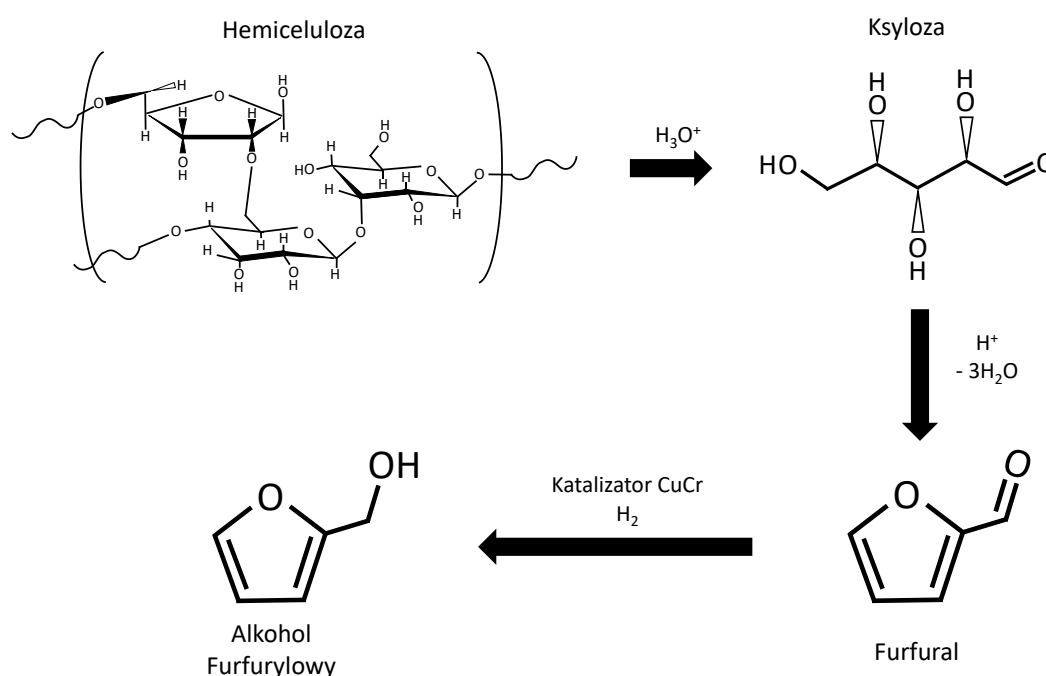
Wielu badaczy badało aktywowane włókna węglowe ang. *Activated carbon fibers* (ACFs). Materiały te wykazują duże wartości parametrów charakteryzujących węgiel aktywne takiej jak powierzchnia właściwa, objętość ultramikroporów o rozmiarach poniżej 1,0 nm, co skutkuje dużymi pojemnościami sorpcyjnymi oraz szybką kinetyką sorpcji zarówno gazów jak i cieczy. Materiały te wytwarzane są zazwyczaj z polimerów, które już zostały ukształtowane w postać włókna [75,76,77].

Powyższe cechy prekursorów polimerowych sprawiają, że w literaturze można znaleźć liczne przykłady badań materiałów węglowych otrzymywanych z różnego rodzaju polimerów.

Badania przedstawione w niniejszej pracy dotyczą węgli aktywnych otrzymanych z dwóch rodzajów polimerów alkohol poli(furfurylowy), włókna aramidowe – (Kevlar) oraz sadzy otrzymanej z pirolizy użytych opon samochodowych, które stanowią odpad polimerowy. Dlatego w dalszej części dysertacji zostaną szczegółowo omówione zagadnienia związane z tymi prekursorami.

1.3.1. Materiały węglowe otrzymywane z alkoholu poli(furfuryłowego)

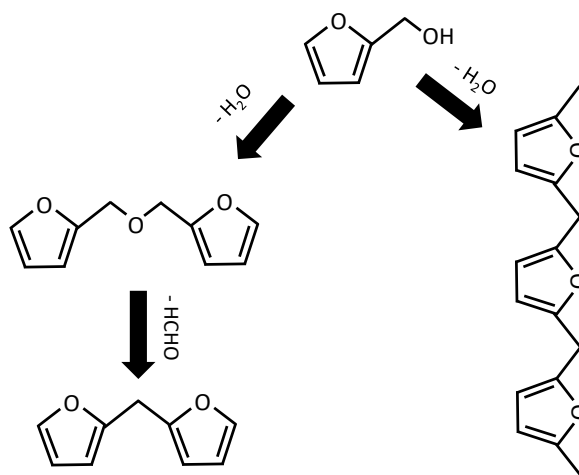
Alkohol furfuryłowy otrzymuje się przemysłowo z biomasy wykorzystując zawartą w niej hemicelulozę. Hemiceluloza jest jednym z głównych składników ściany komórkowej roślin mogącej stanowić 20-30% masy suchej. Hemicelulozę poddaje się hydrolizie w środowisku kwaśnym otrzymując furfural [78]. Około 50% przemysłowej produkcji furfuralu wykorzystywana jest do produkcji alkoholu furfuryłowego [79]. Furfural w wyniku uwodornienia na katalizatorze CuCr przechodzi w alkohol furfuryłowy z wydajnością 98% [78]. Na Rys. 2 przedstawiono uproszczony schemat cyklu reakcji, w którym otrzymywany jest alkohol furfuryłowy.



Rys. 2 Uproszczony cykl reakcji otrzymywania alkoholu furfuryłowego w wyniku hydrolizy hemicelulozy oraz uwodornienia furfuralu [80,81,82]

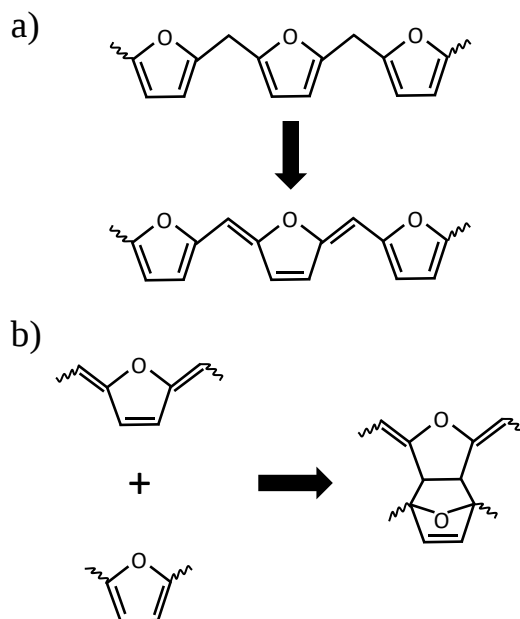
Ze względu na cenę rzadziej stosowanymi katalizatorami są pallad oraz platyna, ale katalizatory te nie wykazują trujących właściwości chromu [83,84].

Alkohol furfuryłowy może ulegać reakcji polikondensacji tworząc alkohol poli(furfuryłowy). Schemat reakcji polikondensacji przedstawiono na Rys. 3.



Rys. 3 Reakcja polikondensacji alkoholu furfurylowego [85,86]

Oprócz łańcuchów polimerowych w trakcie polikondensacji alkoholu furfurylowego może dochodzić do sieciowania pomiędzy łańcuchami polimeru co przedstawiono na Rys. 4.



Rys. 4 Mechanizm sieciowania w polikondensacji alkoholu furfurylowego: a) delokalizacja elektronów w wyniku wytworzenia sprzężonego układu wiązań b) sieciowanie w wyniku cykloaddycji Dielsa-Adlera [87]

W Tab. 1 przedstawiono sposoby aktywacji, powierzchnię właściwą oraz całkowitą objętość porów dla materiałów węglowych otrzymywanych z alkoholu poli(furfurylowego) na podstawie przeglądu literaturowego.

Tab. 1 Czynniki aktywujące, powierzchnia właściwa, objętość całkowita porów oraz zastosowanie materiałów węglowych otrzymywanych z alkoholu poli(furfurylowego) na podstawie literatury

Ref.	Aktywacja	SSA [m ² /g]	V _{total} [cm ³ /g]	Zastosowanie/Sorpcja
[31]	CO ₂	1444	1,27	CO ₂ , C ₂ H ₄
[88]	H ₂ O	1308	0,627	fenol
[89]	1000 ppm O ₂ w He	652	0,296	
[90]	brak		0,506	n-butan, isobutan, CO ₂
[91]	brak	310	0,45	n-butan, CO ₂
[92]	brak	392	0,15 - mikropory	
[93]	brak		0,21	
[94]	brak	558	0,13 mikropory	
[95]	brak	250	0,3	
[96]	KOH	2600	0,93	kondensatory
[97]	O ₂ , CO ₂	150	0,56	
[98]	H ₂ O	1308	0,62	fenol
[99]	H ₂ O	1203	0,54	
[100]	no	2545	1,556	H ₂
[101]	brak	1058	0,21 - mikropory	CO ₂

Na podstawie danych zestawionych w tabeli można stwierdzić, że materiały węglowe otrzymane z alkoholu poli(furfurylowego) bez procesu aktywacji wykazują wysoką objętość mikroporów dochodzącą do 0,5 cm³/g oraz o rozmiarach poniżej 1,0 nm. Takie pory są szczególnie pożądane przy sorpcji gazów złożonych z małych cząsteczek. Bez procesu aktywacji możliwe jest osiągnięcie powierzchni właściwych bliskich 600 m²/g. Aktywacja fizyczna ditlenkiem węgla lub parą wodną prowadzi do wzrostu tych parametrów teksturalnych przy zachowaniu dominującego udziału mikroporów. Możliwe jest zwiększenie powierzchni właściwej do 1400-1500 m²/g oraz objętości porów do 1,4 g/cm³. Największe wartości powierzchni właściwej są uzyskiwane w wyniku aktywacji chemicznej węgla otrzymanych z alkoholu poli(furfurylowego) za pomocą KOH. W ten sposób można otrzymać wartości ok. 2600 m²/g, które są bliskie teoretycznego maksimum. Aktywacja chemiczna prowadzi jednak do zwiększenia rozmiarów mikroporów.

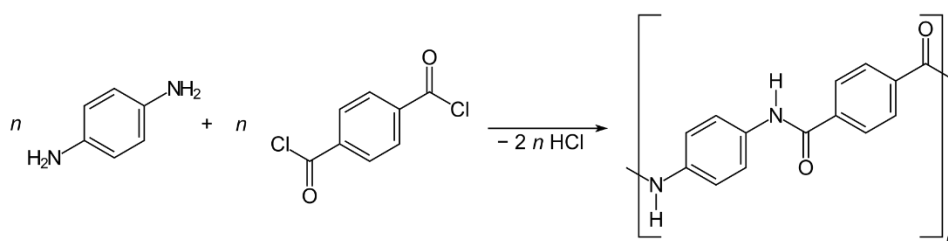
Metoda syntezy węgla aktywnych z alkoholu furfurylowego umożliwia dodawanie związków metali na etapie polimeryzacji. Możliwe jest rozpuszczenie soli danego metalu w

alkoholu furfurylowym, co powoduje, że metal jest rozproszony homogenicznie w matrycy węglowej [89]. Taki sposób stanowi alternatywę w wytwarzaniu katalizatorów opartych o metal na nośniku węgla aktywnego dla np. metody nanoszenia metalu poprzez impregnację [102]. Wprowadzenie metali takich jak złoto, nikiel, miedź oraz pallad w matrycę węglową zwiększa pojemności sorpcyjne wodoru w węglach, co może znaleźć zastosowanie w magazynowaniu wodoru [103]. Cecha ta może być kluczowa w zastosowaniach w samochodach napędzanych wodorem, w których obecnie stosuje się jedynie sprężanie wodoru do bardzo wysokich ciśnień rzędu 700 bar. Materiały węglowe otrzymywane z alkoholu poli(furfurylowego) mogą wykazywać cechy sit molekularnych, co jest związane z możliwością otrzymania wąskiego rozkładu mikroporów np. w zakresie od 0,4-1,0 nm [93]. Umożliwia to rozdział gazów przy wykorzystaniu różnic w rozmiarze cząsteczki [90, 91].

Możliwość kształtowania prekursora węglowego na etapie polimeryzacji z fazy ciekłej umożliwia wytworzenie kulek węglowych o wąskim rozkładzie rozmiarów o średnim rozmiarze 340 nm [92]. Wykorzystując tę zaletę można wytworzyć również membrany węglowe do rozdzielania gazów takich jak H₂, CO₂, O₂, N₂, CH₄ [104].

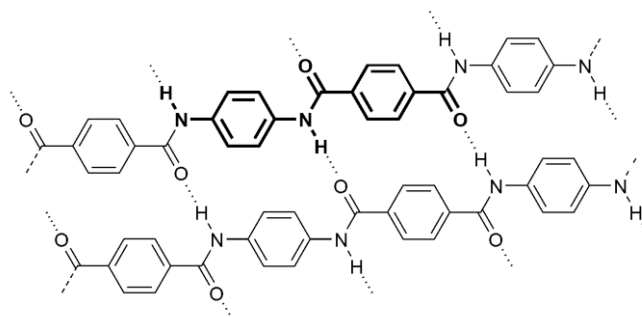
1.3.2. Materiały węglowe otrzymywane z aramidów

Nazwa aramidy pochodzi od ang. **Aromatic amides**. Polimery z grupy aramidów po raz pierwszy otrzymano w laboratorium DuPont. We wczesnych latach 60-tych ubiegłego wieku otrzymano meta-aramid o nazwie handlowej Nomex. W 1965 Stephanie Kwolek, która była naukowcem pochodzenia polskiego, otrzymała para-aramid, który sprzedawany jest pod nazwą handlową Kevlar. Kevlar otrzymuje się w wyniku reakcji polikondensacji amin aromatycznych z chlorkami kwasów dikarboksylowych. Schemat reakcji otrzymywania Kevlaru przedstawiono na Rys. 5.



Rys. 5 Synteza Kevlaru w wyniku reakcji polikondensacji [105]

Forma para-amidu zapewnia liniowość łańcucha polimeru. Kevlar nie rozpuszcza się w rozpuszczalnikach organicznych, natomiast dobrze się rozpuszcza w stężonym kwasie siarkowym(VI). Właściwość tą wykorzystuje się w sposobie produkcji wytrzymałych włókien kevlarowych. Z roztworu Kevlaru w kwasie siarkowym(VI) produkowane są włókna, w których cząsteczki polimeru zachowują się jak faza ciekłokrystaliczna i są ułożone wzdłuż linii włókna. Po usunięciu kwasu siarkowego(VI) równoległe cząsteczki polimeru aramidowego tworzą wiązania wodorowe. Strukturę Kevlaru przedstawiono na Rys. 6.



Rys. 6 Struktura aramidu/Kevlaru [106]

Kevlar charakteryzuje się wysokim stosunkiem wytrzymałości do masy, co czyni go idealnym materiałem do zastosowań wymagających trwałości przy niskiej masie. Materiał ten wykazuje znaczną stabilność termiczną, dzięki czemu może pracować w wysokich temperaturach bez utraty właściwości mechanicznych. Ponadto Kevlar cechuje się wysoką odpornością na zmęczenie przy rozciąganiu, co oznacza, że jest odporny na wielokrotne naprężenia bez osłabienia struktury.

Jego wysoka odporność na ścinanie sprawia, że znajduje zastosowanie w ochronnych elementach, takich jak kamizelki kuloodporne, kaski, żagle, membrany głośników, osłony światłowodów etc. Stosowany jest także jako substytut azbestu. Materiał zachowuje dobrą elastyczność przy zginaniu, co zapewnia komfort użytkowania. Wadą Kevlaru jest słaba odporność na ścieranie, co ogranicza jego zastosowanie w miejscach narażonych na intensywne tarcie [107]. Dodatkowo jest mało odporny na promieniowanie ultrafioletowe, co oznacza, że długotrwała ekspozycja na światło słoneczne może osłabiać jego strukturę [108]. Znajduje również zastosowanie w aplikacjach niskotemperaturowych ze względu na niską przewodność cieplną przy jednocześnie dużej wytrzymałości.

Wytrzymałość na rozciąganie Kevlaru osiąga 1,5 GPa tj. kilkukrotnie większa od stali 0,45 GPa przy kilku krotnie mniejszej gęstości odpowiednio 1,44 g/cm³ oraz 7,87 g/cm³ [109,110,111].

Temperatura rozkładu Kevlaru w powietrzu sięga 450°C, co czyni ten materiał jednym z najbardziej wytrzymałych termicznie materiałów organicznych [112]. Nomex w przeciwieństwie do Kevlaru wykazuje strukturę zygzakowatą, a nie liniową, co skutkuje mniejszą wytrzymałością termiczną. Jego rozkład w powietrzu zaczyna się już od około 320°C [113]. Nie topi się, nie podtrzymuje palenia. Ulega zwęgleniu oraz puchnięciu pod wpływem intensywnego ciepła. Układ wiązań Nomexu czyni go miękkim i wykazującym cechy materiału odpowiedniego na odzież specjalną dla strażaków. Nadaje się również na izolację do uzwojeń oraz kabli elektrycznych. Stosowany jest też w transformatorach [114].

W Tab. 2 przedstawiono sposoby aktywacji, powierzchnię właściwą oraz całkowitą objętość porów dla materiałów węglowych otrzymywanych z aramidów (Kevlar, Nomex).

Tab. 2 Czynniki aktywujący, powierzchnia właściwa, objętość całkowita porów oraz zastosowanie materiałów węglowych otrzymywanych z aramidów

Ref.	Aktywacja	SSA [m ² /g]	V _{total} [cm ³ /g]	Zastosowanie/Sorpcja
[33]	CO ₂	1109	0,49	CO ₂ , CH ₄
[115]	CO ₂	1077	0,5	CO ₂
[116]	CO ₂ , H ₂ O	1188	0,57	
[75]	KOH	2660	1,54	
[75]	CO ₂	1240	0,54	C ₆ H ₆
[117]	CO ₂	986	0,47	
[118]	CO ₂	919	0,27	
[119]	CO ₂ , H ₂ O, H ₃ PO ₄	458	0,24	
[120]	CO ₂		0,79	
[62]	CO ₂	2181	1,17	
[121]	CO ₂	1247	0,54	
[122]	H ₂ O	1029	0,27	
[64]	CO ₂	1545	0,69	
[123]	H ₂ O	1580	0,69	
[124]	H ₃ PO ₄	1134	0,46	
[178]	CO ₂	1611	0,96	CO ₂ , C ₂ H ₄

Najwyższą powierzchnię właściwą rzędu 2660 m²/g oraz całkowitą objętość porów wynoszącą 1,54 cm³/g otrzymano przy aktywacji chemicznej za pomocą KOH, przy czym skutkowało to zniszczeniem struktury włókien oraz znacznie większymi rozmiarami mikroporów, które nadają się do sorpcji większych cząsteczek np. benzenu [75]. Jednak większość doniesień

literaturowych skupia się na badaniach materiałów aktywowanych fizycznie parą wodną i/lub ditlenkiem węgla. Typowe powierzchnie właściwe w takim wypadku plasują się w okolicach 1100 m²/g, a największe osiągnięte wartość tego parametru wynosi 1611 m²/g. Materiały takie wykazują całkowitą objętość porów typowo ok. 0,5 cm³/g, a maksimum wynosi blisko 1,0 cm³/g. W przypadku aktywowania parą wodną oraz ditlenkiem węgla otrzymuje się materiały o wysokim udziale ultramikroporów tj. o średnicy poniżej 1,0 nm [75]. Udział mikroporów może stanowić nawet 94%, a rozkład może być wąski co jest kluczowe dla selektywności adsorpcji małych cząsteczek gazu [33, 117]. Takie cechy tych materiałów sprawiają, że wykazują one znaczne pojemności sorpcyjne i mogą znaleźć zastosowanie w magazynowaniu gazów. Przykładowo węgle aktywne otrzymane z włókien kevlarowych zastosowane jako sorbent w butlach do przechowywania metanu pozwalają zgromadzić tę samą ilość metanu przy ciśnieniu wynoszącym 40 bar, która mieści się w analogicznej butli bez sorbentu pod ciśnieniem 250 bar [33]. Węgłe aktywne otrzymywane z Kevlaru wykazują bardzo dużą pojemność względem ditlenku węgla wynoszącą nawet 6,58 mmol/g w 0°C pod ciśnieniem 1,07 bar [75]. Obecność azotu w strukturze węgla skutkuje zwiększoną sorpcją względem CO₂ co sprawia, że te materiały mogą znaleźć zastosowanie w separacji ditlenku węgla z powietrza co jest kluczowe w technologiach CCS [115]. Wraz ze stopniem aktywacji maleje zawartość azotu z 7,3 do 2,5 % at. [116]. Wraz ze stopniem aktywacji rosną też straty materiału, a najbardziej pożądane parametry takie jak wysoka powierzchnia właściwa oraz objętość mikroporów otrzymywane są przy zgazowaniu od 60 do 84 % wag. materiału [33, 115, 116, 75, 117].

1.3.3. Materiały węglowe otrzymywane z odpadowych opon samochodowych

Użycie odpadowych opon samochodowych jako prekursora polimerowego do produkcji materiałów węglowych wymaga zrozumienia ich bardzo złożonej struktury oraz składu. Złożoność opon samochodowych rosła z czasem i w dalszym ciągu prowadzone są liczne badania zmierzające do poprawienia ich parametrów użytkowych.

Proces rozwoju opon samochodowych przeszedł wiele kluczowych etapów, które miały wpływ na ich dzisiejszą formę. Guma wytwarzana z kauczuku naturalnego jest krucha w niskich temperaturach oraz klejąca w wysokich. Dopiero w 1839 roku Amerykanin Charles Goodyear odkrył proces wulkanizacji kauczuku, co umożliwiło masową produkcję trwałych i elastycznych materiałów gumowych. Proces ten został opatentowany w 1844 roku i stał się fundamentem dla przyszłych innowacji w przemyśle oponiarskim, choć sam Goodyear nigdy nie skorzystał finansowo na swoim wynalazku. W końcu wieku XIX dynamicznie rozwija się

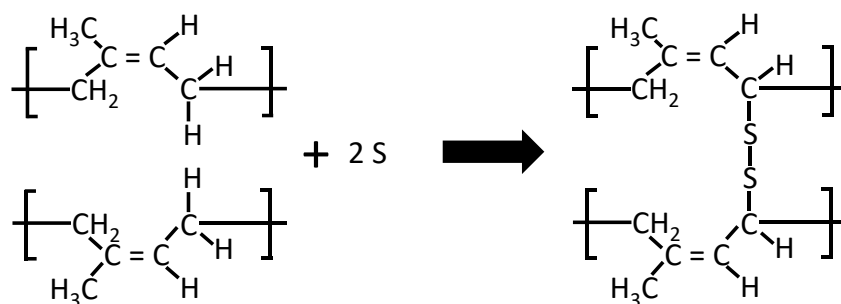
przemysł gumowy. W 1871 powstała w Hanowerze niemiecka fabryka wyrobów z miękkiej gumy Continental, a w 1872 rozpoczęła działalność włoska firma Pirelli stosująca wyroby gumowe. Francuska firma Michelin powstaje w 1889, a później w 1898 w USA założono firmę Goodyear, która nazwą nawiązuje do odkrywcy procesu wulkanizacji. Japońska firma Bridgestone wyprodukowała pierwszą oponę dopiero w 1930. W 1887 roku szkocki wynalazca J.B. Dunlop stworzył pierwszą oponę pneumatyczną z dętką, której konstrukcja była zbliżona do obecnie stosowanych. Kolejną istotną innowacją było wynalezienie przez Edouarda Michelin w 1891 roku opony pneumatycznej rozbieralnej, co ułatwiło jej konserwację i naprawę. Wcześniej stosowano opony klejone. W roku 1903 firma Goodyear opatentowała pierwszą oponę bezdętkową. Zastosowano ją dopiero na masową skalę w roku 1954. W 1910 roku wprowadzenie sadzy jako wypełniacza, poprawiło wytrzymałość i odporność opon, czyniąc je bardziej odpornymi na zużycie i nadając charakterystyczny czarny kolor. Wcześniej guma naturalna była koloru białego zwłaszcza, że producenci dodawali jako wypełniacz biały tlenek cynku w celu zwiększenia wytrzymałości.

W USA w 1941 ze względu na strategiczne znaczenie wyrobów gumowych w działaniach wojennych prezydent Roosevelt ustanowił Rubber Reserve Company, która zrzeszała czterech dużych producentów wyrobów gumowych Goodyear, Goodrich, Firestone and Jersey Standard. Producenci wymienili patenty a Goodrich opracował gumę syntetyczną, która była stosowana w produktach przez wszystkie cztery firmy. Obecnie 70% wyrobów gumowych wytwarza się z gumy syntetycznej opracowanej na potrzeby 2 wojny światowej [125,126,127].

Opony samochodowe są kluczowym elementem wpływającym na bezpieczeństwo, komfort oraz efektywność jazdy. Składają się one z kilku warstw i materiałów, które razem tworzą złożoną strukturę zapewniającą odpowiednie właściwości mechaniczne, takie jak wytrzymałość, przyczepność czy odporność na zużycie. Poniżej omówiono podstawowe składniki opon samochodowych, które mają istotny wpływ na ich charakterystykę.

Pierwszym i najważniejszym komponentem opony jest guma, będąca głównym składnikiem bieżnika. W produkcji opon stosuje się zarówno gumę naturalną, pozyskiwaną z drzewa kauczukowego (*Hevea brasiliensis*), jak i gumę syntetyczną. Kauczuk zawiera głównie izomer cis 1,4 poliizoprenu, a próby syntezy tego materiału jak dotychczas prowadzą do wytworzenia mieszaniny racemicznej składającej się z formy cis oraz trans, która wykazuje gorsze właściwości w porównaniu do materiału pochodzenia naturalnego [128].

Gumę uzyskuje się w wyniku procesu wulkanizacji, podczas której kauczuk jest mieszany z siarką oraz innymi dodatkami jak aktywatory oraz przyspieszacze procesu. Siarkę dodaje się w celu utworzenia mostków siarczkowych pomiędzy łańcuchami polimerowymi gumy. Mieszaninę podgrzewa się zazwyczaj do temperatury pomiędzy 140 a 160°C [129]. Na Rys. 7 przedstawiono schemat reakcji zachodzącej podczas procesu wulkanizacji kauczuku naturalnego.

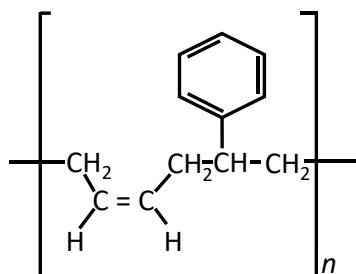


Rys. 7 Wulkanizacja kauczuku naturalnego [130, 131]

W wyniku wulkanizacji dochodzi do łączenia łańcuchów polimerowych poprzez tzw. sieciowanie tj. tworzenie wiązań poprzez atomy siarki.

Proces ten poprawia wytrzymałość i trwałość opony, czyniąc ją bardziej odporną na ścieranie oraz uszkodzenia mechaniczne. Dodatkowo oprócz siarki stosowane są m.in. antyutleniacze, które chronią gumę przed degradacją wynikającą z działania czynników atmosferycznych, takich jak ozon czy promieniowanie UV.

Przykładem substratu do uzyskiwania gumy syntetycznej jest kauczuk butadienowo-styrenowy (SBR). Na Rys. 8 przedstawiono mer łańcucha polimerowego, który różni się od gumy wyprodukowanej z kauczuku naturalnego przede wszystkim obecnością pierścienia aromatycznego przyłączonego do łańcucha alifatycznego charakterystycznego dla polistyrenu.



Rys. 8 Guma syntetyczna uzyskana z kauczuku butadienowo-styrenowego (SBR) [132]

Guma syntetyczna jest z punktu widzenia chemicznego copolimerem zawierającym w przybliżeniu 25% styrenu oraz 75% butadienu [133]. Dlatego jednostki (mery) styrenu oraz butadienu są losowo rozłożone wzdłuż łańcucha polimeru. Łańcuchy polimeru butadienowo-styrenowego są dodatkowo sieciowane w wyniku procesu wulkanizacji.

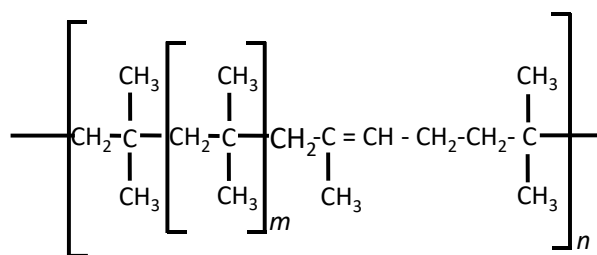
Guma syntetyczna jest szczególnie ważna ze względu na jej lepszą odporność na ścieranie oraz temperaturę, podczas gdy guma naturalna zapewnia lepszą elastyczność i przyczepność w trudnych warunkach. Mieszanka tych dwóch rodzajów gum pozwala uzyskać pożądane właściwości, takie jak odpowiednia trwałość i zachowanie opony w różnych temperaturach, w różnych warunkach pogodowych oraz na różnych nawierzchniach.

Stalowe druty pełnią kluczową rolę w zwiększaniu wytrzymałości strukturalnej opony. Druty te są używane do wzmocnienia osnowy opony, tworząc stalowy kord, który zapobiega rozciąganiu się opony pod wpływem obciążeń dynamicznych, takich jak ciśnienie wewnętrzne oraz siły działające podczas jazdy na oponę. Wzmocniona osnowa z drutów stalowych przyczynia się także do utrzymywania integralności opony w trudnych warunkach, takich jak duże prędkości czy nagłe zmiany kierunku.

Obok stalowego kordu, w konstrukcji opony wykorzystuje się również materiały tekstylne takie jak nylon, poliestry a nawet Kevlar. Włókna te pełnią funkcję wzmocnienia bocznych ścian opony oraz dodatkowo podtrzymują warstwy gumowe. Zastosowanie takich materiałów pozwala oponie na zachowanie odpowiedniej elastyczności i odporności mechanicznej, co jest szczególnie ważne w przypadku narażenia na uderzenia czy przeciążenia podczas jazdy po nierównej nawierzchni.

Ważnym dodatkiem do mieszanki gumowej jest sadza, która nie tylko nadaje oponie czarny kolor, ale również pełni rolę wzmacniającą. Sadza poprawia wytrzymałość opony, szczególnie w zakresie odporności na ścieranie, co bezpośrednio wpływa na jej żywotność. Ponadto, dodatek sadzy pozwala zwiększyć odporność termiczną, co jest istotne w warunkach wysokich temperatur powstających na przykład podczas długiej jazdy z dużą prędkością.

Jednym z kluczowych składników, odpowiadających za utrzymanie szczelności opony, jest kauczuk butylowy. Jednostkę meru kauczuku butylowego przedstawiono na Rys. 9.



Rys. 9 Guma syntetyczna uzyskana z kauczuku butylowego. Oznaczenia „n” oraz „m” dotyczą ilości jednostek meru w łańcuchu polimeru [132]

Kauczuk butylowy tworzy wewnętrzną warstwę opony, tzw. kapę/wkładkę butylową, której zadaniem jest minimalizacja strat powietrza z wnętrza opony oraz ochrona elementów wewnętrznych przed wnikaniem tlenu, ozonu oraz wody. Pełni ona w oponie funkcję dętki i jest odporna na działanie kwasów, zasad oraz utleniaczy. Wkładka ta nie tylko zapewnia odpowiednie ciśnienie wewnętrzne, ale również poprawia efektywność paliwową, ponieważ właściwe ciśnienie w oponach jest niezbędne dla minimalizowania oporów toczenia.

Ostatnią grupą materiałów stosowanych w oponach są żywice i oleje, które poprawiają właściwości elastyczne gumy oraz przyczepność opony do nawierzchni. Żywice wpływają na lepsze dopasowanie się opony do różnych warunków drogowych, a oleje zapewniają właściwą miękkość materiału, co jest istotne szczególnie w kontekście przyczepności na mokrej nawierzchni. Oleje zmniejszają również ryzyko utraty przyczepności opony. W zwiększonej ilości stosuje się je w oponach zimowych aby uniknąć nadmiernej twardości gumy w niskich temperaturach.

Podsumowując, opony samochodowe to zaawansowane produkty inżynierii materiałowej, składające się z gumy naturalnej i syntetycznej, stalowych drutów, materiałów tekstylnych oraz szeregu dodatków chemicznych, takich jak sadza, kauczuk butylowy czy siarka. Wszystkie te składniki współpracują, aby zapewnić odpowiednie właściwości użytkowe opon, takie jak wytrzymałość, elastyczność, odporność na ścieranie oraz stabilność w trudnych warunkach eksploatacyjnych.

Złożona konstrukcja opon samochodowych oraz poważne różnice w użytych polimerach sprawiają, że materiały węglowe otrzymywane z tego rodzaju prekursora nie są dobrze zdefiniowane. W zależności od partii opon charakterystyka otrzymanych materiałów węglowych będzie ulegać zmianom, co stanowi przeszkodę w bardziej zaawansowanych aplikacjach. Niemniej jednak biorąc pod uwagę coraz powszechniejszą praktykę opłat związanych z ochroną środowiska oraz praktycznie bezkosztowe możliwości uzyskania prekursora w dużych ilościach poszukuje się sposobów ulepszenia parametrów materiałów

węglowych otrzymywanych ze zużytych opon samochodowych oraz nowych zastosowań takich materiałów. W literaturze istnieje pojęcie z języka angielskiego *value-added products* tj. produktów o dodanej wartości. Materiały węglowe uzyskane z opon samochodowych po ich ulepszeniu mogą znaleźć liczne zastosowania np. jako tanie sorbenty gazów. W zastosowaniach tych kluczowym parametrem jest niska cena materiału uzasadniająca jego stosunkowo niskie parametry sorpcyjne.

Ze względu na powszechne zastosowanie pojazdów zmechanizowanych poruszających się na gumowych oponach generowane są zużyte opony odpadowe, które często są składowane na wysypiskach bez procesu recyklingu. W 2017 wyprodukowano ok 100 mln pojazdów, co przekłada się na ok. 400 mln sztuk opon rocznie [134]. Inne źródło podaje podaż opon na 1,5 mld sztuk w 2014 roku [167]. Według innych szacunków w latach 2023-2027 na rynek trafi 2,7 miliarda opon, co odpowiada produkcji ok. 540 mln sztuk opon rocznie [135]. Znaczna ilość zużytych opon nie jest poddawana recyklingowi w wyniku czego ok. 5 milionów ton rocznie zużytych opon trafia na wysypiska. [136]. W 2005 szacunkowa masa zużytych opon rocznie w Ameryce Południowej, Europie oraz Japonii wynosiła 5,5 do 6,0 mln ton tj. 6 kg zużytej opony na mieszkańca na rok [137]. W krajach rozwijających się, ze względu na brak technologii recyklingu kilka milionów ton opon jest spalane skutkując emisją ditlenku siarki(IV) oraz innych zanieczyszczeń do atmosfery [138]. Szacuje się, że do 2030 liczba zużytych opon na składowiskach zwiększy się do 50 miliardów sztuk [139].

Materiały węglowe uzyskane z pirolizy opon coraz częściej znajdują zastosowanie przede wszystkim jako sorbenty w oczyszczaniu wody i usuwaniu metali ciężkich [140,141]. Rzadziej poszukuje się zastosowań do bardziej wymagających aplikacji takich jak baterie litowo-jonowe [142,143], baterie sodowo-jonowe [144], superkondensatory [145] kropki kwantowe [146,147] czy materiały do przechowywania wodoru [148].

W Tab. 3 przedstawiono wartości powierzchni właściwej, całkowitej objętości porów oraz sposób aktywacji materiałów węglowych otrzymywanych z pirolizy odpadowych opon samochodowych na podstawie przeglądu literaturowego.

Na podstawie zestawienia można stwierdzić, że wartość powierzchni właściwej bez aktywacji fizycznej lub chemicznej mieści się w zakresie ok. 50-100 m²/g. Stosując aktywację fizyczną za pomocą CO₂ można zwiększyć tę wartość do 1000 m²/g. Istnieją doniesienia, że traktowanie kwasem siarkowym(VI) zwiększa powierzchnię do 1067 m²/g, niemniej jednak należy tę wartość traktować sceptycznie ponieważ H₂SO₄ jest rzadko stosowany jako czynnik

aktywujący, a deklarowana przez autorów wartość jest najwyższą spotkaną w literaturze przedmiotu. Typowo po aktywacji chemicznej lub/i fizycznej można osiągnąć wartości powierzchni właściwej od ok. 500 do 900 m²/g. Wartość ta jest stosunkowo niska w porównaniu do największych wartości otrzymywanych dla węgla aktywnych tj. ok. 2600 m²/g. Niska powierzchnia właściwa dla materiałów węglowych po aktywacji produkowanych z pirolizy opon może wynikać z trudności aktywacji fizycznej lub chemicznej sadzy oraz ze znacznej zawartości substancji mineralnych stanowiących balast. Niewiele jest doniesień o objętości porów wytworzonych węgla aktywnych. Objętości te mieszczą się w przedziale od 0,11 dla sadzy nieaktywowanej do 0,91 cm³/g dla sadzy aktywowanej fizycznie parą wodną.

Tab. 3 Czynniki aktywujący, powierzchnia właściwa, objętość całkowita porów oraz zastosowanie materiałów węglowych otrzymywanych z pirolizy opon samochodowych na podstawie literatury

Ref.	Aktywacja	SSA [m ² /g]	V _{total} [cm ³ /g]	Zastosowanie/Sorpcja
[142]	KOH, HCl, HF	870		Bat. Lit-jon.
[149]	KOH; CO ₂	720		
[150]	H ₂ O	760		
[151]	KOH	582		SO ₂
[152]	H ₂ O	500		
[153]	H ₂ O	82	0,4	
[154]	H ₂ SO ₄	1067		
[155]	H ₃ PO ₄ , H ₂ O ₂	48		Cd(II), Pb(II)
[156]	KOH	470		
[157]	KOH			
[158]	KOH, K ₂ CO ₃ , NaOH, Na ₂ CO ₃	621		NO _x
[40]	CO ₂	1000		Cr(III), Pb(II), Cu(II), fenol
[41]	KOH	358		Cr(III), Pb(II), Cd(II)
[159]	brak	82		
[160]	H ₂ O	732	0,91	
[161]	brak	118		
[162]	HCl	76		
[163]	brak	88	0,69	
[164]	brak	138	0,11	
[165]	H ₂ O, CO ₂	640		

W przypadku opon samochodowych ze względu na dużą ilość substancji mineralnych wynoszącą typowo 12-15% wag. w karbonizacie (po procesie aktywacji może wzrastać powyżej 30% wag.) stosowane jest traktowanie kwasami, zasadami oraz wodą (np. HF, HCl, NaOH, KOH, HNO₃ etc.) mające na celu usunięcie minerałów jako balastu [166,142, 149, 159]. W efekcie wzrasta wielkość powierzchni w przeliczeniu na gram materiału, ale czynniki te

niekoniecznie rozwijają strukturę porowatą węgla. Najlepsze efekty w usuwaniu minerałów z węgla aktywnych daje traktowanie wodą królewską oraz NaOH co skutkuje znaczącym polepszeniem właściwości sorpcyjnych. Substancje mineralne stosowane jako wypełniacze to zazwyczaj związki Zn, Ca, Si [167, 149]. Zawartość siarki w sadzy z pirolizy opon może wynosić od 1,9 do 2,7 % wag [165]. Stosowanie pary wodnej jako czynnika aktywującego w 900°C prowadzi do zmniejszenia zawartości siarki w węglu aktywnym otrzymywanym z sadzy z opon [152].

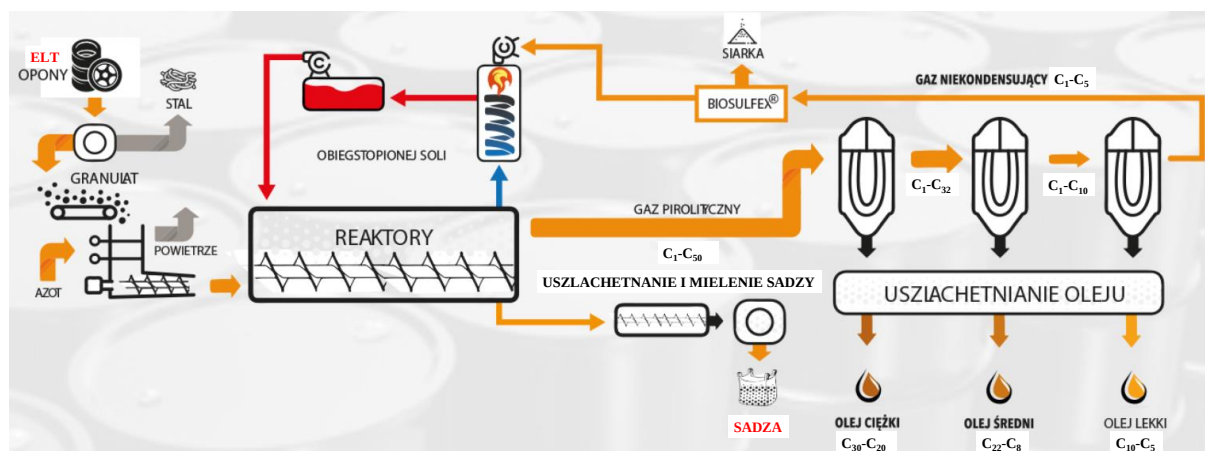
W wyniku pirolizy zużytych opon samochodowych można uzyskać od 22 do 49 % wag. sadzy (typowo 38-40 % wag.). Tak duży uzysk sadzy wynika z zawartości sadzy w kompozycie gumowym stosowanym do produkcji opon oraz sadzy powstałej w wyniku pirolizy polimerów obecnych w gumie. Niektóre doniesienia literaturowe wskazują, że węgle aktywne otrzymywane w wyniku pirolizy opon mogą być tańsze w porównaniu do odpowiedników otrzymywanych z węgla kamiennego [150].

Sadza otrzymywana z pirolizy opon składa się z nanosfer węglowych o średnicach od 10 do 100 nm. Mniejsze cząstki o średnicach 10-50 nm tworzą trwale aglomeraty o rozmiarach od 50 do kilkuset nanometrów [161,162, 168].

Recykling zużytych opon samochodowych

Sadzę popirolityczną otrzymywaną jako produkt komercyjny firmy Contec Sp. z o.o. w Szczecinie użyto jako karbonizat do badań wykonanych w ramach niniejszej dysertacji.

Na Rys. 10 przedstawiono schemat procesu pirolizy zużytych opon samochodowych stosowanego przez firmę Contec Sp. z o.o. w Szczecinie.



Rys. 10 Schemat procesu recyklingu zużytych opon samochodowych stosowany przez firmę Contec Sp. z o.o. na podstawie [169]

W procesie zużyte opony są rozdrabniane, a powstały granulat jest oddzielany od złomu stalowego. Granulat trafia do reaktora, w którym w wyniku procesu pirolizy powstaje gaz pirolityczny oraz karbonizat. Reaktor jest ogrzewany mieszaniną stopionych soli, która krąży w obiegu zamkniętym. Z gazu pirolitycznego wydzielane są trzy frakcje oleju, a części lotne po oczyszczeniu są spalane. Powstała energia cieplna wykorzystywana jest do ogrzewania stopionej soli.

Sadza po zmieleniu i granulowaniu stanowi gotowy produkt wykorzystywany głównie do produkcji opon. Znajduje również zastosowanie jako napełniacz tworzyw sztucznych, w produkcji farb, tuszy, włókien oraz gumy.

Firma Contec sp. z o.o. przerabia 12 000 ton opon rocznie. Sadza stanowi 33% wag. produktów pirolizy opon. W procesie odzyskuje się do ponownego wykorzystania 85% wag. materiału ze zużytych opon. [169].

2. Uzasadnienie tematyki podjętych badań przedstawionych w dysertacji na podstawie przeglądu literatury

Na podstawie przeglądu literatury w niniejszej dysertacji zdecydowano się na zbadanie właściwości sorpcyjnych materiałów węglowych oraz węgla aktywnych względem wybranych gazów. Jako prekursory polimerowe materiałów węglowych wybrano alkohol poli(furfurylowy), maty wykonane z włókien aramidowych typu Kevlar oraz gumę ze zużytych opon samochodowych. Wszystkie trzy typy materiałów węglowych użytych w badaniach łączy to, że wywodzą się z syntetycznych polimerów.

Decyzja wybrania alkoholu poli(furfurylowego) na prekursor badanych materiałów węglowych wynikała z doświadczenia grupy badawczej, z którą współpracowałem pod nadzorem mojego promotora. Materiał ten jest badany od dłuższego czasu w ramach współpracy tej grupy z firmą z Silicon Valley FARADPOWER, gdzie badane jest zastosowanie alkoholu poli(furfurylowego) jako materiału węglowego w produkcji baterii litowo-jonowych, sodowo-jonowych, litowo-siarkowych oraz superkondensatorach [170, 31]. Materiał ten jest stosunkowo tani jak na czysty polimer. Wytwarzany jest z biomasy np. słomy, więc jest to materiał odnawialny wykazujący zalety niezbędne w aspekcie dążenia do zrównoważonego rozwoju. Jego czystość oraz pełna kontrola na proces polimeryzacji zapewnia powtarzalność uzyskiwanych cech końcowego produktu. Te zalety sprawiają, że w badaniach naukowych opartych o ultraczyste materiały węglowe możliwa jest jednoznaczna interpretacja badanych zjawisk fizyczno-chemicznych, w porównaniu do materiałów zawierających dodatkowe

zanieczyszczenia tak jak jest w przypadku węgli otrzymywanych z węgla kamiennego oraz z biomasy gdzie taka interpretacja często jest problematyczna.

Maty aramidowe typu Kevlar zostały wybrane jako drugi prekursor materiałów węglowych z powodu wysokiej czystości dostępnych komercyjnie polimerów w postaci włókien oraz mat. Zachowanie struktury włókien oraz mat po karbonizacji jest dodatkową interesującą cechą, która jest kluczowa przy zastosowaniach w sorpcji gazów ze względu na redukcję oporów przepływu w porównaniu do materiałów w postaci ziaren czy pyłu. Najważniejszą cechą tego materiału jest to, że wg. doniesień literaturowych przy aktywacji fizycznej ditlenkiem węgla lub parą wodną wykazuje on bardzo wysoki udział mikroporów o rozmiarach poniżej 1,0 nm o wąskim rozkładzie rozmiarów. Tego typu pory są kluczowe dla sorpcji gazów o małych rozmiarach takich jak dwutlenek węgla oraz eten. Kolejną ciekawą przesłanką przemawiającą za wyborem tego polimeru jest zawartość azotu w łańcuchach polimerowych, co umożliwia otrzymywanie materiałów węglowych z zawartością azotu jako heteroatomu. Wg. doniesień literaturowych azot obecny w węglach aktywnych może wpływać na właściwości sorpcyjne materiałów zmniejszając lub zwiększając pojemności sorpcyjne w zależności od budowy adsorbowanej cząsteczki gazu. Szczególnie często spotyka się doniesienia literaturowe o możliwości zwiększenia pojemności sorpcyjnej węgla aktywnych zawierających azot w strukturze względem ditlenku węgla. Można również oczekiwać, że cecha ta może być kluczowa w otrzymaniu materiałów sorpcyjnych o wysokiej selektywności do rozdzielania etenu od ditlenku węgla.

Trzecim typem badanych materiałów węglowych była sadza otrzymywana w wyniku pirolizy opon. Zdecydowano się na pozyskanie sadzy komercyjnej wytwarzanej przez firmę Contec Sp. z o.o. zlokalizowaną w Szczecinie oraz na zbadanie możliwości ulepszenia tego materiału do zastosowań sorpcyjnych. Motywacją podjęcia takich badań wynikała z aspektów środowiskowych wymaganych w Unii Europejskiej zmierzających do zrównoważonego rozwoju i recyklingu odpadowych opon samochodowych. Dodatkową motywacją była możliwość wsparcia lokalnego podmiotu gospodarczego w przypadku uzyskania wyników, które mogą skutkować nowymi i atrakcyjnymi cenowo produktami tej firmy. Dotychczas opony samochodowe były składowane na hałdach i wysypiskach, ale przegląd literatury dotycząca materiałów węglowych otrzymanych w wyniku zużytych opon samochodowych wyraźnie wskazuje, że poszukiwane są nowe obszary gdzie można zastosować ten materiał, lub produkty z niego wytworzone. Materiał ten wykazywał najniższą czystość ze względu na dodatki mineralne w polimerach stosowanych w produkcji opon samochodowych. Jednakże

podstawową zaletą tego materiału jest najniższa cena, która może uzasadniać wybór węgla aktywnych otrzymywanych z sadzy z pirolizy opon samochodowych pomimo niższych parametrów sorpcyjnych. Dodatkowo złożoność składu chemicznego materiałów węglowych otrzymywanych w wyniku pirolizy opon samochodowych powoduje, że strategie podniesienia wartości użytkowych tego materiałów mogą być wielorakie tj. od aktywacji fizycznej i chemicznej po usuwanie substancji mineralnych poprzez traktowanie kwasami oraz zasadami. Złożoność ta zwiększa szansę odkrycia nowych zjawisk oraz metodologii nieznanych dotychczas w literaturze przedmiotu.

Wybór badanych gazów do badania pojemności sorpcyjnych otrzymanych materiałów węglowych był motywowany w przypadku ditlenku węgla przede wszystkim zastosowaniem w technologii CCS tj. aspektami środowiskowymi promowanymi przez Unię Europejską związaną z wpływem antropogenicznego ditlenku węgla na ocieplenie klimatu. Obecnie w Unii Europejskiej emisja ditlenku węgla do atmosfery wiąże się z opłatami, co powoduje poszukiwanie sposobów redukcji tej emisji. Jednym ze sposobów jest wychwyt ditlenku węgla np. z gazów spalinowych i jego składowanie lub przerób na użyteczne substancje chemiczne. W tym celu niezbędne są tanie i wydajne sorbenty węglowe o wysokiej selektywności oraz pojemności.

Z kolei wybór etenu motywowany był potrzebą wydzielania tego gazu z mieszaniny gazów. Sorbenty węglowe to umożliwiające mogą znaleźć zastosowanie w transporcie oraz przechowywaniu owoców, gdzie eten jest hormonem roślinnym przyspieszającym dojrzewanie. Eten wydzielany jest przez same owoce, więc jego skuteczne usuwanie przy transporcie oraz przechowywaniu pozwala na wydłużenie czasu przydatności żywności do spożycia. Aspekt ten ma także znaczenie w zastosowaniach spotykanych w literaturze pod terminem *horticulture*. Zastosowanie to obejmuje produkcję warzyw i owoców w mikroskali np. na własne potrzeby przy kontrolowaniu m.in. składu atmosfery w szklarni pod względem np. stężenia ditlenku węgla i/lub etenu [31]. W końcu sorbenty wykazujące duże różnice w sorpcji ditlenku węgla oraz etenu tj. wykazujące dużą selektywność mogą znaleźć zastosowania w przemyśle gdzie istnieje często potrzeba rozdzielenia tych gazów. Przykładowo ostatnie doniesienia z periodyku Nature wskazują na możliwość fotokatalitycznej konwersji ditlenku węgla do etenu ze sprawnością na poziomie 61%. Standardowe komercyjne ogniwa fotowoltaiczne oparte o krzem wykazują sprawność na poziomie około 20%. Laboratoryjne ogniwa tandemowe (multi-junction) dochodzą do sprawności 47% konwersji energii słonecznej na prąd elektryczny. Zatem możliwość konwersji ditlenku węgla do etenu nie tylko wykazuje większą sprawność, ale umożliwia wykorzystanie ditlenku węgla np. uzyskiwanego w

technologii CCS i magazynowanie energii w postaci węglowodorów. Szczególnie magazynowanie energii otrzymywanej z energii słonecznej jest obecnie dużym wyzwaniem [171]. Należy także zaznaczyć, że o ile badania dotyczące sorbentu ditlenku węgla są liczne, to w przypadku etenu jest ich niewiele, a dla mieszanin CO_2 – eten praktycznie ich nie ma w literaturze przedmiotu zwłaszcza badań selektywności adsorbentów względem mieszaniny gazów $\text{CO}_2/\text{C}_2\text{H}_4$.

Ostatnim gazem do testowania otrzymanych materiałów węglowych był n-butan. Motywacją wyboru tego gazu był problem emisji węglowodorów w wyniku tzw. zjawiska oddychania zbiorników. Cykle zmiany dobowej temperatury wywołują rozszerzenie oraz kurczenie fazy gazowej wewnątrz zbiorników z paliwem, co skutkuje stratami paliwa. Zastosowanie adsorbenta węglowego dostosowanego do wychwytu paliwa znacząco ogranicza straty i emisję do środowiska węglowodorów ponieważ w cyklu rozszerzania się gazu węglowodory są zatrzymywane na sorbencie, natomiast w przypadku kurczenia się gazu i zasysania powietrza do wnętrza zbiornika zaadsorbowane na węglu aktywnym węglowodory desorbują i trafiają z powrotem do zbiornika paliwa. Wg. doniesień literaturowych n-butan jest gazem modelowym w tego typu badaniach symulującym pary paliw ciekłych, które mają zróżnicowany oraz złożony skład chemiczny.

W przypadku węgla aktywnego otrzymanego z alkoholu poli(furfurylowego) podjęto próbę zastosowania go jako nośnik katalizatora żelazowego wytworzonego z odpadowego $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, który jest produktem ubocznym przy produkcji bieli tytanowej przez lokalny podmiot gospodarczy wchodzący w skład Grupa Azoty Police S.A.. Zastosowaniem tego katalizatora była kataliza pirolizy metanu do wodoru oraz węgla. Motywacją podjęcia tego typu badań jest możliwość dalszego korzystania z tanich kopalnych surowców energetycznych jak gaz ziemny, bez emisji ditlenku węgla do atmosfery. Polityka energetyczna Unii Europejskiej planuje przejście na dystrybucję energii m.in. opartej na wodorze wytworzonymu ze źródeł odnawialnych takich jak energia słoneczna oraz energia wiatru. Produkcja wodoru z tych źródeł wrażliwa jest na zmiany dobowe oraz sezonowe, dlatego konieczne jest poszukiwanie komplementarnych źródeł wodoru gwarantujących stabilne zaspakajanie potrzeb rynku przy jednoczesnym braku śladu węglowego. Dodatkową motywacją była możliwość wytwarzania czystych materiałów węglowych z metanu, który jako węglowodór wykazuje wiele cech wspólnych z polimerami będącymi obiektem badań w niniejszej pracy. Węgłe aktywne wytworzone z alkoholu poli(furfurylowego) szczególnie nadają się do badań podstawowych procesu katalitycznej pirolizy metanu, ze względu na swą czystość.

3. Cele pracy

Z przeglądu literatury wynikają następujące wnioski:

Badania dotyczące rozwoju węgla aktywnych są bardzo liczne, ale przy doprecyzowaniu obszaru badawczego okazuje się często, że niewystarczające. Przykładowo autorzy badają właściwości wielu węgla aktywnych otrzymywanych z polimerów, ale już w ich charakterystyce dotyczącej pojemności sorpcyjnych poszczególnych gazów występują poważne luki. Im bardziej egzotyczny gaz tym mniej liczna literatura przedmiotu, lub nawet jej brak. Co więcej brak ustandaryzowanej procedury badawczej utrudnia porównywanie wyników pojemności sorpcyjnych, ponieważ parametr ten jest wyznaczany przy różnych temperaturach oraz ciśnieniach adsorpcji wybieranych arbitralnie przez badaczy.

Dlatego porównanie kilku polimerów przy określeniu pojemności kilku gazów przy wykorzystaniu tej samej aparatury badawczej oraz metod charakterystyki jest rzadko spotykanym podejściem i wypełnia luki w obszarze przedmiotu.

Na podstawie przeglądu literaturowego sformułowano następujące cele badawcze:

- ✓ opracowanie metod wytwarzania materiałów węglowych oraz węgla aktywnych o wysokiej objętości mikroporów o rozmiarach poniżej 1,0 nm oraz zawierających azot w strukturze węgla z komercyjnych włókien aramidowych (Kevlar),
- ✓ opracowanie metody wytwarzania materiałów węglowych oraz węgla aktywnych wysokiej czystości oraz pojemności sorpcyjnej względem ditlenku węgla oraz etenu,
- ✓ opracowanie metody aktywacji materiałów węglowych otrzymywanych w wyniku pirolizy zużytych opon samochodowych w celu polepszenia ich właściwości sorpcyjnych względem ditlenku węgla, etenu oraz n-butanu w szczególności pod względem potencjalnego zastosowania w celu zmniejszenia strat paliwa w wyniku oddychania zbiorników. Jako cel postanowiono opracowanie węgla aktywnych do dużych przemysłowych zbiorników do których można zastosować najtańsze materiały,
- ✓ określenie parametrów charakteryzujących otrzymane materiały węglowe odpowiedzialnych za wysoką sorpcję względem ditlenku węgla oraz etenu,
- ✓ opracowanie atrakcyjnych ekonomicznie katalizatorów pirolizy metanu do wodoru bez śladu węglowego opartych o żelazo na nośniku węgla aktywnego otrzymywanego z polimeru,

- ✓ określenie wpływu heteroatomów takich jak tlen oraz azot na pojemności sorpcyjne oraz selektywność poprzez porównanie materiałów węglowych otrzymywanych z polimerów aramidowych zawierających azot oraz alkoholu poli(furfurylowego), który azotu nie zawiera,
- ✓ oszacowanie możliwych limitów pojemności sorpcyjnej materiałów węglowych względem ditlenku węgla,
- ✓ zastosowanie jako nośnika węgla aktywnego wytworzonego z alkoholu poli(furfurylowego) dla katalizatora żelazowego otrzymywanego z odpadowego $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ do pilotażowych badań nad możliwością otrzymywania wodoru bez śladu węglowego w wyniku pirolizy metanu do wodoru oraz węgla.

Część Doświadczalna

1. Metody badawcze

Ze względu na różnorodność materiałów węglowych stosuje się szereg metod umożliwiających parametryzację ich głównych właściwości. Scharakteryzowanie materiału jest zazwyczaj trudne ponieważ rzeczywiste materiały są niehomogeniczne, wykazują zmienność składu i struktury w zależności od partii prekursora, z którego są produkowane. Węgłe aktywne stosowane komercyjnie oprócz pierwiastkowego węgla zawierają zazwyczaj również substancje mineralne. Substancje mineralne pochodzą z zanieczyszczeń prekursora tj. zazwyczaj biomasy lub węgla kamiennego.

Średni skład pierwiastkowy można scharakteryzować za pomocą popularnych metod spektroskopowych takich jak fluorescencja rentgenowska (XRF) lub mikroanaliza rentgenowska z dyspersją energii (EDS) z dokładnością do promila wagowego substancji mineralnych. Niższe stężenia pierwiastków mogą być oznaczane za pomocą atomowej spektroskopii emisyjnej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-OES). W niniejszych badaniach zastosowano oznaczanie średniego składu pierwiastkowego za pomocą mikroanalizy rentgenowskiej EDS.

Węgłe aktywne zazwyczaj nie są homogeniczne i lokalny skład powierzchniowy może istotnie różnić się od średniego składu powierzchniowego. Skład powierzchniowy istotnie wpływa na właściwości sorpcyjne węgla aktywnych. Dlatego istotne jest oznaczenie powierzchniowego składu powierzchniowego. Najbardziej popularną metodą umożliwiającą określenie średniego składu powierzchniowego do głębokości ok 1,0 nm jest spektroskopia fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim (XPS/ESCA). W niniejszych badaniach zastosowano metodę XPS. Metoda ta oprócz oznaczenia powierzchniowego składu powierzchniowego umożliwia również określenie otoczenia chemicznego badanych pierwiastków a przez to np. tzw. grup funkcyjnych na powierzchni materiałów węglowych. Tym sposobem analizowano ilościowo oraz jakościowo obecność grup węgiel-tlen oraz węgiel-azot w materiałach węglowych.

Substancje mineralne w postaci krystalicznej mogą być charakteryzowane za pomocą dyfrakcji promieni rentgenowskich (XRD). Dzięki temu można dokonać analizy fazowej zarówno charakteryzowanego materiału węglowego jak i pozostałości po spaleniu tj. popiołu. Tego typu badania zostały wykonane w niniejszych badaniach.

Oprócz składu pierwiastkowego w charakterystyce materiałów węglowych istotne znaczenie mają metody umożliwiające wyznaczenie parametrów teksturalnych.

Najpopularniejszymi metodami stosowanymi do tego celu są metody wolumetryczne. Metody te umożliwiają wyznaczenie objętości porów, rozkładu wielkości porów oraz powierzchni właściwej. W literaturze sposób wyznaczenia powierzchni właściwej metodami wolumetrycznymi często opatrzony jest akronimem BET od nazwisk twórców metody Brunauer, Emmett, Teller. W niniejszych badaniach zastosowano sorpcję azotu w 77 K oraz dwutlenku węgla w 273 K. Zakres oznaczalności porów dla sorpcji ditlenku węgla w 273 K wynosi od 0,3 do 1,5 nm. Natomiast dla sorpcji azotu w 77 K zakres ten wynosi od 1,0 do 50 nm.

Wielkości tzw. stosów węglowych o rozmiarach rzędu nanometrów wykazujących uporządkowaną strukturę krystaliczną określono metodami dyfrakcji rentgenowskiej. Na podstawie tego parametru można monitorować zmiany zachodzące podczas procesu aktywacji węgla.

Strukturę węgla można obrazować za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). W niniejszej pracy metodę tę wykorzystano do obrazowania zmian zachodzących w węglach podczas aktywacji. Stosowano również spektroskopię fotonów z dyspersją energii wzbudzanych wiązką elektronową mikroskopu (EDS), która umożliwia tzw. mikroanalizę rentgenowską tj. określenie składu pierwiastkowego z obszaru o średnicy ok. 1000 nm.

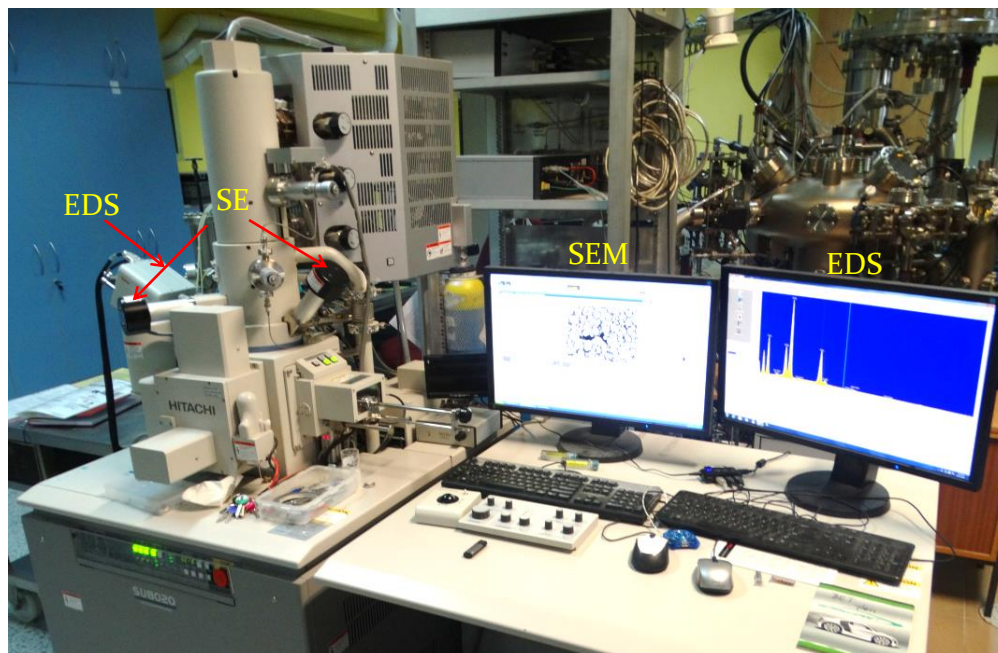
Scharakteryzowany materiał testowano pod względem pojemności sorpcyjnej względem ditlenku węgla oraz etenu. Stosowano pomiary termogravimetryczne (TGA) umożliwiające oznaczenie pojemności sorpcyjnej obu gazów w temperaturze 30°C. W przypadku ditlenku węgla wyznaczono również pojemność sorpcyjną metodami wolumetrycznymi w temperaturze 0°C.

W przypadku badań zastosowania materiałów węglowych jako nośnika katalizatorów pirolizy metanu w produkcji wodoru bez śladu węglowego stosowano spektroskopię mas z analizatorem kwadropolowym (MS/QMS) do oznaczenia stopnia przemiany metanu.

1.1. Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)

W badaniach zastosowano skaningowy mikroskop elektronowy z zimną emisją polową (FE-SEM) Su82020 firmy Hitachi. Mikroskop był wyposażony w detektory elektronów wtórnych (SE), wstecznie rozproszonych (BSE), detektor elektronów w trybie transmisyjnym (STEM) oraz w spektrometr fotonów rentgenowskich z detektorem z dyspersją energii (EDS).

NSS 312 firmy Thermo Scientific) wzbudzanych wiązką elektronową mikroskopu. Na Rys. 11 przedstawiono zdjęcie mikroskopu elektronowego użytego w badaniach.



Rys. 11 Skaningowy mikroskop elektronowy z zimną emisją polową. Zaznaczono detektory elektronów wtórnych (SE) oraz spektrometr fotonów rentgenowskich z dyspersją energii. Detektory elektronów wstecznie rozproszonych (BSE) oraz detektor elektronów w trybie transmisyjnym (STEM) znajdują się wewnątrz komory mikroskopu

Badane próbki mocowano do stolików wykonanych z glinu przewodzącą taśmą węglową. W przypadku analizy pierwiastkowej stosowano krążek grafitowy celem uniknięcia sygnału w spektrum pochodzącego od stolika glinowego. W przypadku wykonywania zdjęć stosowano napięcie przyspieszające 5 kV. Natomiast do mikroanalizy EDS stosowano napięcie przyspieszające 20 kV.

W przypadku materiałów nieprzewodzących prądu elektrycznego takich jak aramidy w celu zniwelowania efektów gromadzenia ładunku elektrostatycznego skutkujących pogorszeniem otrzymywanych obrazów SEM materiał pokrywano 5 nm warstwą złota. W tym celu używano napylarki z pompą turbomolekularną (Q150T ES firmy Quorum Technologies).

Skaningowy mikroskop elektronowy użyty w badaniach umożliwia obrazowanie próbek przy powiększeniach od 30 do 800 000x z rozdzielczością do ok. 1 nm. Zastosowanie elektronów zamiast fotonów z zakresu światła widzialnego pozwala przekroczyć limit mikroskopii optycznej umożliwiając wykonywanie powiększeń do ok 2000x. Limit ten jest związany z zasadą stanowiącą, że rozdzielczość obrazu nie może być większa niż połowa długości fali światła użytego do obrazowania próbki. W przypadku zastosowania światła

fioletowego o najkrótszej długości fali z zakresu widzialnego limit ten wynosi ok. 200 nm. Zastosowanie elektronów i wykorzystanie dualizmu korpuskularno-falowego pozwala na uzyskanie znacznie krótszych długości fali. Z zależności Louisa de Broglie'a wynika, że im większa energia kinetyczna elektronów tym krótszą długość fali elektronów możemy otrzymać. Przykładowo dla napięcia przyspieszającego użytego w badaniach do obrazowania próbek wynoszącego 5 kV długość fali wynosi $1,73 \cdot 10^{-11}$ m tj. 0,0173 nm. Zatem teoretyczny limit rozdzielczości wynosi 0,0086 nm. Jak wspomniano wyżej rozdzielczość mikroskopu elektronowego ze względu na ograniczenia techniczne wynosi ok. 1 nm tj. ok. trzy rzędy gorsza od limitu fizycznego wynikającego z dualizmu korpuskularno-falowego.

Wadą mikroskopii elektronowej jest brak informacji o kolorze próbki. Wynika to z faktu, że obraz jest generowany na podstawie ilości wybitych elektronów wtórnych z miejsca, w które uderza wiązka elektronowa, a ilość elektronów nie jest związana z własnościami fizycznymi próbki odpowiedzialnymi za absorpcję promieniowania elektromagnetycznego. Dla danej ilości elektronów zebranych przez detektor przypisywany jest odpowiedni odcień szarości. Należy sobie zdawać sprawę, że wiązka elektronowa w zależności od wartości napięcia przyspieszającego może wnikać w głąb próbki na głębokość rzędu 1 μm . Jest to wartość duża przy badaniu nanomateriałów takich jak węgle aktywne, w których badane struktury mają rozmiary rzędu nanometrów. Ponadto głębokość wnikania elektronów jest większa dla pierwiastków lekkich takich jak węgiel w porównaniu do pierwiastków ciężkich takich jak żelazo.

W mikroskopii elektronowej można wykorzystać sygnał tzw. elektronów wstecznie rozproszonych (BSE), który wykorzystuje zjawisko odbijania elektronów. Odbijanie występuje silniej dla pierwiastków o większej liczbie atomowej. Dzięki temu możliwe jest obrazowanie z wykorzystaniem tzw. kontrastu pierwiastkowego. Porównanie obrazów wykonanych na podstawie elektronów wtórnych (SE) z obrazami w trybie BSE umożliwia wyciąganie wniosków odnośnie składu chemicznego obserwowanych struktur. Nie można stwierdzić jaki pierwiastek wchodzi w skład obserwowanej struktury wyłącznie na podstawie sygnału BSE. Niemniej jednak znając skład chemiczny próbki np. zawierającej wyłącznie żelazo oraz węgiel przypisanie składu pierwiastkowego na podstawie obrazu BSE jest jednoznaczne. Jeszcze większe możliwości oferuje mikroanaliza rentgenowska, która pozwala określić dokładnie skład pierwiastkowy, niemniej jednak rozdzielczość mikroanalizy rentgenowskiej w skaningowej mikroskopii elektronowej jest ok. trzy rzędy gorsza od rozdzielczości w trybie BSE.

Mikroanaliza rentgenowska z dyspersją energii (EDS) wykorzystuje zjawisko tworzenia dziur elektronowych na poziomach energetycznych K, L, M itd. Następnie w wyniku przechodzenia elektronów z wyższych powłok na poziomy, w których zostały wytworzone dziury elektronowe powstaje promieniowanie rentgenowskie o energii fotonów równym różnicy powłok, które uczestniczyły w przejściu elektronu. Powstaje w ten sposób tzw. promieniowanie charakterystyczne, któremu można przypisać jednoznacznie pierwiastek chemiczny. Aby wytworzyć dziury elektronowe na poziomie K potrzeba stosunkowo wysokich energii elektronu wynoszących od kilku do kilkudziesięciu keV w zależności od liczby atomowej pierwiastka. W badaniach EDS stosowano napięcie przyspieszające 20 keV. Powstające fotony rentgenowskie zliczane były przez detektor z dyspersją energii. Detektor taki wykorzystuje zjawisko wybijania a następnie zliczania elektronów poprzez pojedyncze kwanty promieniowania rentgenowskiego. Im wyższa jest energia fotonu tym więcej elektronów zostaje wybite i na tej podstawie można określić energię fotonu. Zaletą tej metody jest jednoczesne zliczanie fotonów o różnych energiach co umożliwia pełną analizę pierwiastkową w czasie ok. 1 minuty. Natomiast wadą jest niska rozdzielczość energetyczna rzędu 130 eV oraz szum detektora w zakresie poniżej 200 eV uniemożliwiający wykrycie pierwiastków lekkich takich jak bor czy beryl. Znacznie lepszą rozdzielczość wykazuje metoda WDS (ang. *wave length dispersion spectroscopy*) jednak czas pomiaru analogicznego składu pierwiastkowego jak w EDS można liczyć w godzinach. Metoda EDS umożliwia także tworzenie map rozkładu pierwiastków, przy czym rozdzielczość limitowana jest rozmiarami obszaru wzbudzenia przez wiązkę elektronową. Rozmiary obszaru wzbudzenia są rzędu 1 μm , zależą od rodzaju pierwiastka i jest on tym większy im wyższa jest wartość napięcia przyspieszającego.

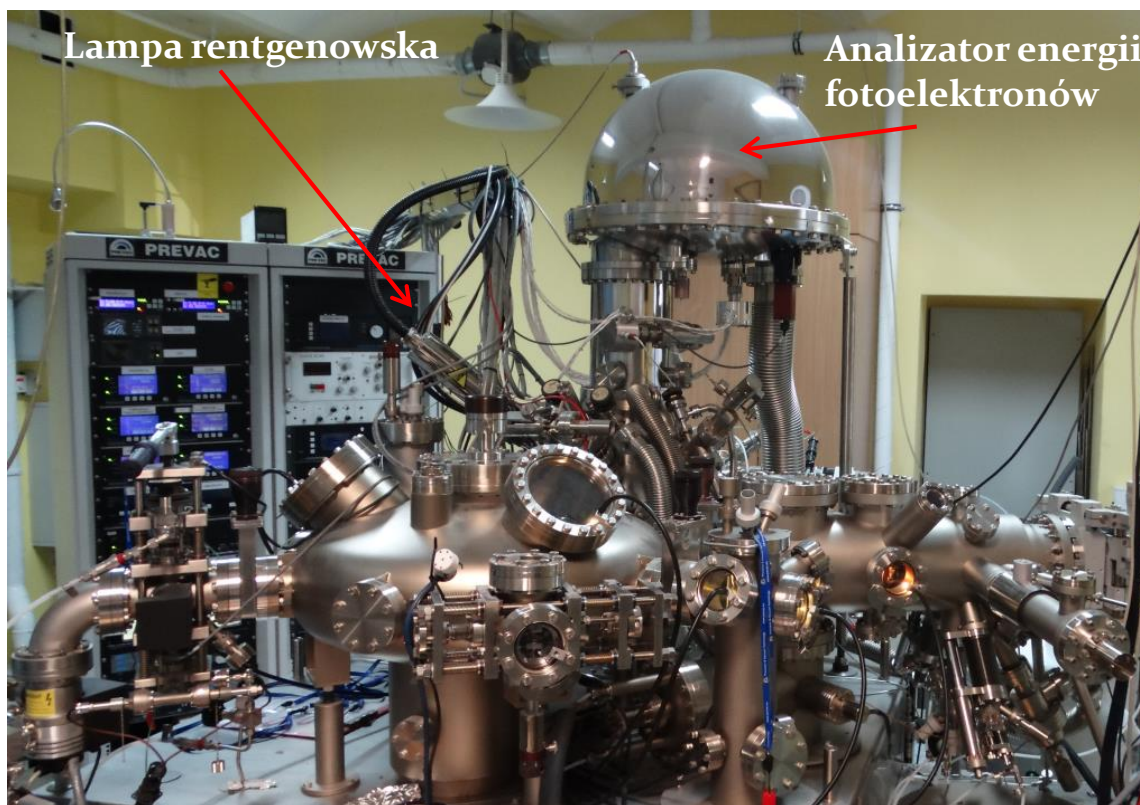
1.2. Mikroskopia optyczna

W przypadku próbek wykonanych z tkaniny aramidowej (Kevlar) wykonano zdjęcia mikroskopem optycznym (Stemi 508; Zeiss). Zaletą mikroskopii optycznej jest możliwość obserwowania kolorów, obraz przestrzenny. Natomiast wadą jest niska zdolność rozdzielcza.

1.3. Spektroskopia fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem Roentgena (XPS)

W dyseertacji zastosowano aparat wysokopróżniowy firmy SPECS do badań powierzchniowych w warunkach ultrawysokiej próżni. Aparat był wyposażony w hemisferyczny analizator energii kinetycznej elektronów (SES 2002; Scienta). Aparat przedstawiono na rysunku Rys. 12.

Sproszkowaną próbkę umieszczano w słuzie i poddawano procesowi odgazowywania w warunkach wysokiej próżni przez ok. 24 h. Następnie próbkę przenoszono do komory analizy, w której wykonywano pomiary. Zdjęcie próbki węglowej przygotowanej do pomiaru przedstawiono na Rys. 13.



Rys. 12 Wysokopróżniowy aparat do badań powierzchniowych umożliwiający pomiary za pomocą spektroskopii fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim (XPS). Na rysunku zaznaczono źródło promieniowania rentgenowskiego oraz hemisferyczny analizator elektronów wybitych fotonami rentgenowskimi



Rys. 13 Pierścień do pomiarów aparatem XPS. 1 – próbka sproszkowanego węgla, 2 –powierzchnia odniesienia pokryta srebrem

Powierzchnia pokryta srebrem umożliwiała kontrolę czy wiązka promieniowania rentgenowskiego pada wyłącznie na powierzchnię badanego materiału. Co więcej brak sygnału

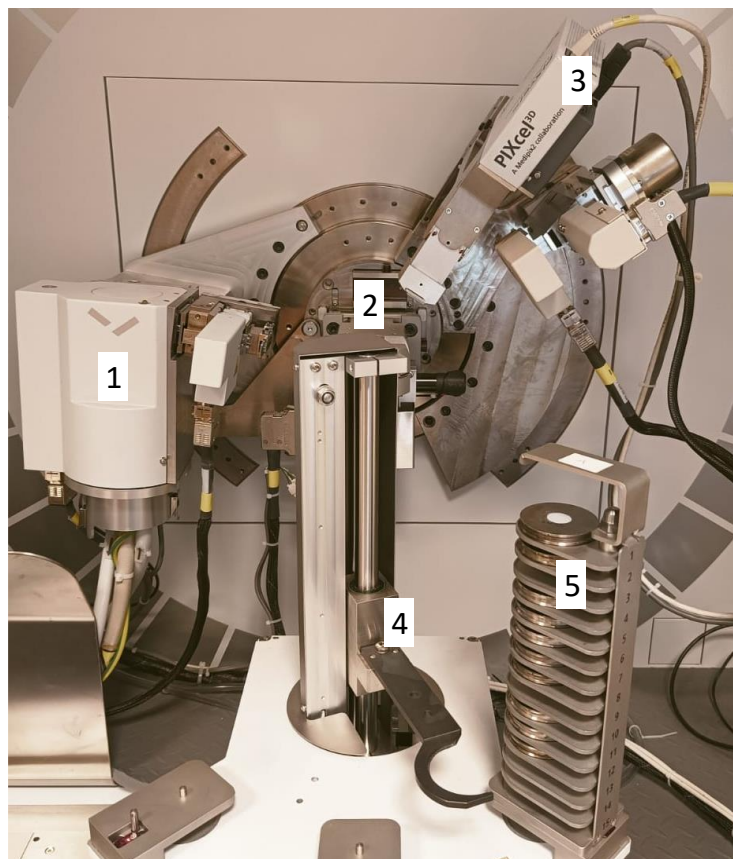
srebra w widmie zapewniał brak przesunięcia się proszku podczas transferu i odsłonięcia powierzchni, co wpłynęłoby na zmniejszenie sygnałów pierwiastków emitowanych z próbki.

Stosowano anodę magnezową ($\text{Mg K}\alpha$ $h\nu = 1253,7$ eV). Napięcie przyspieszające elektrony w lampie rentgenowskiej wynosiło 15 kV przy natężeniu prądu 20 mA. Ciśnienie podczas pomiarów w komorze analizy mieściło się w dolnym zakresie 10^{-9} mbara. Wykonywano pomiary dla całego zakresu energii kinetycznej fotoelektronów tj. 0-1200 eV przy kroku 1,00 eV dla celów ilościowego oznaczania powierzchniowego składu pierwiastkowego. Do celów oznaczania zawartości grup funkcyjnych stosowano zakresy w skali energii wiązania 527-545 eV oraz 280-300 eV odpowiednio dla przejść O1 oraz C1s przy kroku 0,05 eV. Widma rozplatanano oraz analizowano przy użyciu programu CasaXPS [172].

Kalibrację aparatu wykonano przy wykorzystaniu wzorca srebra stosując przejście Ag 3d_{5/2}. Efekty gromadzenia się ładunku na powierzchni próbki korygowano w oparciu o sygnał C 1s przy 284,6 eV [176].

1.4. Dyfrakcja rentgenowska (XRD)

Badania przeprowadzono z wykorzystaniem dyfraktometru rentgenowskiego (Empyrean; PANalytical) wyposażonego w detektor szeroko-kątowy (PIXcel 3D; PANalytical) oraz monochromator, co znacząco redukuje stosunek sygnału do szumu. Dyfraktometr przedstawiono na rysunku Rys. 14.



Rys. 14 Aparat do dyfrakcji proszkowej. 1 – lampa rentgenowska, 2 – miejsce zamocowania próbki, 3 – detektor szeroko kątowy PIXcel 3D, 4 – autosampler, 5 – magazynek na próbki

Użyto lampy z miedzianą anodą ($K_{\alpha 1} = 0,154056 \text{ nm}$). Pomiarów wykonano w zakresie $15-70^\circ$ w skali 2θ z krokiem $0,05^\circ$. Do analizy fazowej stosowano bazę danych PDF-4+ 2022 (International Centre for Diffraction Data database) przy wykorzystaniu programu HighScore Plus (PANalitical).

Na podstawie dyfraktogramu węgla aktywnych możliwe jest wyznaczenie wielkości średnich wartości wysokości krystalitów węgla. W tym celu odczytuje się położenie katowe refleksów (002) i (100) węgla oraz tak zwane szerokości połówkowe FWHM. Otrzymane wartości umożliwiają obliczenie średnich rozmiarów krystalitów węgla tzw. stosów węglowych z zależności 1 i 2 [173]:

$$L_c = \frac{0.89 \cdot \lambda}{B_c \cdot \cos \theta_c} \quad (1)$$

$$L_a = \frac{1.84 \cdot \lambda}{B_a \cdot \cos \theta_a} \quad (2)$$

Zależności do wyznaczania wysokości oraz szerokości krystalitów węgla

Gdzie:

- L_c – wysokość stosu węglowego mierzona prostopadle do płaszczyzn grafitowych,
- L_a – szerokość stosu/płatka grafenowego,
- λ – długość charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego użytej lampy,
- B – szerokość połówkowa refleksu (FWHM),
- θ – położenie refleksu,
- c – indeks odpowiada refleksowi (002),
- a – indeks odpowiada refleksowi (100).

W przypadku substancji nanokrystalicznych do pomiaru rozmiaru średniej wielkości krystalitów stosowano zależność Scherrera [174].

$$d_{hkl} = \frac{k \cdot \lambda}{(B-b) \cdot \cos \theta} \quad (3)$$

Zależności do wyznaczania średniej wielkości krystalitów**Gdzie:**

- d_{hkl} – średni rozmiar krystalitów mierzony prostopadle do płaszczyzny o wskaźnikach Millera hkl ,
- k – współczynnik kształtu,
- b – poprawka aparaturowa uwzględniająca wpływ czynnika aparaturowego na poszerzenie refleksu.

Podczas analizy profilu refleksów wykorzystano program High Score Plus, który umożliwia dopasowanie profilu refleksów do złożonego dyfraktogramu, a następnie odczyt parametrów profilu refleksu.

1.5. Badania teksturalne (BET)

Pomiar izoterm adsorpcji-desorpcji gazów umożliwia wyznaczenie takich parametrów jak powierzchnia właściwa (SSA), rozkład wielkości porów (PSD), objętość mikroporów (V_{micro}), objętość mezoporów (V_{meso}) oraz całkowita objętość porów (V_{total}), kumulatywna objętość porów do określonego rozmiaru (np. $V_{0,7}$, $V_{0,8}$, $V_{1,0}$) oraz określenie dominującego kształtu porów na podstawie kształtu histerezy. W pracy stosowano sorpcje azotu w temperaturze -196°C oraz ditlenku węgla w 0°C .

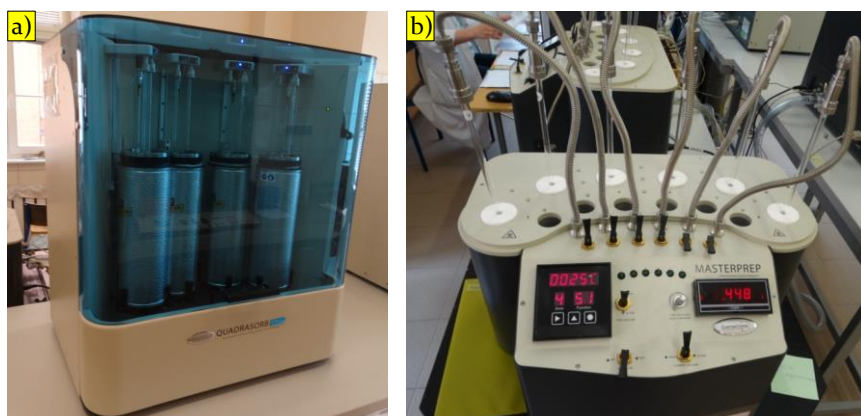
W badaniach wykorzystano porozymetr (Quantachrome; Autosorb Instrument) przedstawiony na Rys. 15. Przed pomiarem próbki dokładnie odgazowano w 100°C w próżni przez 16 h, a następnie mierzono izotermy adsorpcji-desorpcji azotu. Powierzchnię właściwą (SSA) wyznaczono na podstawie równania Brunauer–Emmett–Teller (BET) dla ciśnień względnych w zakresie 0,05–0,35. Całkowitą objętość porów (V_{total}) wyznaczono dla ciśnienia względnego 0,99. Zakładając obecność porów w postaci sfer oraz szczelin wyznaczono rozkład

wielkości porów stosując model QSDFT. Analiza wolumetryczna umożliwia wyznaczenie rozkładu wielkości porów w zakresie 1 do 50 nm przy zastosowaniu azotu.

Ze względu na fakt, że dyfuzja azotu w temperaturze -196°C zachodzi zbyt wolno w porach poniżej 1,2 nm stosowano również adsorpcję ditlenku węgla w temperaturze 0°C . Rozmiary kinetyczne diazotu oraz dwutlenku węgla są porównywalne wynoszą odpowiednio 0,364 nm i 0,330 nm i nie są przyczyną różnic szybkości dyfuzji [175]. Za różnice szybkości dyfuzji odpowiada wyższa temperatura pomiaru. Mikropory poniżej 1,2 nm wyznaczono metodą DFT na podstawie izoterm adsorpcji ditlenku węgla. Pomiary sorpcji ditlenku węgla umożliwiły wyznaczenie powierzchni właściwej porów o rozmiarach do 0,9 nm (S_{CO_2}), które są niedostępne w pomiarach azotem w temperaturze -196°C . W tym celu zastosowano model metoda NLDFT. Tego typu pomiary umożliwiają również oznaczenie pojemności sorpcyjnej ditlenku węgla w temperaturze 100°C .

Kształt izoterm pozwalający określić rodzaj struktury porowatej i kształt szczelin określono stosując się do zaleceń raportu technicznego IUPAC z 2015 roku, w którym znajduje się podział izoterm adsorpcji oraz typy histerez [45].

Do wyznaczenia parametrów teksturalnych użyto specjalistycznego oprogramowania (QuadraWin; Quantachrome Instruments).

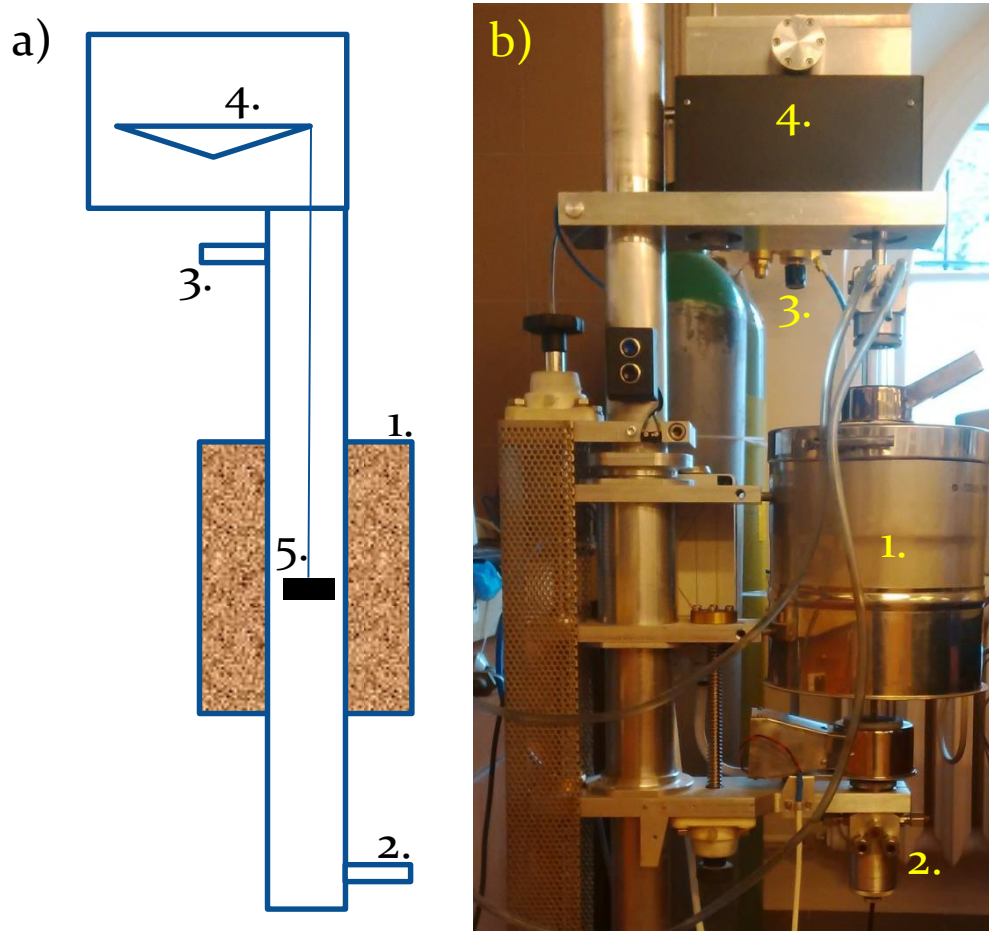


Rys. 15 Aparat do pomiarów wolumetrycznych umożliwiający wyznaczenie rozkładu wielkości porów, objętość porów oraz powierzchnię właściwą. a) aparat do badań wolumetrycznych z celkami zanurzonymi w dewarach z ciekłym azotem b) stanowisko do odgazowywania próbek przed pomiarami wolumetrycznymi

1.6. Badania termograwimetryczne (TGA)

Za pomocą pomiarów termograwimetrycznych wyznaczono pojemności sorpcyjne w temperaturze 30°C względem ditlenku węgla, etenu oraz n-butanu. Na rysunku Rys. 16 przedstawiono zdjęcie termowagi oraz jej schemat ideowy.

Termowaga została zbudowana na Zachodniopomorskim Uniwersytecie Technologicznym w Szczecinie. Nietypowa konstrukcja umożliwia badania do temperatur 1000°C w atmosferze gazów korozyjnych takich jak amoniak. Badaną próbkę umieszczano w koszyczku (5), który znajdował się wewnątrz rury kwarcowej. Temperaturę próbki zapewniano za pomocą pieca oporowego (1) sterowanego komputerem. Temperaturę monitorowano za pomocą termopary znajdującej się w pobliżu próbki wewnątrz rury kwarcowej. Po zamknięciu reaktora przepuszczano przez reaktor badany gaz, którego wlot (2) znajdował się w dolnej części termowagi a wylot (3) w górnej.



Rys. 16 Termograwimetr do pomiarów pojemności sorpcyjnej. a) Schemat, b) zdjęcie; 1. Piec, 2. Wlot gazu do reaktora, 3. Wylot gazu z reaktora, 4. Ramię termowagi, na którym zawieszona jest próbka, 5. próbka

Zmiany masy monitorowano za pomocą wagi (4), której zmiany wychylenia wywołane zmianą masy próbki kompensowane były z drugiej strony ramienia poprzez zmiany pola magnetycznego wywołanego przepływającym prądem elektrycznym. Monitorując natężenie prądu płynącego przez cewkę możliwe było monitorowanie zmian masy. Cykl badawczy pojemności sorpcyjnej wyglądał następująco: przepuszczano badany gaz przez reaktor, a po usunięciu powietrza podnoszono temperaturę do 250°C celem usunięcia zaadsorbowanych gazów na próbce. Następnie schładzano próbkę do temperatury 30°C, a zarejestrowany przyrost masy podzielony przez masę próbki odpowiadał pojemności sorpcyjnej. Następnie pojemność sorpcyjną przeliczano na jednostki wyrażone w mmol/g.

W badaniach obliczono stosunek pojemności sorpcyjnej względem ditlenku węgla do pojemności sorpcyjnej względem etenu w 30°C mierzonych termogravimetrycznie ($\text{CO}_2/\text{C}_2\text{H}_4$ [mol/mol]). Wartość ta jest miarą selektywności badanego węgla aktywnego względem adsorbowanego gazu. Należy pamiętać, że prawdziwą miarą selektywności byłoby wykonanie badań w warunkach sorpcji konkurencyjnej z mieszaniny tych gazów. Takie badania jednak są niemożliwe w ramach pomiaru termogravimetrem.

1.7. Spektrometria mas (MS)

Spektrometrii mas z dyskriminatorem kwadrupolowym (MS; QGA (Hiden Analytical) użyto w oznaczaniu stopnia przemiany metanu do wodoru na katalizatorze żelazowym z wykorzystaniem nośnika otrzymanego z ultraczystego węgla aktywnego otrzymanego z alkoholi poli(furfurylowego). Spektrometr masowy oznaczał prężności parcjale w warunkach próżni rzędu 10^{-6} mbar. Niemniej jednak prężności parcjale oznaczane w próżni są proporcjonalne do oznaczanych prężności pod ciśnieniem normalnym, co umożliwia wyznaczenie stopnia przemiany metanu.

2. Oznaczenie próbek

W pracy badano materiały węglowe otrzymywane z tkanin aramidowych, pirolizy opon samochodowych oraz alkoholu poli(furfurylowego). Da tych materiałów w nazwie próbki użyto odpowiednio oznaczeń AR, PO oraz AF.

Ponadto w przypadku tkanin aramidowych oraz alkoholu poli(furfurylowego) charakteryzowano wyjściowy polimer przed procesem karbonizacji. Prekursory nazwano odpowiednio: AR_prek oraz AF_prek. Prekursory po procesie karbonizacji w atmosferze azotu

oznaczono jako AR_karb oraz AF_karb. Konsekwentnie materiały węglowe powstające w wyniku pirolizy opon zostały oznaczone jako PO_karb.

Karbonizaty poddawano procesowi aktywacji w atmosferze ditlenku węgla. Informację o temperaturze aktywacji oraz czasie prowadzenia aktywacji w tej temperaturze zawarto w nazwie próbki. Przykładowo oznaczenie AR_1000_15 oznacza próbkę karbonizatu poddanego procesowi aktywacji fizycznej w atmosferze ditlenku węgla w temperaturze 1000°C przez 15 minut. Czas 15 minut liczony był od osiągnięcia przez próbkę zadanej temperatury aktywacji. Poniżej podano przykłady nazewnictwa próbek:

- ✓ AF_prek – alkohol furfurylowy po procesie polikondensacji jako prekursor do otrzymywania karbonizatu,
- ✓ AF_karb – karbonizat otrzymywany przez karbonizację prekursora AF_prek w atmosferze azotu,
- ✓ PO_karb – karbonizat – produkt komercyjny otrzymywany w wyniku pirolizy zużytych opon samochodowych,
- ✓ AF_1000_120 – węgiel aktywny otrzymywany z karbonizatu AF_karb w temperaturze 1000°C przez 120 minut od momentu osiągnięcia tej temperatury,
- ✓ AR_1000_30 – węgiel aktywny otrzymywany z karbonizatu AR_karb w temperaturze 1000°C przez 30 minut od momentu osiągnięcia tej temperatury,
- ✓ PO_popiół – pozostałość nieorganiczna po spaleniu materiału PO_karb.

2.1. Preparatyka próbek serii PO

Materiały węglowe otrzymywane z pirolizy opon wytwarzane były wg. następującej procedury:

Produkt komercyjny odzyskana sadza węglowa (rCB) firmy Contec Sp. Z o.o. wytwarzany w procesie pirolizy opon prowadzonej przez 50 minut w temperaturze 500°C użyto jako materiał wyjściowy oznaczany w pracy jako PO_karb. Materiał ten wysuszono w temperaturze 200°C przez 3 h przed procesem aktywacji oraz charakterystyki materiału metodami analitycznymi.

Proces aktywacji fizycznej przeprowadzano w piecu rurowym firmy Carbolite STF 15/180 umożliwiającym pracę do 1500°C. W kwarcowej łódeczce umieszczano 50 g materiału (PO_karb), a następnie łódeczkę umieszczano wewnątrz pieca rurowego. Piec po zamknięciu przepłukiwano dwutlenkiem węgla przed procesem. Temperatura aktywacji wynosiła 800 oraz

1000°C mierzona termoparą umieszczoną bezpośrednio nad próbką. Temperaturę pieca podnoszono z szybkością 5°C/min. Czas aktywacji wynosił od 0 do 180 minut liczony od osiągnięcia zadanej temperatury. Następnie wyłączano zasilanie grzania pieca i wychładzano próbkę w atmosferze ditlenku węgla. Aktywację prowadzono w atmosferze ditlenku węgla, którego przepływ wynoszący 50 cm³/min był regulowany przepływomierzem masowym firmy Bronkhorst.

Przeprowadzono proces spalania w powietrzu materiału PO_karb w temperaturze 1000°C. Otrzymany materiał oznaczono jako PO_popiół.

2.2. Preparatyka próbek serii AR

Materiały węglowe otrzymywane z tkaniny aramidowej wytwarzane były wg. następującej procedury:

Materiał aramidowy nazywany dalej AR_prek w postaci maty zwijano w rulon i umieszczano w kwarcowej rurce o średnicy wewnętrznej 2 cm. Następnie rurkę umieszczano w kwarcowej rurce pieca. Piec rurowy przepłukiwano azotem, a następnie w atmosferze azotu z przepływem 50 cm³/min podnoszono temperaturę do 700°C z szybkością 10°C/min, przetrzymywano przez 2 h w tej temperaturze a następnie chłodzono. Przepływ gazu kontrolowano przepływomierzem masowym, a narost temperatury monitorowany był przez regulator PID pieca rurowego. Uzysk materiału węglowego po pirolizie wynosił ok 36%

Proces aktywacji fizycznej przeprowadzano w piecu rurowym firmy Carbolite STF 15/180 umożliwiającym pracę do 1500°C. Kwarcową rurkę z materiałem po karbonizacji umieszczano wewnątrz pieca rurowego. Piec po zamknięciu przepłukiwano dwutlenkiem węgla przed procesem. Temperatura aktywacji wynosiła 1000°C mierzona termoparą umieszczoną bezpośrednio nad próbką. Temperaturę pieca podnoszono z szybkością 5°C/min. Czas aktywacji wynosił od 0 do 30 minut liczony od osiągnięcia zadanej temperatury. Następnie wyłączano zasilanie grzania pieca i wychładzano próbkę w atmosferze ditlenku węgla. Aktywację prowadzono w atmosferze ditlenku węgla, którego przepływ wynoszący 50 cm³/min był regulowany przepływomierzem masowym firmy Bronkhorst.

2.3. Preparatyka próbek serii AF

Materiały węglowe otrzymywane z alkoholu furfurylowego wytwarzane były wg. następującej procedury:

Alkohol furfurylowy poddawano procesowi polimeryzacji otrzymując porowatą masę polimerową, będącą prekursorem do procesu karbonizacji i oznaczaną w pracy jako AF_prek.

Polimeryzację przeprowadzano w zlewce poddając reakcji kwas maleinowy (Chempur, cz.d.a) z alkoholem furfurylowym (Sigma – Aldrich, czystość 98%). Do 100 cm³ alkoholu furfurylowego dodawano 13 gram kwasu maleinowego i mieszano w temperaturze pokojowej aż do całkowitego rozpuszczenia kwasu maleinowego. Następnie roztwór ogrzewano do 80°C w suszarce z szybkością 1°C/min i przetrzymywano zawartość zlewki w tej temperaturze przez pół godziny. Podczas ogrzewania zachodziła polikondensacja, a zawartość zlewki zmieniała stan skupienia na stały. Materiał zwiększał swoją objętość w wyniku wydzielania się pary wodnej będącej produktem reakcji polikondensacji. Następnie podnoszono temperaturę do 200°C z szybkością 2°C/min, a po osiągnięciu tej temperatury zawartość przetrzymywano przez 3 h.

Po schłodzeniu masę rozdrabniano w moździerzu agatowym i wydzielano frakcję 1,0-1,2 mm. Otrzymywany czarny materiał charakteryzujący się połyskiem.

Następnie z prekursora otrzymywano karbonizat oznaczany w pracy jako AF_karb. W tym celu w kwarcowej łódeczce umieszczano 50 g prekursora, a następnie łódeczkę umieszczano w kwarcowej rurze pieca rurowego. Piec rurowy przepłukiwano azotem, a następnie w atmosferze azotu z przepływem 50 cm³/min podnoszono temperaturę do 600°C z szybkością 5°C/min, przetrzymywano przez 4 h w tej temperaturze a następnie chłodzono. Przepływ gazu kontrolowano przepływomierzem masowym, a narost temperatury monitorowany był przez regulator PID pieca rurowego. Ze 100 g mieszaniny reakcyjnej do polimeryzacji otrzymywano ok 40 g karbonizatu tj. uzysk 40% wag. .

Proces aktywacji fizycznej przeprowadzano w piecu rurowym firmy Carbolite STF 15/180 umożliwiającym pracę w temperaturze do 1500°C. W kwarcowej łódeczce umieszczano 50 g materiału (AF_karb), a następnie łódeczkę umieszczano wewnątrz pieca rurowego. Piec po zamknięciu przepłukiwano dwutlenkiem węgla przed procesem. Temperatura aktywacji wynosiła 1000°C mierzona termoparą umieszczoną bezpośrednio nad próbką. Temperaturę pieca podnoszono z szybkością 5°C/min. Czas aktywacji wynosił od 0 do

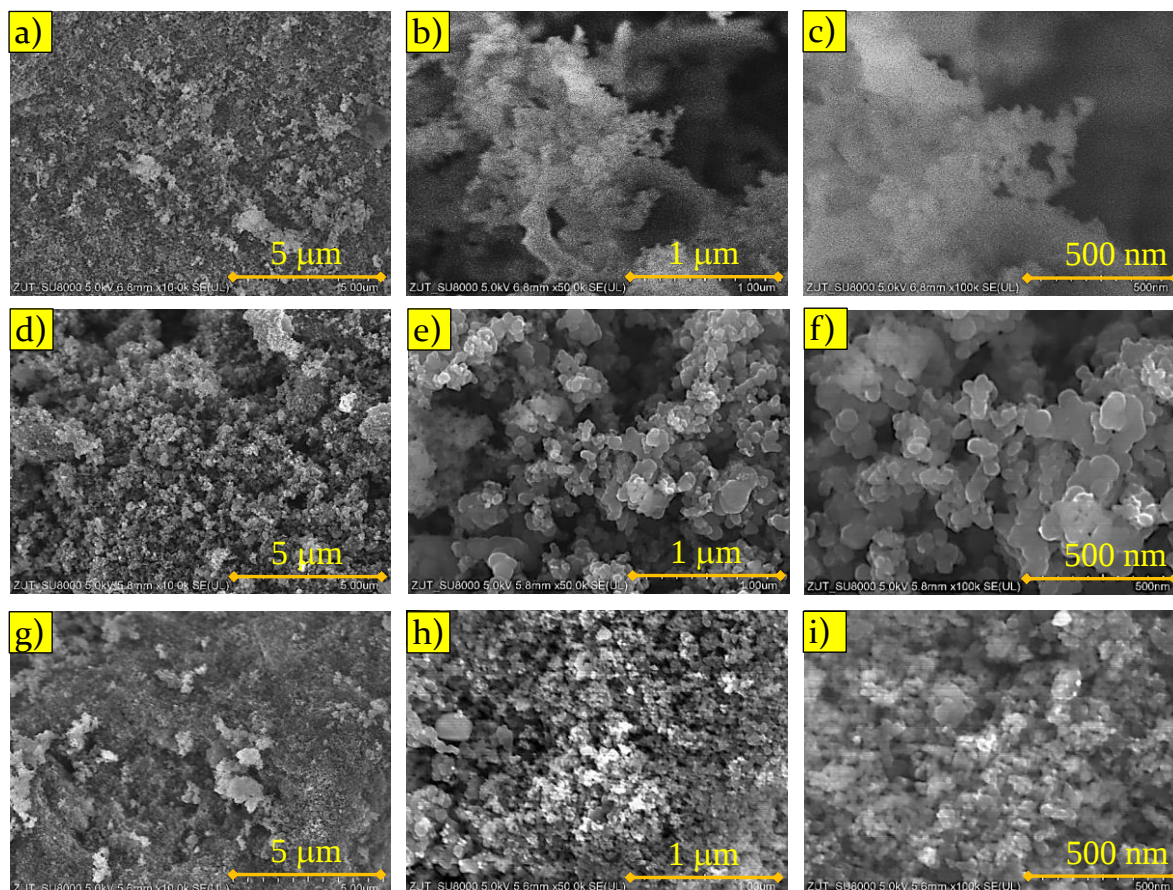
240 minut liczony od osiągnięcia zadanej temperatury. Następnie wyłączano zasilanie grzania pieca i wychładzano próbkę w atmosferze ditlenku węgla. Aktywację prowadzono w atmosferze ditlenku węgla, którego przepływ wynoszący 50 cm³/min był regulowany przepływomierzem masowym firmy Bronkhorst.

3. Wyniki badań

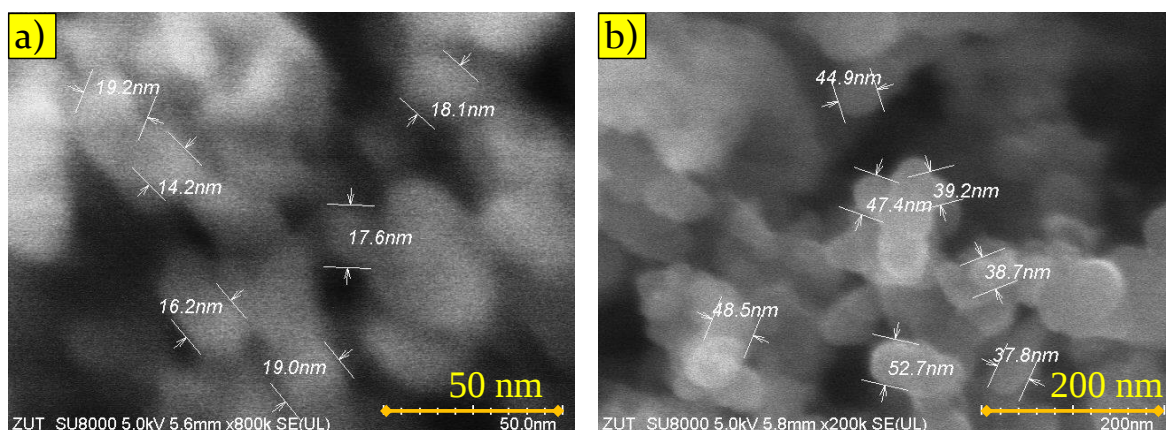
3.1. Materiały węglowe z opon – seria PO

Na Rys. 17 przedstawiono obrazy uzyskane za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej w trybie elektronów wtórnych (SE) dla karbonizatu, węgla aktywnego oraz pozostałości mineralnej pozostałej po spaleniu.

Wszystkie materiały stanowią agregaty złożone z nanocząstek. Wysokorozdzielcze obrazy SEM przedstawione na Rys. 18 pozwalają określić rozmiary nanocząstek.



Rys. 17 Obrazy SEM dla materiałów węglowych otrzymanych z pirolizy opon. Powiększenia 10 000; 50 000 oraz 100 000x. a-c PO_popiół; d-f: PO_1000_60; g-i: PO_karb



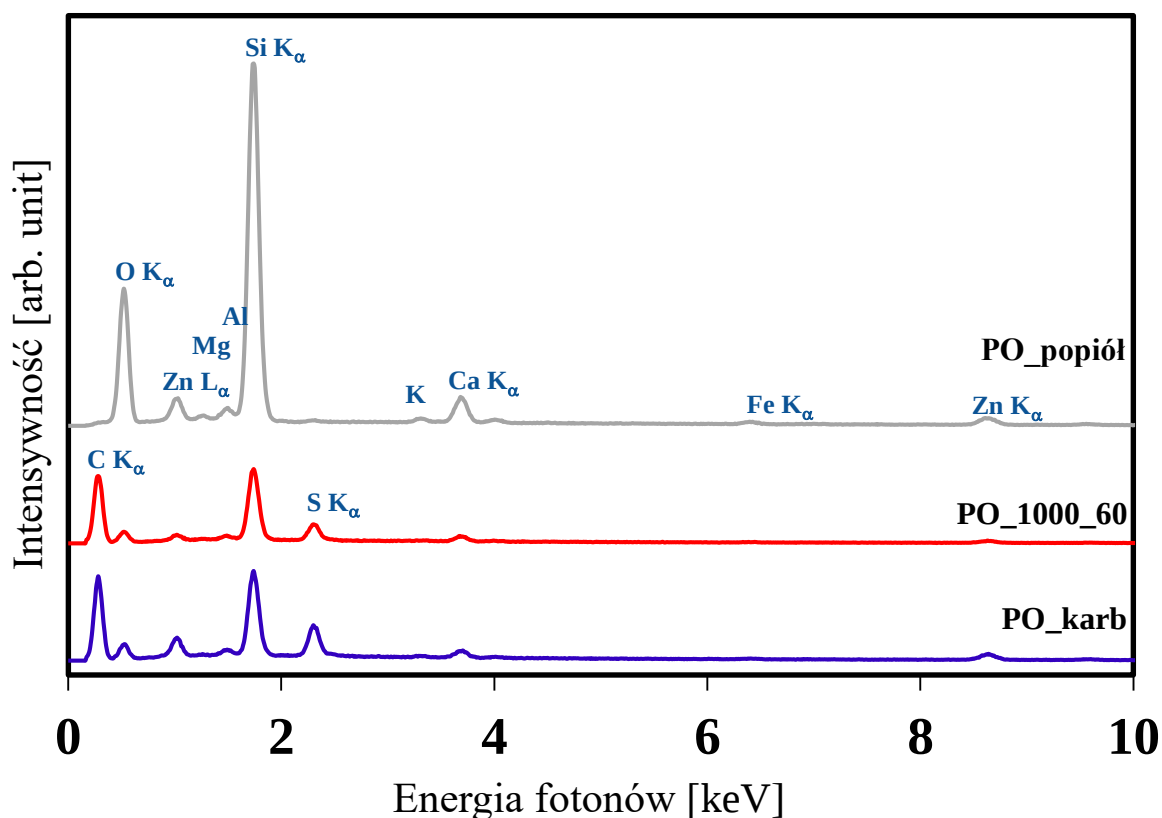
Rys. 18 Obrazy SEM wraz z wymiarowaniem cząstek dla materiałów węglowych otrzymanych z pirolizy opon. a) PO_karb, 800 000x; b) PO_1000_60, 200 000x

Dla karbonizatu PO_karb rozmiary nanocząstek mieszczą się w zakresie 14-20 nm. Po procesie aktywacji zmierzone rozmiary nanocząstek są znacząco większe i mieszczą się w przedziale 35-55 nm. Wzrost cząstek w temperaturze aktywacji należy wykluczyć ze względu na zbyt niską temperaturę.

Prawdopodobnym mechanizmem odpowiedzialnym za pozorny wzrost cząstek jest gazyfikacja drobniejszych cząstek podczas procesu aktywacji fizycznej. Dytlenek węgla reagując z węglem tworzy gazowy produkt. Reakcja zachodzi powierzchniowo. Dlatego prawdopodobnie materiał o mniejszych rozmiarach cząsteczek ulega szybszemu zgazowaniu ze względu na większą powierzchnię właściwą.

Należy podkreślić, że sygnał elektronów wtórnych (SE) w metodzie SEM, którą wykonano obraz z Rys. 18 nie pozwala na rozróżnienie cząsteczek węgla od cząsteczek związków nieorganicznych zawartych w materiałach z serii PO. Dlatego wnioski wyciągane z analizy rozmiaru cząstek wyłącznie na podstawie obrazów SEM mają swoje ograniczenia.

Materiały poddano analizie pierwiastkowej metodą EDS. Na Rys. 19 przedstawiono otrzymane widma z oznaczonymi sygnałami rentgenowskiego promieniowania charakterystycznego dla danego pierwiastka.



Rys. 19 Widma EDS dla karbonizatu, próbki aktywowanej oraz popiołu materiału węglowego otrzymanego z pirolizy opon

We wszystkich materiałach obserwowana jest znaczna ilość substancji mineralnych. Wyniki analizy ilościowej EDS zamieszczono w Tab. 4 oraz Tab. 5. Oznaczona zawartość popiołu wynosiła 22,0 % wag. dla materiału PO_karb. Dane literaturowe wskazują, że zawartość substancji mineralnych w karbonizacie zazwyczaj zawiera się w przedziale 12-15 % wag. [142, 149, 159]. Można zauważyć rozbieżność tego wyniku z wartościami zamieszczonymi w Tab. 4.

Należy zauważyć, że analiza EDS pozwala precyzyjnie określić ilościowy skład materiałów dla płaskich próbek, których homogeniczność osiągnięto poprzez stopienie. Natomiast analizowany materiał wykazywał porowatość oraz najprawdopodobniej brak homogeniczności co mogło wpłynąć na różnice w oznaczeniu. Oznaczenie wagowe popiołu należy uznać za bardziej wiarygodną informację o całkowitej zawartości substancji mineralnych.

Tab. 4 Skład pierwiastkowy wyznaczony metodą EDS dla materiałów węglowych otrzymanych w wyniku pirolizy opon w % wag.

Pierwiastek / Linia	Material		
	PO_karb	PO_1000_60	PO_popiół
	% wag		
C K	53,6	55,5	-
O K	20,6	22,1	53,9
Si K	11,6	12,9	33,7
Zn K	6,2	3,0	4,9
S K	4,5	3,4	0,5
Ca K	1,5	1,4	3,1
Al K	0,9	0,8	1,3
Fe K	0,4	0,4	0,7
Mg K	0,3	0,4	1,6
K K	0,3	0,2	0,4

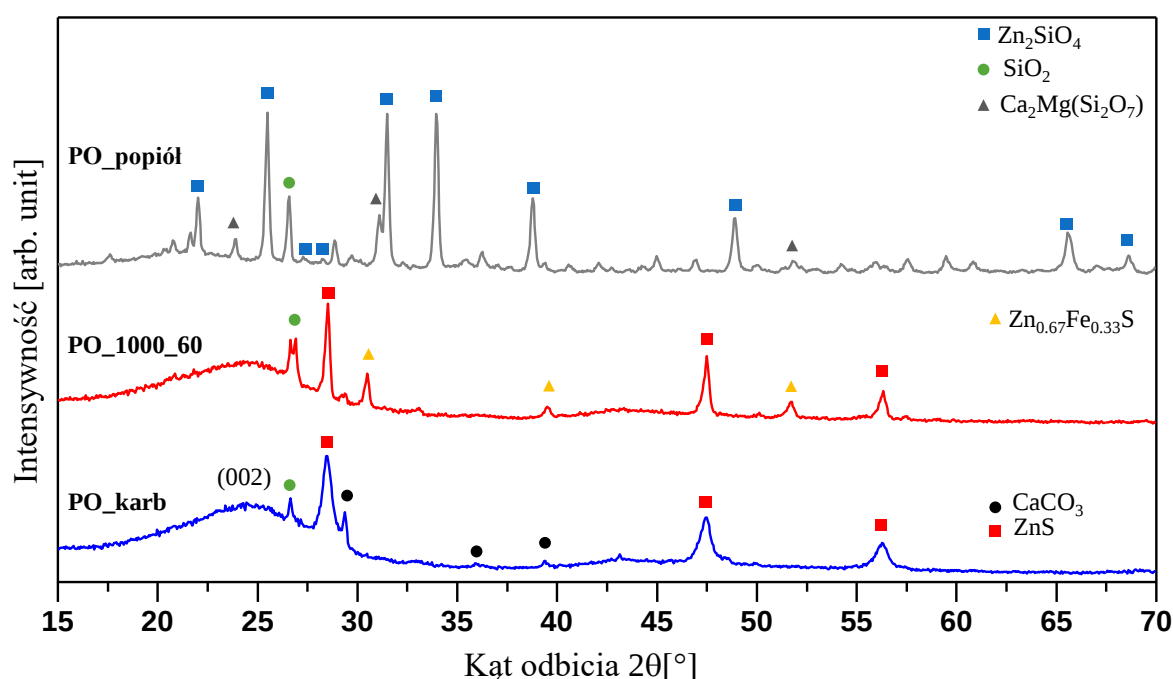
Tab. 5 Skład pierwiastkowy wyznaczony metodą EDS dla materiałów węglowych otrzymanych w wyniku pirolizy opon w % at.

Pierwiastek / Linia	Material		
	PO_karb	PO_1000_60	PO_popiół
	% at.		
C K	68,7	68,9	-
O K	19,8	20,6	69,2
Si K	6,4	6,9	24,6
Zn K	1,5	0,7	1,5
S K	2,2	1,6	0,3
Ca K	0,6	0,5	1,6
Al K	0,5	0,4	1,0
Fe K	0,1	0,1	0,3
Mg K	0,2	0,2	1,3
K K	0,1	0,1	0,2

Analiza EDS pozwala jedynie na stwierdzenie obecności danych pierwiastków w materiale. Nie pozwala natomiast określić jakie związki chemiczne tworzą pierwiastki. Komplementarną metodą jest metoda dyfrakcji rentgenowskiej, w której można wykonać tzw. analizę fazową substancji krystalicznych pozwalającą na określenie związków chemicznych.

Ze względu na fakt, że wiele kart wzorcowych jest bliźniaczo podobnych zawężenie wyszukiwania do kart z pierwiastkami wykrytymi w próbce metodą EDS pozwala znacząco zawęzić obszar poszukiwań i przypisać trafniej fazy krystalograficzne do zmierzonego dyfraktogramu.

Na Rys. 20 przedstawiono dyfraktogramy dla karbonizatu, próbki węgla aktywowanego fizycznie oraz popiołu dla próbek z serii PO.



Rys. 20 Dyfraktogramy próbek PO_karb, PO_1000_60 oraz PO_popiół. Zaznaczono przypisane fazy oraz oznaczono refleks (002) węgla

Dyfraktogramy próbek węgla składają się z silnie poszerzonego refleksu węgla o wskaźnikach Millera (002) oraz wąskich refleksów pochodzących od faz substancji nieorganicznych. Do refleksów dyfraktogramu karbonizatu PO_karb przypisano następujące fazy o numerach kart z bazy PDF4+: 01-089-2148 dla ZnS, 04-012-0489 dla CaCO_3 oraz 01-075-8320 dla SiO_2 .

Po procesie aktywacji fizycznej w temperaturze 1000°C w atmosferze CO_2 można zauważyć dodatkowe refleksy pochodzące od fazy o numerze karty 04-008-2848 dla $\text{Zn}_{0.67}\text{Fe}_{0.33}\text{S}$. Można również zaobserwować, że refleks fazy ZnS przy ok 27° skali 2θ stopniach uległ zwężeniu, co można przypisać wzrostowi krystalitów tej fazy w wyniku spiekania termicznego. Karbonizat wytwarzany jest w 500°C , dlatego spiekanie krystalitów jest prawdopodobne. Pomiar średniej wielkości krystalitów metodą Scherrera pozwala oszacować, że kryształy ZnS wzrosły z 19 do

63 nm w wyniku aktywacji w temperaturze 1000°C materiału PO_karb. Interesujące jest, że podobne wzrosty rozmiarów cząstek obserwowano na zdjęciach SEM przedstawionych na Rys. 18.

Spalenie próbki w powietrzu powoduje zmiany chemiczne substancji mineralnych. W popiele można zidentyfikować nowe refleksy, którym przypisano numery kart 01-079-2005 dla Zn_2SiO_4 oraz 04-015-7952 dla $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$.

Substancje mineralne zazwyczaj pogorszą właściwości sorpcyjne materiałów węglowych dlatego, że składają się z cięższych od węgla pierwiastków, a kryształy tych substancji wykazują powierzchnie właściwe kilka rzędów wielkości mniejszą od węgla aktywnych. Zjawisko to jest dobrze opisane w pracy [176].

Z punktu widzenia właściwości sorpcyjnych interesujące są zmiany jakie zachodzą podczas aktywacji fizycznej węgla. Zmiany w profilach refleksów (002) oraz (100) pozwalają na wyznaczenie rozmiarów tzw. stosów węglowych na podstawie wzorów. W Tab. 6 zamieszczono wartości L_c i L_a na podstawie dyfraktogramów próbek PO_karb oraz PO_1000_60.

Tab. 6 Parametry krystaliczne dla materiałów węglowych otrzymanych w wyniku pirolizy opon

Material	L_c [nm]	L_a [nm]	$d_{(002)}$ [nm]
PO_karb	1,00	0,79	0,366
PO_1000_60	1,03	1,44	0,369

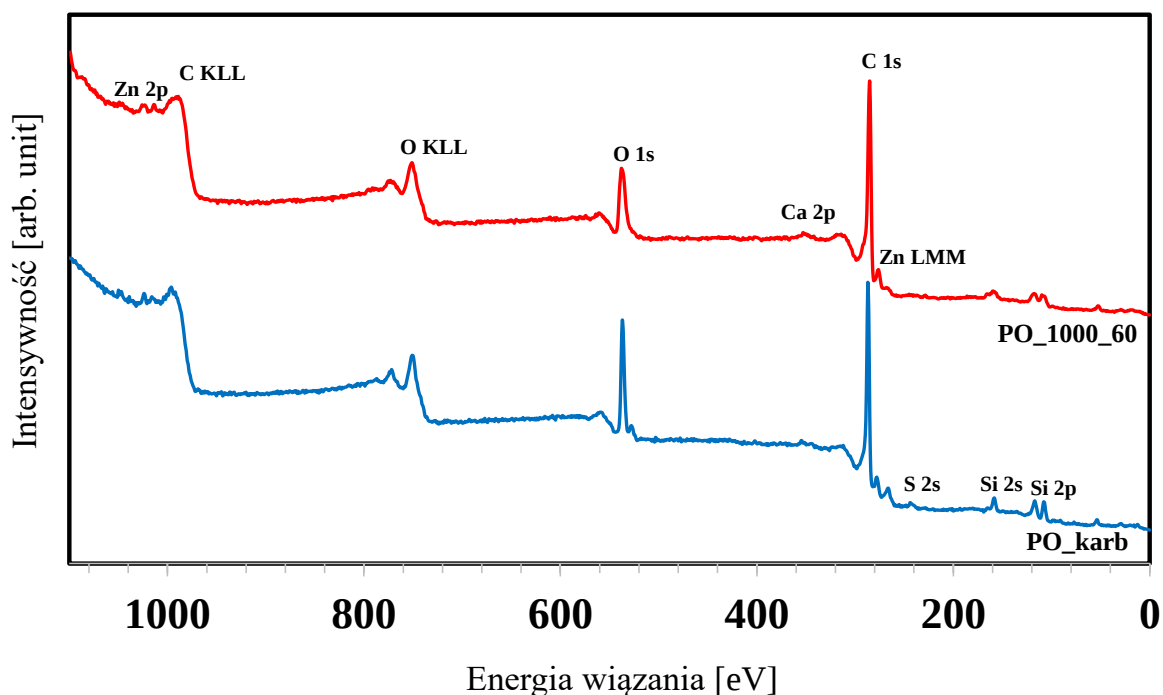
Zaobserwowano niewielki wzrost wysokości stosów węglowych L_c w wyniku aktywacji fizycznej. Natomiast zaobserwowano znacznie większy wzrost parametru L_a związanego z wielkością płatków grafenowych. Obserwowany wzrost parametru L_a można interpretować jako efekt znikania płatków grafenowych w wyniku reakcji węgla do gazowych produktów. W materiale preferencyjnie zostają płatki większe, co powoduje wzrost parametru L_a , który jest wartością średnią. Jeżeli zauważyć jedynie niewielki wzrost parametru L_c definiujący wysokość stosów węglowych to można postulować, że reakcja z CO_2 preferencyjnie zachodzi na brzegach płatków grafenowych, natomiast jest utrudniona na powierzchni płatka. Postulat ten jest uzasadniony z tego powodu, że zarówno sorpcje jak i reakcje chemiczne gazu z fazą stałą zachodzą preferencyjnie na defektach, a brzeg płatka grafenowego może być uważany za defekt.

Ostatni parametr tabeli to odległość międzypłaszczyznowa $d_{(002)}$. Wzrost tego parametru świadczy o rozwarstwianiu się płaszczyzn grafenowych w cząstkach grafitu w wyniku aktywacji fizycznej. Jest to pożądane zjawisko ponieważ w wyniku tego procesu powstają mikropory odpowiedzialne za pojemność sorpcyjną materiałów węglowych.

Należy zauważyć, że technika XRD wykorzystuje efekt dyfrakcji na równoległych płaszczyznach np. grafenowych. Jeżeli w wyniku rozwarstwienia powierzchnie grafenowe przestają być równoległe to nie dają one wkładu w intensywność refleksu (002) tj. przestają być „widoczne” dla techniki XRD. Dlatego należy być świadomym, że w przypadku materiałów węglowych o znacznych powierzchniach właściwych obecna może być znaczna ilość materiału węglowego w postaci amorficznej, którego parametr L_c nie definiuje. Jest to o tyle istotne, że amorficzne materiały węglowe często wykazują znaczne pojemności sorpcyjne związane z rozwiniętą powierzchnią właściwą.

Kolejnym ważnym parametrem charakteryzującym materiały węglowe jest skład chemiczny powierzchni określony metodą XPS. Na Rys. 21 zamieszczono widma XPS dla próbek PO_karb oraz PO_1000_60.

W spektrum można zidentyfikować większość pierwiastków wykrytych metodą EDS. Należy jednak podkreślić istotną różnicę obu metod. Metoda XPS podaje skład średni z głębokości do około 1 nm. Natomiast dla metody EDS głębokość ta jest trzy rzędy większa. Do analizy zjawisk sorpcyjnych istotna jest charakterystyka samej powierzchni ponieważ to na niej zachodzi adsorpcja cząsteczek, a do oddziaływania z zaadsorbowanymi cząsteczkami dochodzi wyłącznie z powierzchniowymi atomami.



RYS. 21 Widma XPS dla materiałów węglowych otrzymanych z pirolizy opon PO_karb oraz PO_1000_60. Zaznaczono sygnały z poziomów energetycznych oraz przejścia Augera

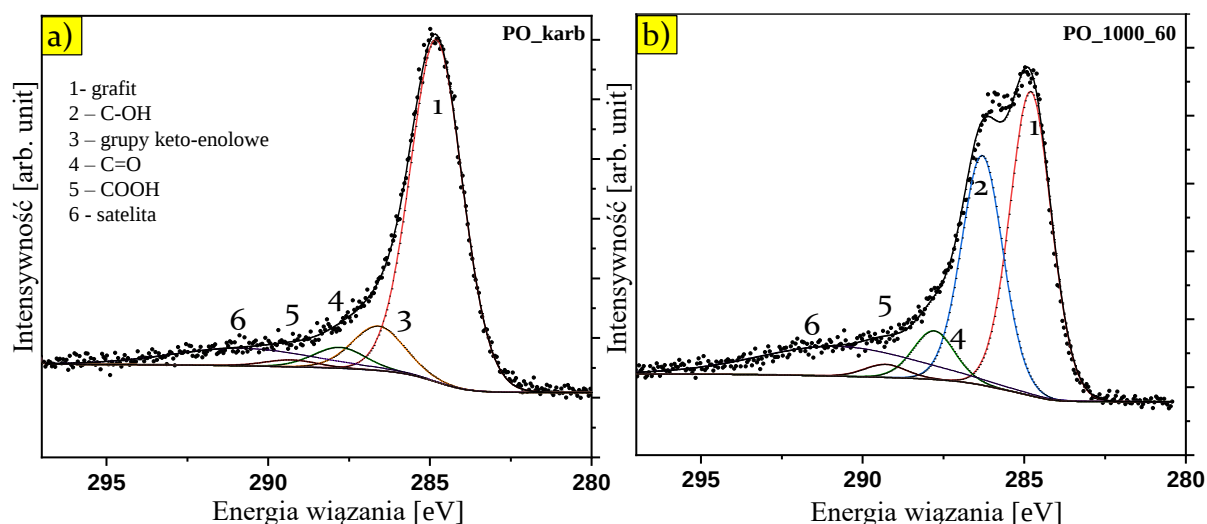
W Tab. 7 zamieszczono wyniki ilościowej analizy pierwiastkowej wykonanej na podstawie widm XPS.

Tab. 7 Skład pierwiastkowy na podstawie badań XPS

<i>Pierwiastek</i> <i>/ Linia</i>	Material	
	PO_karb	PO_1000_60
	<i>% at.</i>	<i>% at.</i>
<i>Zn 2p</i>	0,10	0,13
<i>C 1s</i>	68,15	75,04
<i>O 1s</i>	19,88	16,92
<i>S 2p</i>	3,06	2,18
<i>Ca 2p</i>	0,88	0,93
<i>Si 2p</i>	7,92	4,81

W wyniku aktywacji fizycznej węgla z serii SO obserwowany jest wzrost stężenia powierzchniowego węgla, cynku, wapnia oraz spadek tlenu, siarki oraz krzemu. Spadek stężenia powierzchniowego nie oznacza spadku zawartości w próbce, a jedynie spadek stężenia na powierzchni dostępnej dla adsorpcji.

Na sorpcję materiałów węglowych istotny wpływ mają tzw. grupy funkcyjne tj. wiązania węgla z tlenem na powierzchni węgla. Analizę jakościową oraz ilościową umożliwia rozplecenie sygnału C 1s na komponenty. Na Rys. 22 przedstawiono wysokorozdzielcze widma XPS z oznaczonymi komponentami dla wybranych próbek z serii PO.



RYŚ. 22 Wysokorozdzielcze widma XPS sygnału C1s dla materiałów węglowych otrzymanych z pirolizy opon. a) PO_karb, b) PO_1000_60. Numerami zaznaczono komponenty przypisane grupom funkcyjnym.

Proces aktywacji fizycznej powoduje wyraźną zmianę profilu sygnału C 1s. Zmiany ilościowe poszczególnych komponentów zamieszczono w Tab. 8.

Tab. 8 Udziały węgla w grupach funkcyjnych na podstawie rozplecenia sygnału C1s

Material	grafit	C-OH	keto-enol	C=O	COOH	satelita
	% at.					
PO_karb	74,2	0,0	9,6	4,5	1,5	10,2
PO_1000_60	42,9	32,4	0,0	6,9	1,8	15,9

Proces aktywacji spowodował znaczny wzrost zawartości grup C-OH oraz C=O, przy spadku zawartości grup keto-enolowych. Wzrost sygnału satelity zazwyczaj jest związany ze wzrostem zawartości węgla w postaci grafitu o hybrydyzacji sp^2 , co potwierdza skład pierwiastkowy z Tab. 7.

Zawartość heteroatomów takich jak tlen oraz azot silnie wpływa na właściwości sorpcyjne gazów [177]. W węglach aktywnych zawierających substancje mineralne trudne jest analityczne rozdzielanie tlenu obecnego w minerałach od tlenu obecnego na powierzchni węgla. Analiza profilu sygnału C 1s jest jedną z niewielu metod, która to umożliwia.

Parametrem, który był optymalizowany podczas prowadzonych badań była zdolność sorpcyjna względem ditlenku węgla oraz etenu. W Tab. 9 zamieszczono zmierzone wartości pojemności sorpcyjnych tych gazów w temperaturze 30°C dla ciśnienia 1 bar.

Tab. 9 Pojemności sorpcyjne materiałów węglowych w temperaturze 30°C dla ditlenku węgla, etenu oraz n-butanu

Material	CO₂ [mmol/g]	C₂H₄ [mmol/g]	C₄H₁₀ [mmol/g]	CO₂/C₂H₄ [mol/mol]
PO_karb	0,2	0,1	0,2	2,0
PO_800_60	0,3	0,1		3,0
PO_1000_0	0,4	0,4		1,0
PO_1000_30	0,4	0,4		1,0
PO_1000_60	0,4	0,5	1,1	0,8
PO_1000_120	0,3	0,3	1,2	1,0
PO_10000_180	0,1	0,2		0,5

W tabeli zamieszczono również wartości pojemności sorpcyjnych dla n-butanu dla niektórych próbek z serii PO. Podano również stosunek pojemności sorpcyjnych ditlenku węgla do etenu, co jest miarą selektywności materiałów węglowych względem tych gazów.

Aktywacja karbonizatu z serii PO powoduje zauważalny wzrost pojemności sorpcyjnej względem wszystkich badanych gazów. Optymalne czasy aktywacji fizycznej są różne dla różnych gazów. Są to 0, 60 oraz 120 minut w temperaturze 1000°C odpowiednio dla ditlenku węgla, etenu oraz n-butanu. Należy podkreślić, że im dłuższy czas aktywacji tym niższy uzysk węgla aktywnego ze względu na straty materiału związane z jego zgazowaniem. Seria PO zawierała w karbonizację najwięcej substancji mineralnych tj. 22 % wag. przez co efekt balastu szczególnie silnie rzutuje na pojemności sorpcyjne, w której pojemność sorpcyjna przeliczana jest na gram materiału. Otrzymane pojemności nie są duże w porównaniu do typowych węgli aktywnych dostępnych komercyjnie, niemniej jednak badany materiał jest produktem z recyklingu zużytych opon samochodowych (ELT). W efekcie materiały tego typu mogą być atrakcyjne ekonomicznie jeżeli weźmie się pod uwagę cenę surowca, opłaty środowiskowe oraz liczne programy wspomagające ochronę środowiska. Materiały te mogą znaleźć zastosowanie wszędzie tam, gdzie mało istotny jest ciężar sorbentu oraz jego objętość tj. np. w stacjonarnych stacjach oczyszczania gazów lub ich separacji.

Szczególnie wysokie pojemności sorpcyjne wykazał materiał PO_1000_120 względem n-butanu wynoszące 1,2 mmol/g, co jest sześciokrotnym wzrostem w odniesieniu do karbonizatu. Gazowy n-butan jest stosowany jako gaz modelowy do badania materiałów węglowych w celu sorpcji par benzyny. Dlatego materiały węglowe z serii PO po dalszej

optymalizacji może znaleźć zastosowanie w przeciwdziałaniu zjawiska oddychania zbiorników do przechowywania benzyny, w którym ze względu na dobowe wahania temperatury dochodzi do strat tego surowca.

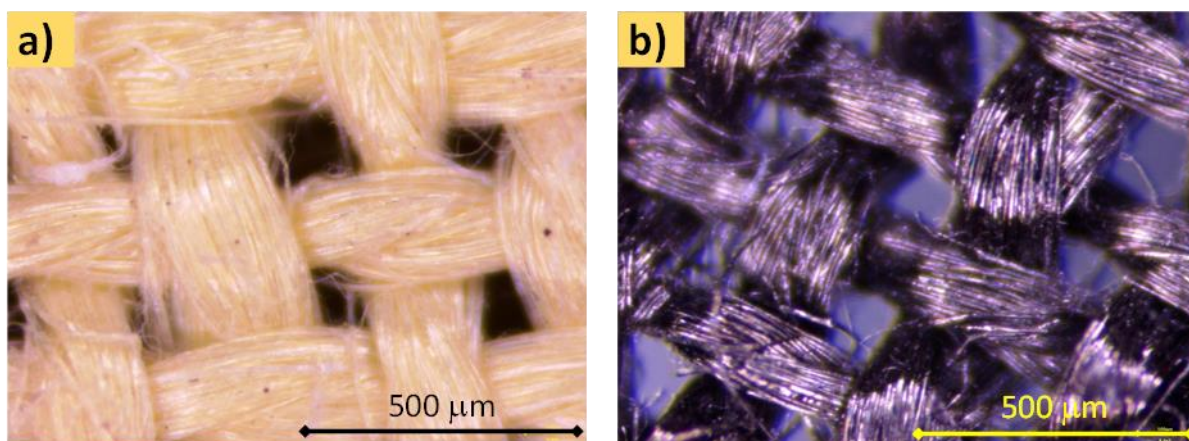
Analiza stosunku ditlenku węgla do etenu pozwala wnioskować, że największą różnicę w zdolnościach sorpcyjnych względem tych materiałów wykazują próbki PO_800_60 oraz PO_1000_180. W pierwszym przypadku preferencyjnie adsorbowany jest ditlenek węgla, natomiast w drugim eten. Dlatego pierwszy materiał mógłby znaleźć zastosowanie w oczyszczaniu etenu z ditlenku węgla, natomiast drugi oczyszczaniu ditlenku węgla z etenu. Należy dodać, że w przypadku takiego zastosowania mamy do czynienia z adsorpcją konkurencyjną i oczekiwane różnice w pojemnościach sorpcyjnych powinny być większe w porównaniu do wartości wyznaczonych dla sorpcji czystych gazów. Wysoka selektywność względem etenu koreluje z dużym udziałem satelity w widmie XPS C1s próbki PO_1000_180. Jak będzie wykazane w dalszej części pracy duży udział satelity koreluje z niską zawartością heteroatomów na powierzchni węgla oraz znaczną ilością węgla o hybrydyzacji sp^2 .

Precyzyjne określenie zjawisk odpowiedzialnych za adsorpcje gazów na sorbentach tak zanieczyszczonych jak materiały węglowe pochodzące z pirolizy opon jest bardzo trudne ze względu na ich złożony skład, strukturę oraz zmiany zachodzące podczas aktywacji. Analiza zjawisk elementarnych jest znacznie łatwiejsza w przypadku materiałów węglowych otrzymywanych z czystszych polimerów takich jak aramid oraz alkohol poli(furfurylowy) opisanych w dalszej części pracy. Ze względu na te utrudnienia oraz niskie właściwości sorpcyjne zrezygnowano z wykonania pełnej charakterystyki wszystkich materiałów z serii PO. Niemniej jednak jak już wspomniano materiały te mają znaczny potencjał ze względu na cenę oraz aspekty związane z ochroną środowiska.

3.2. Materiały węglowe z pirolizy aramidów (Kevlar) - Seria AR

Zastosowanie dostępnych komercyjnie polimerów jako prekursorów materiałów węglowych zapewnia większość czystości oraz inne zalety takie jak np. możliwość formowania pożądanych struktur np. mat wytworzonych z włókien. Przykładem takiego materiału są maty aramidowe znane pod nazwą handlową Kevlar. Zalety tego typu materiałów związane są z wyższą ceną, niemniej jednak lepsze właściwości użytkowe często uzasadniają wyższą cenę.

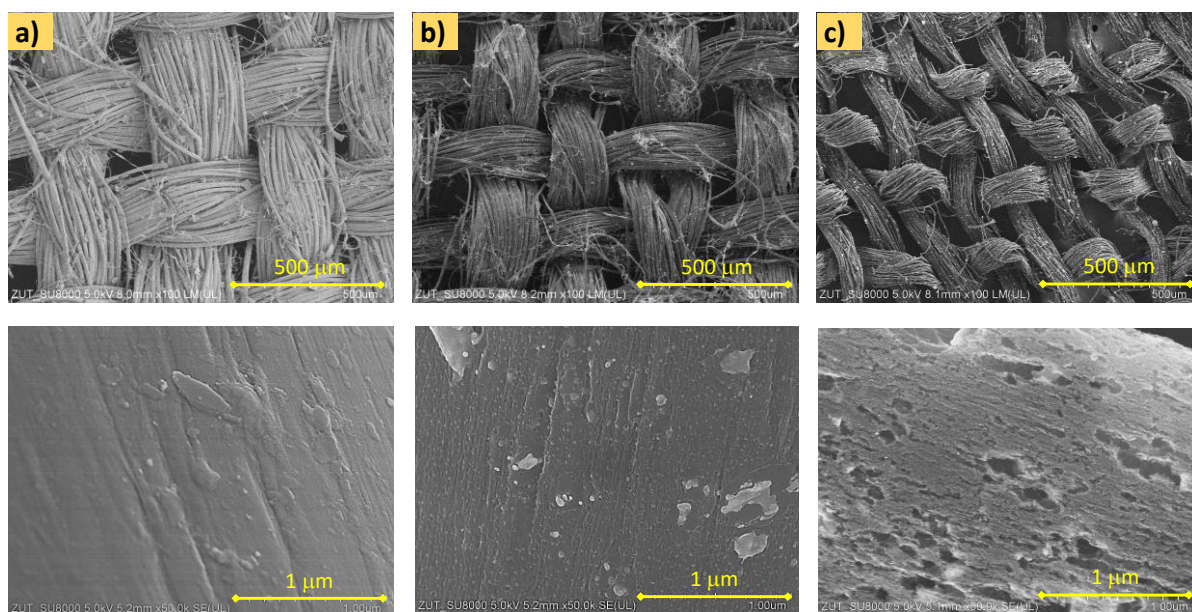
Na Rys. 23 przedstawiono zdjęcia wykonane mikroskopem optycznym dla maty aramidowej (AR_prek) oraz tego samego materiału po procesie karbonizacji (AR_karb).



RYS. 23 Zdjęcia wykonane mikroskopią optyczną dla maty aramidowej przed i po karbonizacji. a) AR_prek; b) AR_karb [178]

Zdjęcie pokazuje, że struktura prekursora zostaje zachowana po procesie karbonizacji. W przypadku karbonizatu AR_karb włókna są koloru czarnego oraz wykazują metaliczny połysk, co może być związane z obecnością w tym materiale grafitu, który wykazuje przewodność elektryczną, co tłumaczy metaliczny połysk. Siatkowa struktura karbonizatu może mieć istotne znaczenie przy zastosowaniu tego materiału jako sorbent gazów, ponieważ opory przepływu w takim wypadku są znacznie mniejsze w porównaniu do warstw materiałów w formie proszku.

Na Rys. 24 przedstawiono zdjęcia wykonane skaningowym mikroskopem elektronowym dla prekursora, karbonizatu oraz materiału po aktywacji fizycznej ditlenkiem węgla w temperaturze 1000°C.

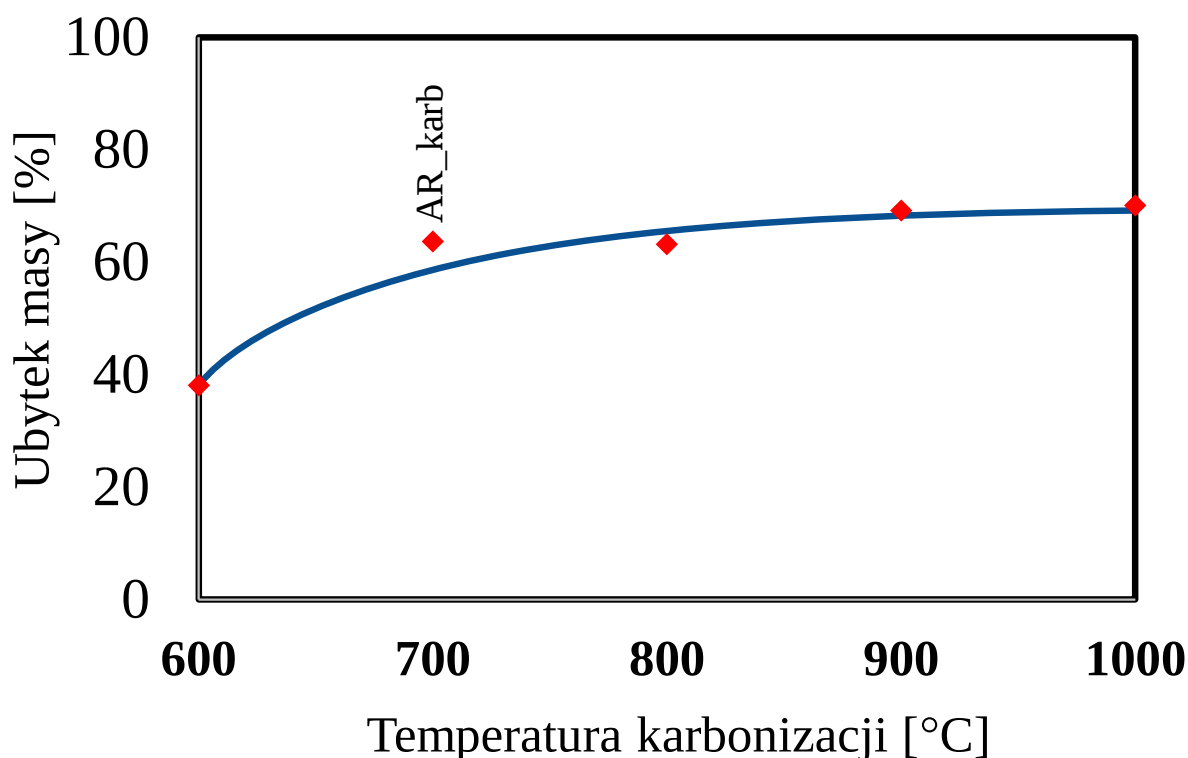


RYS. 24. Zdjęcia SEM dla maty aramidowej przed i po karbonizacji dla powiększeń 100 i 50 000x a) AR_prek, b) AR_karb, c) AR_1000_30 [178]

Wyraźnie jaśniejszy obraz SEM dla polimerowego prekursora AR_prek wynika z napylenia polimeru złotem celem uniknięcia efektów ładowania materiału, a w konsekwencji lepszej jakości zdjęcia. Inne materiały zawierały węgiel w postaci przewodzącego prąd grafitu nie wymagały napylenia metalem.

O ile nieobserwowane są zmiany grubości włókien po procesie karbonizacji, to materiał aktywowany fizycznie wykazuje zauważalne zmniejszenie średnicy włókien. Najprawdopodobniej jest to spowodowane ubytkiem masy związanej z gazyfikacją materiału węglowego. Zdjęcia przy powiększeniu 50 000 x pokazują zwartą strukturę powierzchni prekursora bez widocznej porowatości. Jest to oczekiwany wynik dla polimeru aramidowego. W przypadku karbonizatu można dostrzec niewielką porowatość. Natomiast materiał aktywowany fizycznie wykazuje dobrze rozwiniętą strukturę porowatą. Jest to cecha pożądana w przypadku zastosowania materiału jako sorbentu. Największe obserwowane pory mają rozmiar ok. 200 nm. Można zaobserwować, że pory układają się wzdłuż linii włókien, co jest najprawdopodobniej związane ze sposobem wytwarzania włókien kevlarowych. Podczas tworzenia włókien łańcuchy polimeru aramidowego układają się równolegle do włókien. Proces ten wpływa na strukturę polimeru, a w konsekwencji na strukturę karbonizatu. Tworzenie się preferowanych geometrycznych kierunków procesu zgazowania materiału wskazuje na niehomogeniczność przestrzenną karbonizatu.

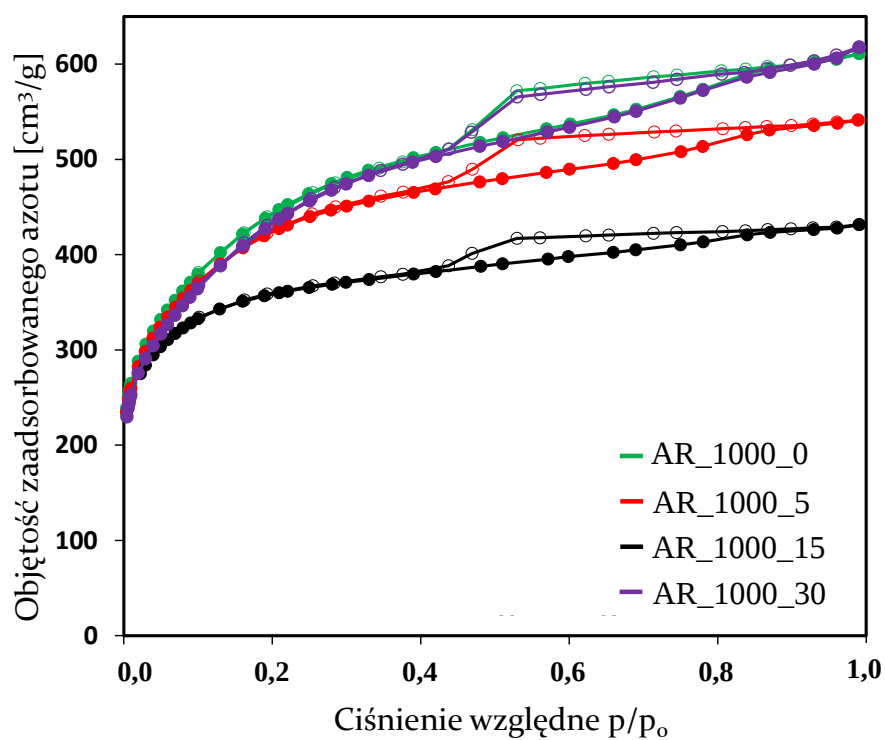
Jako temperaturę procesu karbonizacji przyjęto 700°C, co wynika z zależności przedstawionej na Rys. 25. Zależność pokazuje ubytek procentowy masy prekursora polimerowego w wyniku karbonizacji w danej temperaturze w atmosferze azotu. Z zależności można wyciągnąć wniosek, że rozkład polimeru do węgla zachodzi w znacznym stopniu w przedziale temperatur 600 do 700°C. Karbonizacja w wyższych temperaturach nie prowadzi do dalszych znaczących ubytków masy związanych z rozkładem polimeru. Dlatego do celów aplikacyjnych ze względu na koszt energii niezbędnej do karbonizacji materiału, koszt urządzeń itp. optymalna temperatura karbonizacji to 700°C. Materiały powstałe w wyniku aktywacji fizycznej wytwarzane były z karbonizatu otrzymywanego w temperaturze 700°C.



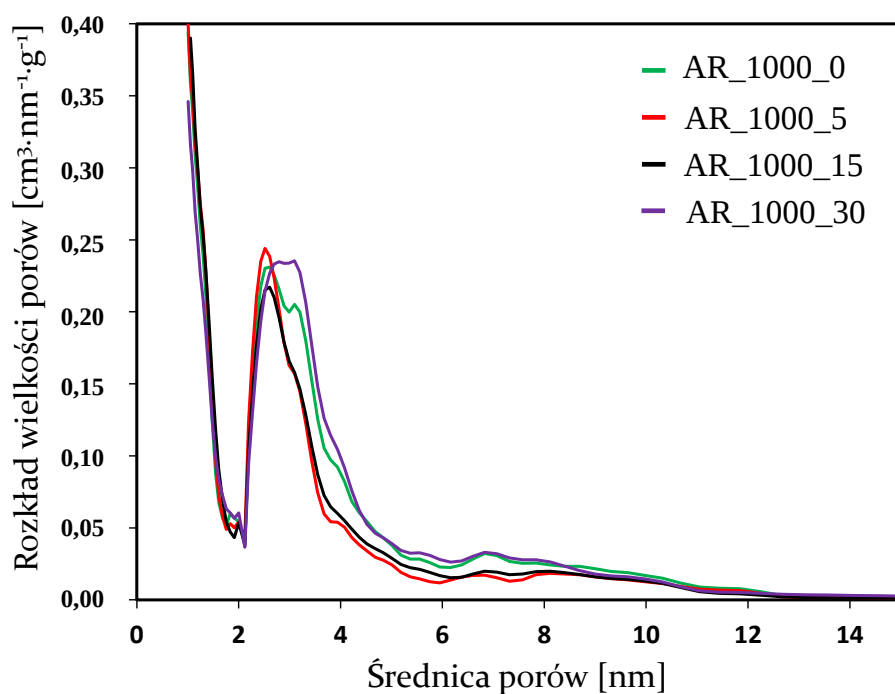
Rys. 25 Zależność ubytku masy prekursora polimerowego od temperatury karbonizacji w atmosferze azotu. Zaznaczono materiał wyjściowy użyty do aktywacji fizycznej

Na Rys. 26 przedstawiono izotermy adsorpcji/desorpcji azotu w temperaturze 77 K dla karbonizatu oraz materiałów węglowych aktywowanych w temperaturze 1000°C w czasie od 0 do 30 minut.

Według klasyfikacji IUPAC kształt zaprezentowanych izoterm można zaklasyfikować jako typ I_b oraz IV_a. Typ I_b jest charakterystyczny dla materiałów z szerokim zakresem rozmiarów mikroporów oraz wąskich mezoporów maksymalnie do 2,5 nm. Obecność mikroporów potwierdza także szybki narost zaadsorbowanego azotu dla niskich wartości ciśnienia względnego. Z drugiej strony obecność histerezy wskazuje na obecność porów o rozmiarach powyżej 4 nm, co jest charakterystyczne dla materiałów mezoporowatych. Stąd też przypisanie do typu IV_a wg. klasyfikacji IUPAC. Wyznaczony rozkład wielkości porów przedstawiono na Rys. 27.



Rys. 26 Izotermy adsorpcji/desorpcji azotu w temperaturze 77 K. Punkty pomiarowe pełne oraz puste oznaczają odpowiednio adsorpcję i desorpcję [178]



Rys. 27 Rozkład wielkości porów dla węgla aktywnego otrzymanego z aramidu na podstawie sorpcji azotu w temperaturze 77 K [178]

Można zaobserwować znaczny udział mikroporów, ale także udział mezoporów w zakresie 2-6 nm. Dokładne parametry teksturalne zestawiono w Tab. 10.

Tab. 10 Parametry teksturalne materiałów węglowych z serii AR na podstawie sorpcji N₂ [178]

Material	SSA [m ² /g]	Objętość porów [cm ³ /g]		
		V _{total}	V _{micro}	V _{meso}
AR_karb	3	0,01		
AR_1000_0	1611	0,95	0,35	0,53
AR_1000_5	1556	0,84	0,37	0,41
AR_1000_15	1593	0,87	0,39	0,42
AR_1000_30	1586	0,96	0,32	0,57

Można zaobserwować, że największą objętość mikroporów wykazuje materiał AR_1000_15 aktywowany przez 15 minut. Natomiast największą objętość mezoporów wykazuje materiał najdłużej aktywowany AR_1000_30. Aktywacja zwiększyła znacznie powierzchnię właściwą wszystkich aktywowanych materiałów z 3 do ok 1600 m²/g. Całkowita objętość porów jest pomijalnie mała dla karbonizatu i wzrasta od 84 do 96 razy dla próbek aktywowanych.

Sorpcja azotu w temperaturze 77 K umożliwia pomiar porów jedynie od 1,2 nm do 100 nm. Pomiar porów o mniejszych rozmiarach umożliwia sorpcja ditlenku węgla w 0°C. W Tab. 11 zestawiono parametry uzyskane w wyniku tego typu pomiarów.

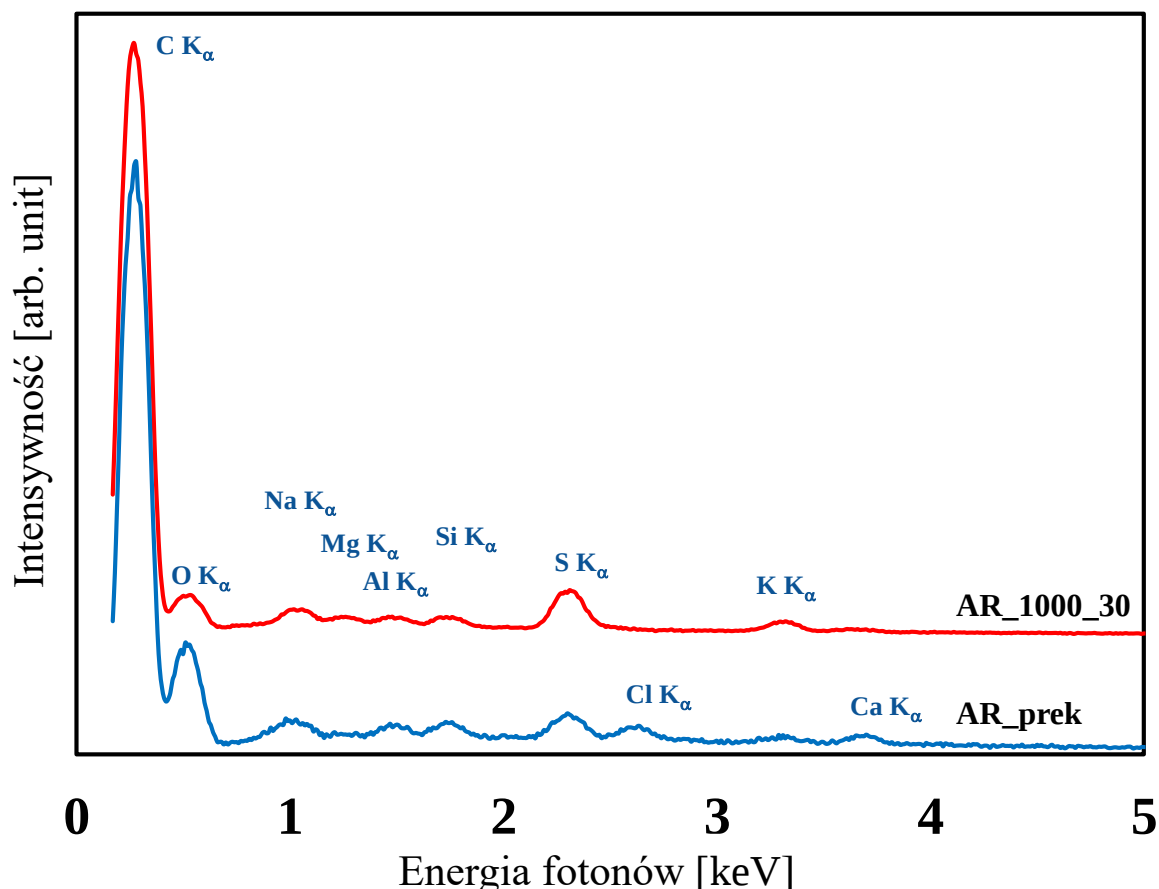
Tab. 11 Parametry teksturalne materiałów węglowych z serii AF na podstawie sorpcji CO₂ [178]

Material	S _{CO2} [m ² /g]	Objętość porów [cm ³ /g]		
		V _{0,7}	V _{0,8}	V _{1,0}
AR_1000_0	679	0,15	0,18	0,21
AR_1000_5	707	0,15	0,18	0,21
AR_1000_15	729	0,17	0,19	0,22
AR_1000_30	670	0,14	0,17	0,20

Próbka aktywowana przez 15 minut wykazała najwyższe wartości mierzonych parametrów. Objętości porów do 0,7 oraz 0,8 nm odpowiadają za sorpcję ditlenku węgla w temperaturach odpowiednio 0 oraz 30°C. Natomiast pory do 1,0 nm są kluczowe dla sorpcji etenu w temperaturze 30°C [31].

Połączenie mikroskopii elektronowej z mikroanalizą rentgenowska umożliwia oznaczenie składu pierwiastkowego próbek. Na Rys. 28 przedstawiono widma EDS dla

aramidowego prekursora polimerowego oraz otrzymanego z niego węgla aktywnego AR_1000_30.



Rys. 28 Widma EDS dla prekursora polimerowego oraz próbki aktywowanej z serii AR

Na podstawie widm EDS można stwierdzić, że dostępne komercyjnie maty aramidowe wykazują znaczny udział pierwiastków wchodzących w skład związków nieorganicznych. Proces produkcji Kevlaru prowadzony jest w obecności kwasu siarkowego(VI) jako rozpuszczalnika, który w końcowym procesie jest usuwany. Użycie kwasu siarkowego(VI) tłumaczy obecność związków siarki w materiale. Obecność chloru wynika z reakcji polimeryzacji aramidów (patrz Rys. 5). Obecność pozostałych pierwiastków innych niż siarka, węgiel oraz tlen można przypisać procesowi produkcyjnemu włókien wymagającym pokryciem ich substancjami mineralnymi np. związkami krzemu aby poprawić ich właściwości adhezyjne przy zastosowaniu w kompozytach polimerowych. Stosuje się także substancje mineralne chroniące Kevlar przed promieniowaniem UV, które powoduje jego rozkład. Ze względu na niską rozdzielczość metody EDS w widmie nie obserwujemy obecności azotu obecnego w próbkach, ponieważ pokrywa się on z sygnałem węgla odpowiednio 392 eV oraz 277 eV. Skład

pierwiastkowy wyznaczony metodą EDS otrzymanego węgla aktywnego w % wag. przedstawiono w Tab. 12 natomiast w % at. w Tab. 13.

Tab. 12 Skład pierwiastkowy wyznaczony metodą EDS dla prekursora oraz węgla aktywowanego z serii AR w % wag.

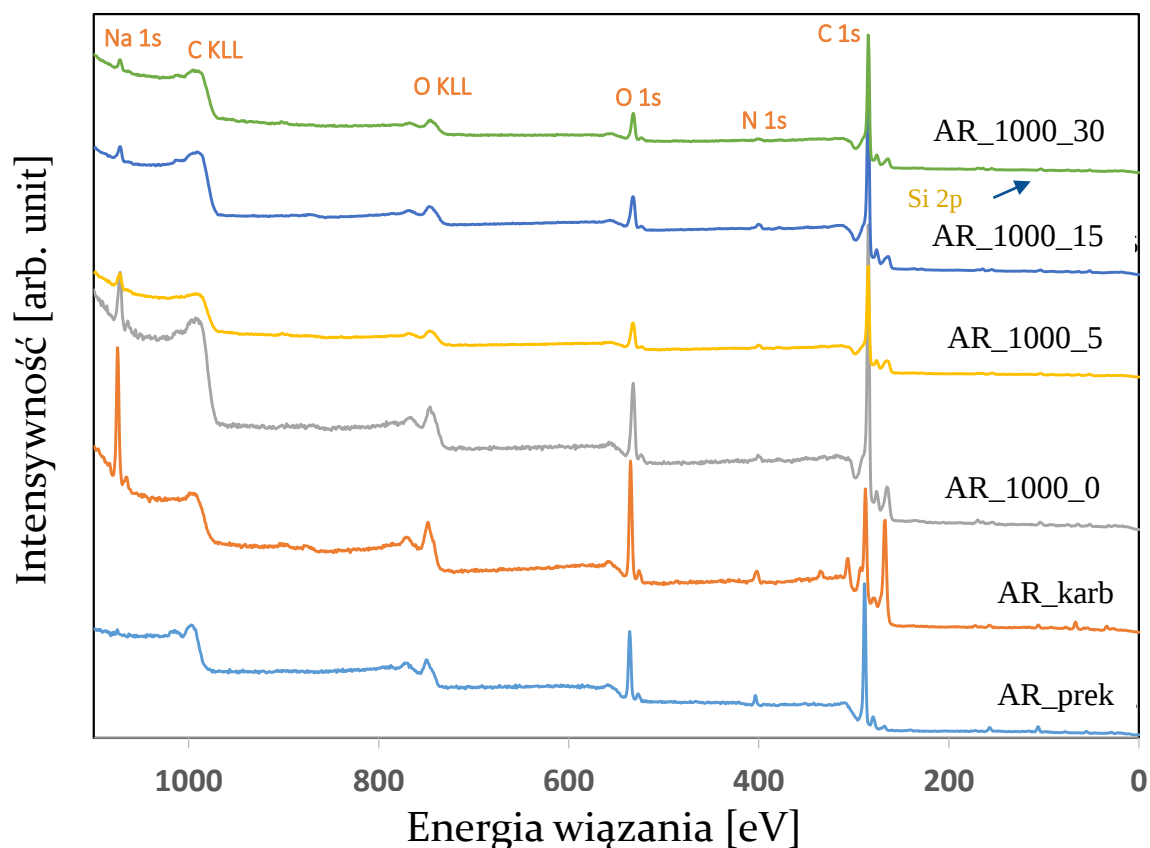
<i>Pierwiastek / Linia</i>	Material	
	AR_prek	AR_1000_30
	% wag.	
<i>C K</i>	62,2	86,9
<i>O K</i>	31,3	1,4
<i>Na K</i>	1,7	2,0
<i>Mg K</i>	-	0,9
<i>Al K</i>	0,5	0,8
<i>Si K</i>	0,8	1,4
<i>S K</i>	1,5	4,7
<i>Cl K</i>	0,9	-
<i>K K</i>	0,5	1,6
<i>Ca K</i>	0,6	0,4

Tab. 13 Skład pierwiastkowy wyznaczony metodą EDS dla prekursora oraz węgla aktywowanego z serii AR w % at.

<i>Pierwiastek / Linia</i>	Material	
	AR_prek	AR_1000_30
	% at.	
<i>C K</i>	70,4	93,7
<i>O K</i>	26,6	1,1
<i>Na K</i>	1,0	1,1
<i>Mg K</i>	-	0,5
<i>Al K</i>	0,3	0,4
<i>Si K</i>	0,4	0,6
<i>S K</i>	0,6	1,9
<i>Cl K</i>	0,4	-
<i>K K</i>	0,2	0,5
<i>Ca K</i>	0,2	0,1

Myślnik w tabeli oznacza stężenie poniżej poziomu oznaczalności. W przypadku chloru obserwujemy zanik tego pierwiastka po pirolizie, natomiast w przypadku magnezu stężenie wzrosło do poziomu umożliwiającego jego detekcję.

Technika XPS w porównaniu do EDS umożliwia oznaczenie zawartości pierwiastków chemicznych ze znacznie niższej głębokości próbkowania. Są to głębokości odpowiednio rzędu 1 μm oraz 1 nm, a więc różniące się 3 rzędy wielkości. Na Rys. 29 przedstawiono widma XPS dla badanych materiałów. Opisano sygnały związane z elektronami wybitymi przez fotony rentgenowskie jak również przejścia augerowskie. W przypadku prekursora obserwowane są sygnały węgla, tlenu oraz azotu oczekiwane na podstawie składu polimeru.



Rys. 29 Widma XPS dla materiałów węglowych otrzymanych z Kevlaru. Zaznaczono sygnały z poziomów energetycznych oraz przejścia Augera [178]

Obserwowane są niewielkie sygnały od krzemu, którego związki mogły zostać wprowadzone na powierzchnię włókien w czasie przemysłowej produkcji materiału np. w celu zmniejszenia tarcia. Obecność azotu jako heteroatomu wpływającego na właściwości chemiczno-fizyczne materiałów węglowych jest pożądana w niektórych zastosowaniach. Przykładowo niektóre doniesienia literaturowe wskazują na zwiększenie sorpcji ditlenku węgla w przypadku grup funkcyjnych z azotem na powierzchni węgla [177]. Proces karbonizacji skutkuje pojawieniem się silnego sygnału pochodzącego od sodu. Można wnioskować, że związki sodu były

wbudowane w strukturę polimeru i w wyniku segregacji pojawiły się na powierzchni dopiero podczas procesu karbonizacji. Zawartość sodu spada wraz z czasem aktywacji fizycznej w temperaturze 1000°C, co można tłumaczyć przechodzeniem do fazy gazowej jego związków. Podobnie zawartość tlenu oraz azotu spada wraz z czasem aktywacji, a w materiale wzrasta zawartość węgla.

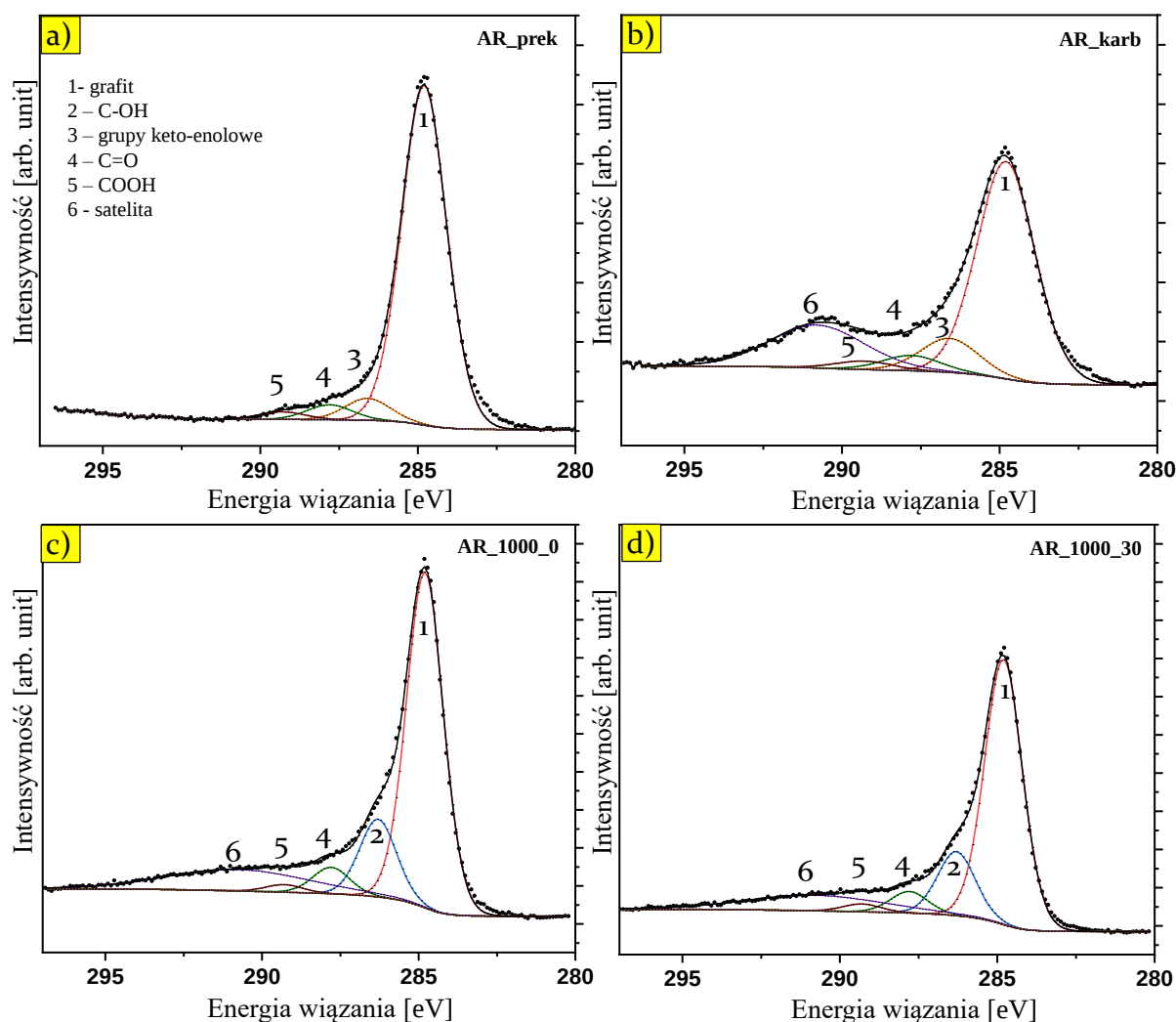
Precyzyjne dane liczbowe zmiany stężeń powierzchniowych zawarto w Tab. 14.

Tab. 14 Skład powierzchniowy określony metodą XPS [178]

Material	Skład powierzchniowy				
	C	O	N	Si	Na
	% at.				
AR_prek	78,6	15,0	3,0	3,1	0,3
AR_karb	66,4	19,6	4,8	1,6	7,6
AR_1000_0	84,1	10,6	1,7	1,2	2,4
AR_1000_5	82,1	12,0	2,4	1,6	1,9
AR_1000_15	89,2	6,9	2,6	0,7	0,6
AR_1000_30	87,9	8,4	1,4	1,3	1,0

Można zauważyć, że w przypadku metody EDS oznaczenia stężeń pierwiastków oraz ich ilości są różne od wartości otrzymanych metodą XPS. Różnice te można wyjaśnić nie tylko różną głębokością próbkowania różniącą się ok. 3 rzędy wielkości. Kolejną przyczyną mogło być to, że w przypadku techniki EDS analizujemy materiał punktowo z obszaru zależnym od powiększenia o szerokości typowo od 1 do 100 μm . W przypadku metody XPS analizowany obszar ma szerokość ok. 1 cm. Dlatego wyniki pomiaru w metodzie XPS są bardziej uśrednione. Natomiast decydującym czynnikiem mogło być utarcie materiału w przypadku metody XPS, podczas gdy w przypadku metody EDS pomiary były wykonywane dla próbki w postaci nienaruszonych mat. Dlatego w przypadku metody XPS minerały obserwowane metodą EDS mogły zostać pokryte warstwą węgla, co skutkowało skutecznym ekranowaniem substancji mineralnych. Konkluzja ta nie dotyczy prekursora polimerowego, którego nie dało się utrzyć. Powyższe rozumowanie uzasadnia znaczne różnice w stężeniu krzemu pomiędzy prekursorem, a karbonizatem. Z porównania wyników stężenia otrzymanych metodą EDS oraz XPS można wysnuć zatem wniosek, że substancje mineralne są obecne przede wszystkim na powierzchni włókien materiału. Wniosek ten jest spójny z procesem produkcji komercyjnych włókien Kevlaru, w którym na powierzchnię polimeru wprowadza się dodatkowe substancje mineralne poprawiające właściwości użytkowe materiału.

Podobnie jak to było w przypadku materiałów z serii PO istotne jest określenie grup funkcyjnych występujących na powierzchni węgla, ponieważ grupy te istotnie wpływają na właściwości sorpcyjne. Na Rys. 30 przedstawiono rozplecione sygnały C1s dla prekursora, karbonizatu oraz dwóch wybranych materiałów aktywowanych fizycznie AR_1000_0 oraz AR_1000_30 wykazujących największe sorpcje względem ditlenku węgla oraz etenu w temperaturze 30°C.



Rys. 30 Wysokorozdzielcze widma XPS sygnału C1s dla Kevlaru oraz materiałów węglowych otrzymanych z Kevlaru a) AR_prek, b) AR_karb, c) AR_1000_0, d) AR_1000_30. Numerami zaznaczono komponenty przypisane grupom funkcyjnym

Dane ilościowe zawartości poszczególnych grup funkcyjnych we wszystkich badanych materiałach z serii AR zestawiono w Tab. 15.

W sygnale prekursora nie obserwujemy obecności grup C-OH oraz satelity. Grupy C-OH nie występują w strukturze aramidów natomiast sygnał satelity jest charakterystyczny dla materiałów przewodzących zawierających grafit w swojej strukturze. Satelita pojawia się

dopiero w widmie dla karbonizatu oraz materiałów aktywowanych, co jest zrozumiałe, ponieważ materiały te zawierają węgiel o hybrydyzacji sp^2 oraz wykazują przewodność elektryczną.

Karbonizat wykazuje obecność grup keto-enolowych natomiast nie występują na jego powierzchni grupy C-OH. Sytuacja odwrotna jest w przypadku materiałów aktywowanych, które zawierają grupy C-OH, a obserwowany jest zanik grup keto-enolowych.

Tab. 15 Udziały węgla w grupach funkcyjnych na podstawie rozplecenia sygnału C1s

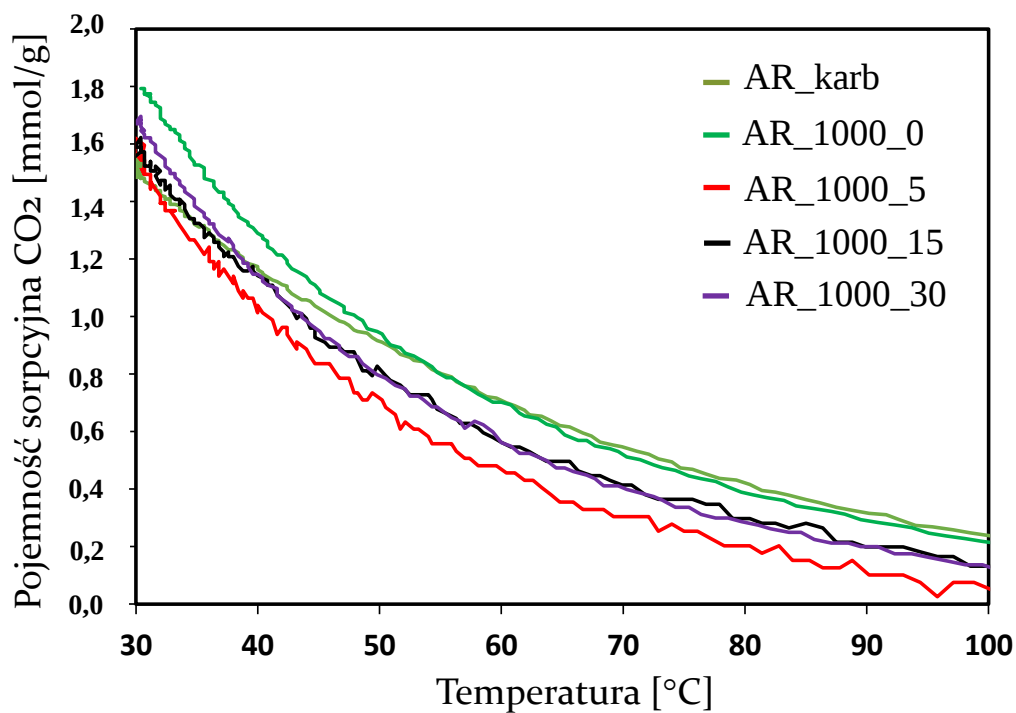
Material	grafit	C-OH	keto-enol	C=O	COOH	satelita
% at.						
AR_prek	88,5	0,0	5,7	3,9	2,0	0,0
AR_karb	62,9	0,0	9,8	4,4	2,4	20,4
AR_1000_0	63,3	14,7	0,0	5,0	1,4	15,7
AR_1000_5	59,0	18,0	0,0	4,8	1,8	16,4
AR_1000_15	65,1	15,4	0,0	5,4	1,8	12,3
AR_1000_30	63,9	15,4	0,0	5,2	1,9	13,7

Generalnie w aktywowanych materiałach zawartość grup funkcyjnych jest zbliżona i nie można zaobserwować wyraźnej tendencji wzrostu lub spadku udziału którejkolwiek z grup. Wyjątkiem jest materiał AR_1000_5, w którym obserwuje się wyraźnie większy sygnał pochodzący od grup C-OH oraz słabszy sygnał od grafitu.

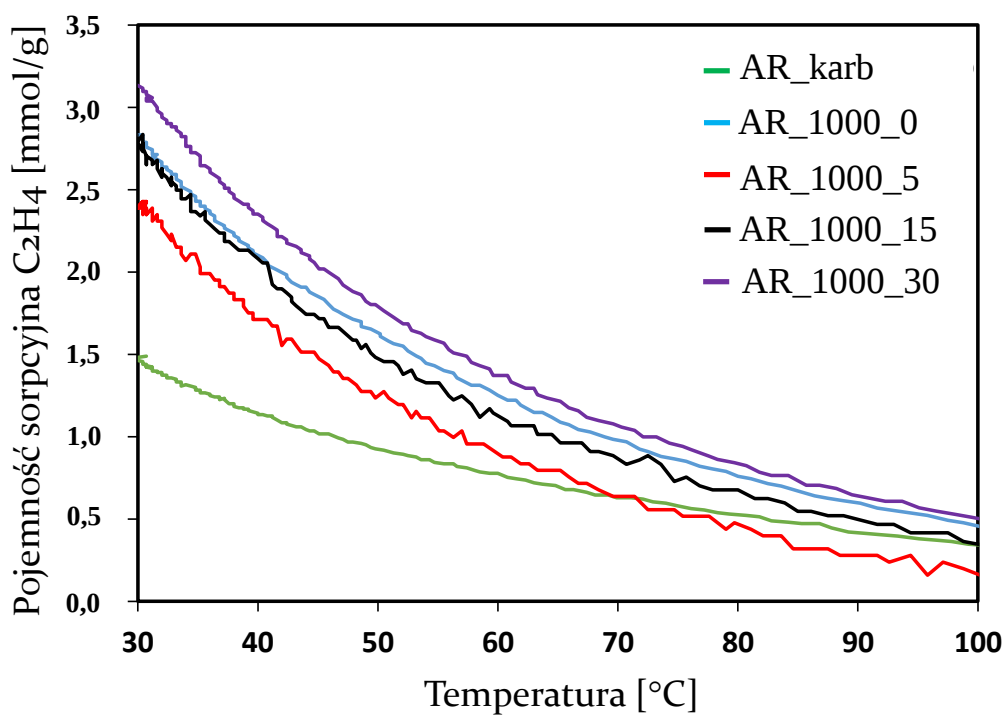
Pojemności sorpcyjne dla materiałów węglowych z serii AR wyznaczono metodą termogravimetryczną. Materiał ogrzewano w atmosferze badanego gazu a następnie chłodzono monitorując wzrost masy próbek węglowych związany z sorpcją gazu. Na Rys. 31 przedstawiono krzywe termogravimetryczne obrazujące wzrost masy próbek związany z sorpcją ditlenku węgla w przeliczeniu na pojemność sorpcyjną.

Wszystkie materiały wykazują znikomą pojemność sorpcyjną powyżej 100°C. Interesujące jest, że karbonizat wykazuje lepsze pojemności sorpcyjne powyżej temperatury ok 60°C w porównaniu do materiałów aktywowanych fizycznie. Poniżej temperatury ok 60°C największe pojemności sorpcyjne wykazują materiały AR_1000_0 oraz AR_1000_30.

Znacznie większy wpływ aktywacji obserwowany jest na sorpcję etenu. Na Rys. 32 przedstawiono analogiczne krzywe z pomiarów termogravimetrycznych dla etenu.



Rys. 31 Pomiary pojemności sorpcyjnej względem CO₂ wykonane metodą TGA



Rys. 32 Pomiary pojemności sorpcyjnej względem C₂H₄ wykonane metodą TGA

W Tab. 16 zestawiono pojemności sorpcyjne ditlenku węgla oraz etenu w temperaturze 30°C dla materiałów węglowych otrzymanych z włókien aramidowych. Podano również stosunek tych pojemności, który jest miarą selektywności adsorpcji tych gazów. Natomiast w Tab. 17 podano pojemności sorpcyjne względem ditlenku węgla w temperaturze 0°C dla materiałów aktywowanych.

Tab. 16 Pojemności sorpcyjne materiałów węglowych w temperaturze 30°C dla ditlenku węgla oraz etenu [178]

Material	CO₂ [mmol/g]	C₂H₄ [mmol/g]	CO₂/C₂H₄ [mol/mol]
AR_karb	1,4	1,4	1,0
AR_1000_0	1,8	2,8	0,6
AR_1000_5	1,6	2,5	0,6
AR_1000_15	1,5	2,8	0,5
AR_1000_30	1,7	3,1	0,5

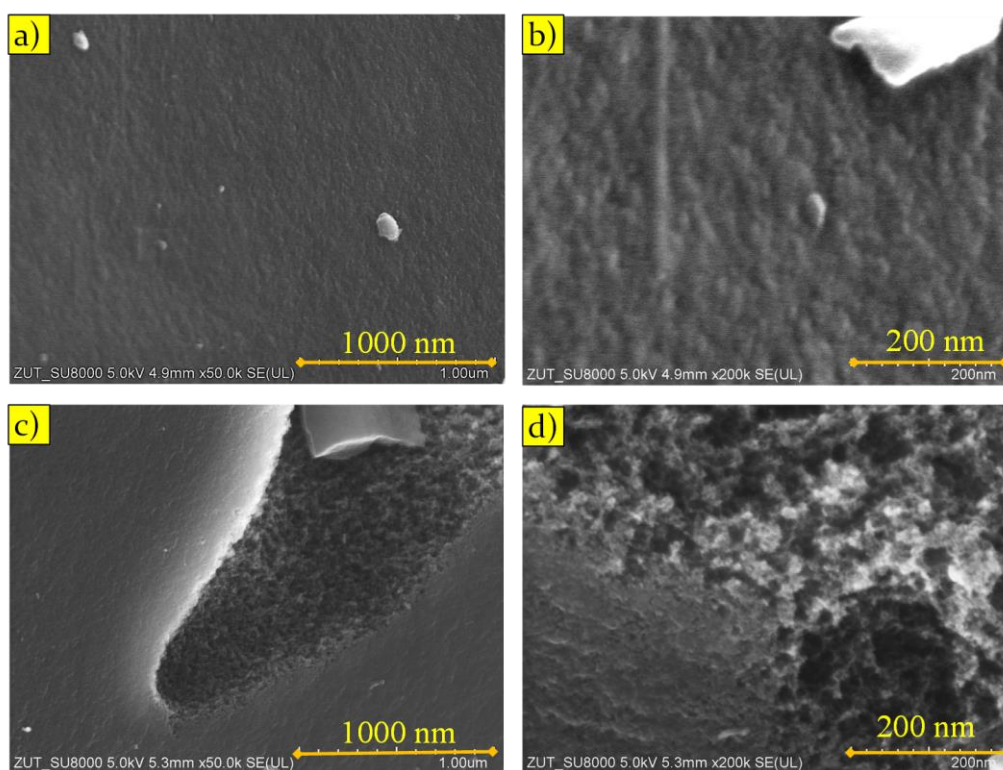
Tab. 17 Pojemności sorpcyjne w temperaturze 0°C aktywowanych materiałów węglowych dla ditlenku węgla [178]

Material	CO₂ [mmol/g]
AR_1000_0	3,6
AR_1000_5	3,5
AR_1000_15	3,8
AR_1000_30	3,3

Analiza zależności parametrów charakteryzujących te materiały z wartościami pojemności sorpcyjnych oraz selektywności pozwoliła zauważyć poniżej przedstawione korelacje oraz wnioski.

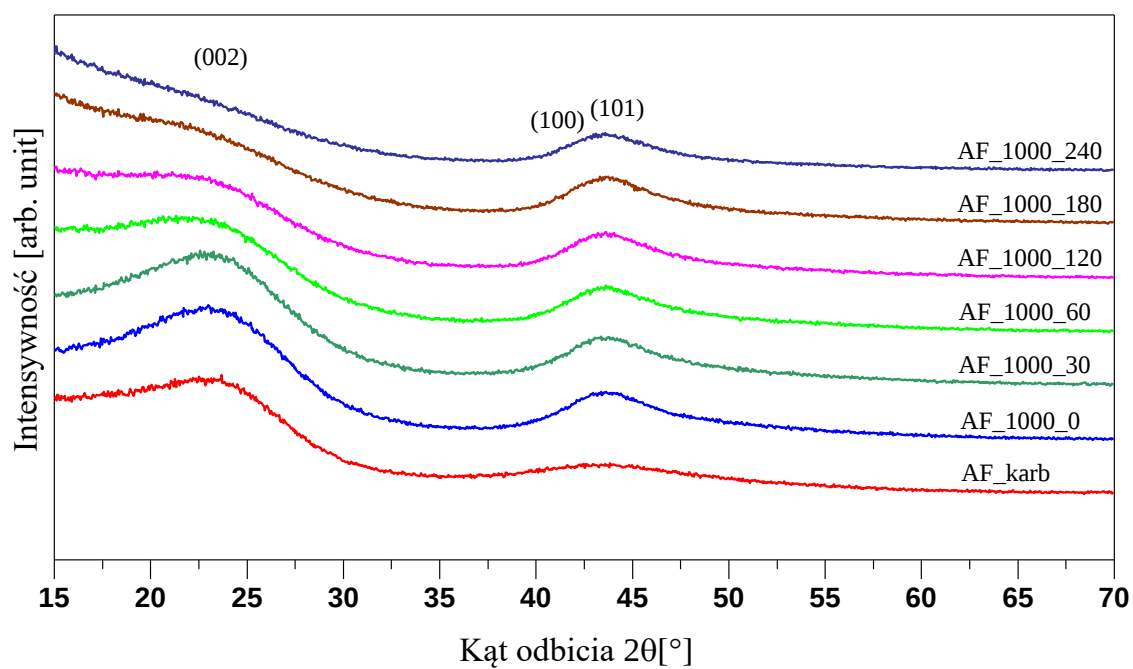
3.3. Materiały węglowe z pirolizy alkoholu poli(furfurylowego)- Seria AF

Morfologię karbonizatu oraz węgla aktywnego wytworzonego z alkoholu poli(furfurylowego) zbadano za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej. Na Rys. 33 przedstawiono otrzymane zdjęcia. Można zaobserwować, że próbki karbonizatu nie wykazują porowatości nawet przy powiększeniach 200 000x. Natomiast próbka aktywowana fizycznie w 1000°C przez 60 minut wykazuje silnie porowatą strukturę. Rozmiary najmniejszych obserwowalnych elementów dla porowatej struktury są rzędu 10 nm. Ze względu na ograniczoną rozdzielczość skaningowej mikroskopii elektronowej nie można zaobserwować mniejszych porów oraz struktur, które na pewno powstały w wyniku procesu aktywacji ditlenkiem węgla.



Rys. 33 Zdjęcia SEM dla powiększeń 50 000x oraz 200 000x a) b) AF_carb; c) d) AF_1000_60

Na Rys. 34 przedstawiono dyfraktogramy dla karbonizatu oraz węgla aktywowanych w temperaturze 1000°C w czasie od 0 do 240 minut otrzymanych z alkoholu poli(furfurylowego).



Rys. 34 Zestawienie dyfraktogramów dla karbonizatu oraz węgla aktywowanych z serii AF w temperaturze 1000°C w czasie od 0 do 240 minut

Dyfraktogramy zawierają jedynie refleksy pochodzące od grafitu, co potwierdza wysoką czystość materiału. Szerokość refleksów świadczy o nieuporządkowanej strukturze węgla i amorficzności materiału, co jest typowe dla węgla aktywnych. Refleks o wskaźnikach Millera (002) zanika wraz z długością aktywacji fizycznej węgla. Refleks ten pochodzi od równoległych płaszczyzn grafenowych w graficie. Jego zanik świadczy o rozdzielaniu się płaszczyzn grafenowych. Zjawisko to koreluje ze wzrostem powierzchni właściwej próbek (Tab. 21).

Dyfraktogramy poddano dodatkowej analizie. Wyznaczono położenie oraz tzw. połowiczną szerokość refleksów (FWHM). Na ich podstawie wyznaczono wielkości stosów węglowych L_c i L_a , które zamieszczono w Tab. 18.

Tab. 18 Parametry krystaliczne dla materiałów otrzymanych z alkoholu poli(furfuryłowego)

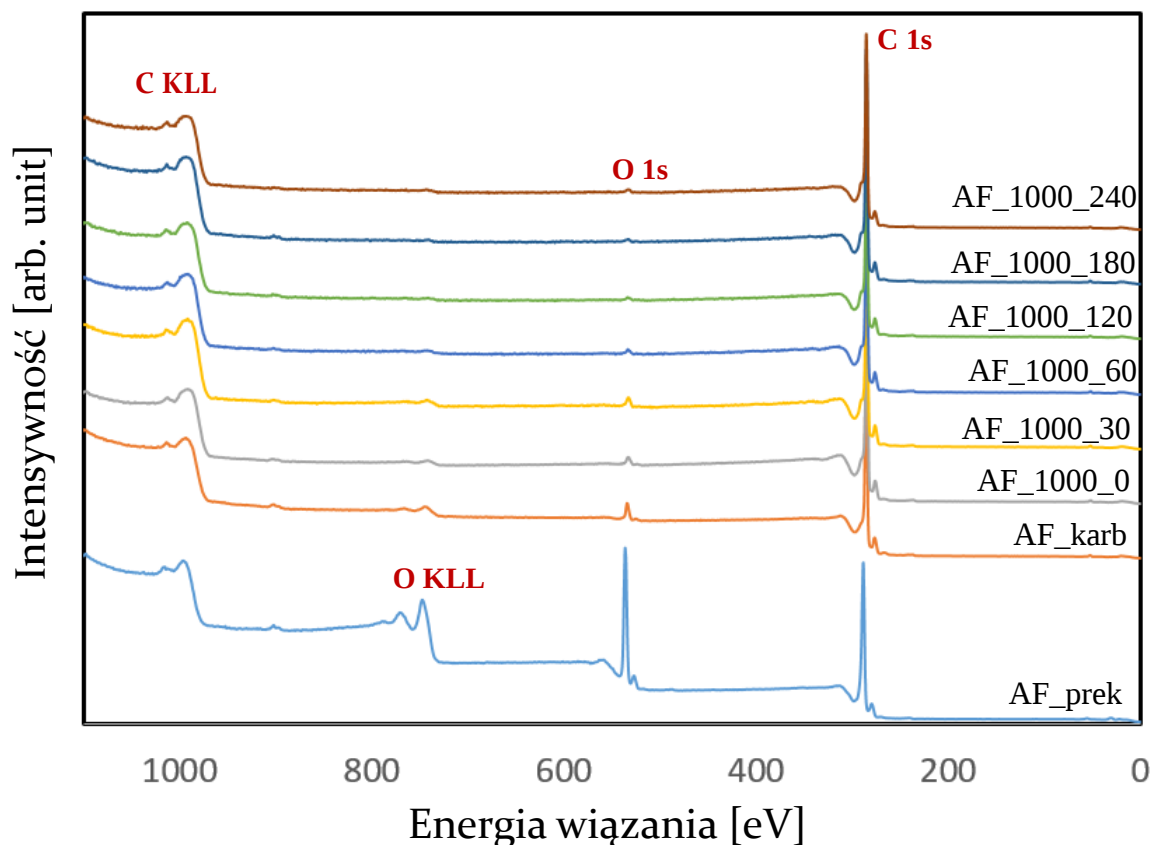
Material	L_c [nm]	L_a [nm]	$d_{(002)}$ [nm]
AF_karb	0,82	1,04	0,383
AF_1000_0	0,97	1,51	0,380
AF_1000_30	0,97	1,51	0,380
AF_1000_60	1,03	1,58	0,384
AF_1000_120	1,00	1,62	0,384
AF_1000_180	1,43	1,72	0,403
AF_1000_240	2,77	1,64	0,397

Można zauważyć, że wielkość stosów węglowych L_c oraz L_a rośnie wraz z czasem aktywacji węgla. Pozornie logicznym wnioskiem jest, że dochodzi do spiekania i wzrostu krystalitów węgla. Niemniej jednak w warunkach 1000°C jest to mało prawdopodobne. Mniej oczywistym wyjaśnieniem jest mechanizm, w którym całkowitej gazyfikacji w wyniku reakcji z ditlenkiem węgla ulegają krystality w kolejności wg. ich wielkości od najmniejszych do największych. W efekcie w materiale pozostają większe krystality „widoczne” dla dyfrakcji rentgenowskiej. Dla próbki AF_1000_240 ilość uporządkowanych krystalitów jest tak mała, że praktycznie zanika refleks (002). Oznacza to, że płaszczyzny grafenowe uległy praktycznie całkowitemu rozwarstwieniu powodując zanik dyfrakcji na tych płaszczyznach. Podobny mechanizm można zaproponować dla wzrostu rozmiaru L_a płatków grafenowych. W tym jednak wypadku rozwarstwienie płaszczyzn grafenowych nie wpływa na zanik refleksu (100).

Ostatnim parametrem obecnym w Tab. 18 jest odległość międzypłaszczyznowa refleksu (002). Rośnie ona wraz z czasem aktywacji węgla od ok. 0,38 nm do ok. 0,40 nm. Odległość międzypłaszczyznowa dla czystego krystalicznego grafitu wynosi 0,337 nm (karta PDF4+ 00-

012-0212). Wzrost tego parametru potwierdza proces rozwarstwiania się płaszczyzn grafenowych w kryształach grafitu.

Na Rys. 35 przedstawiono widma XPS dla badanych materiałów z serii AF. Opisano sygnały związane z elektronami wybitymi przez fotony rentgenowskie jak również przejścia augerowskie. W przypadku prekursora obserwowane są sygnały węgla, tlenu oraz azotu oczekiwane na podstawie składu chemicznego polimeru.



Rys. 35 Widma XPS dla materiałów węglowych otrzymanych z alkoholu poli(furfurylowego). Zaznaczono sygnały poziomów energetycznych oraz przejścia Augera

Na widmach nie obserwujemy sygnałów od innych pierwiastków niż węgiel i tlen. Przejścia od wodoru nie są wykrywane metodą XPS. Dlatego można stwierdzić, że zarówno prekursor jak i otrzymane materiały węglowe odznaczają się wysoką czystością. Zawartość tlenu jest największa w przypadku prekursora, co skutkuje intensywnym sygnałem O1s oraz wyraźnym przejściem augerowskim O KLL. Karbonizacja powoduje zmniejszenie zawartości tlenu, a dalsza aktywacja wiąże się z dalszym spadkiem sygnałów pochodzących od tego pierwiastka.

Dokładną analizę ilościową przedstawiono w Tab. 18. Dla materiału otrzymanego z polikondensacji alkoholu furfurylowego na podstawie budowy meru oczekiwany jest stosunek jeden atom tlenu na 5 atomów węgla, czyli 17% at. tlenu (Rys. 3). Oznaczona zawartość tlenu

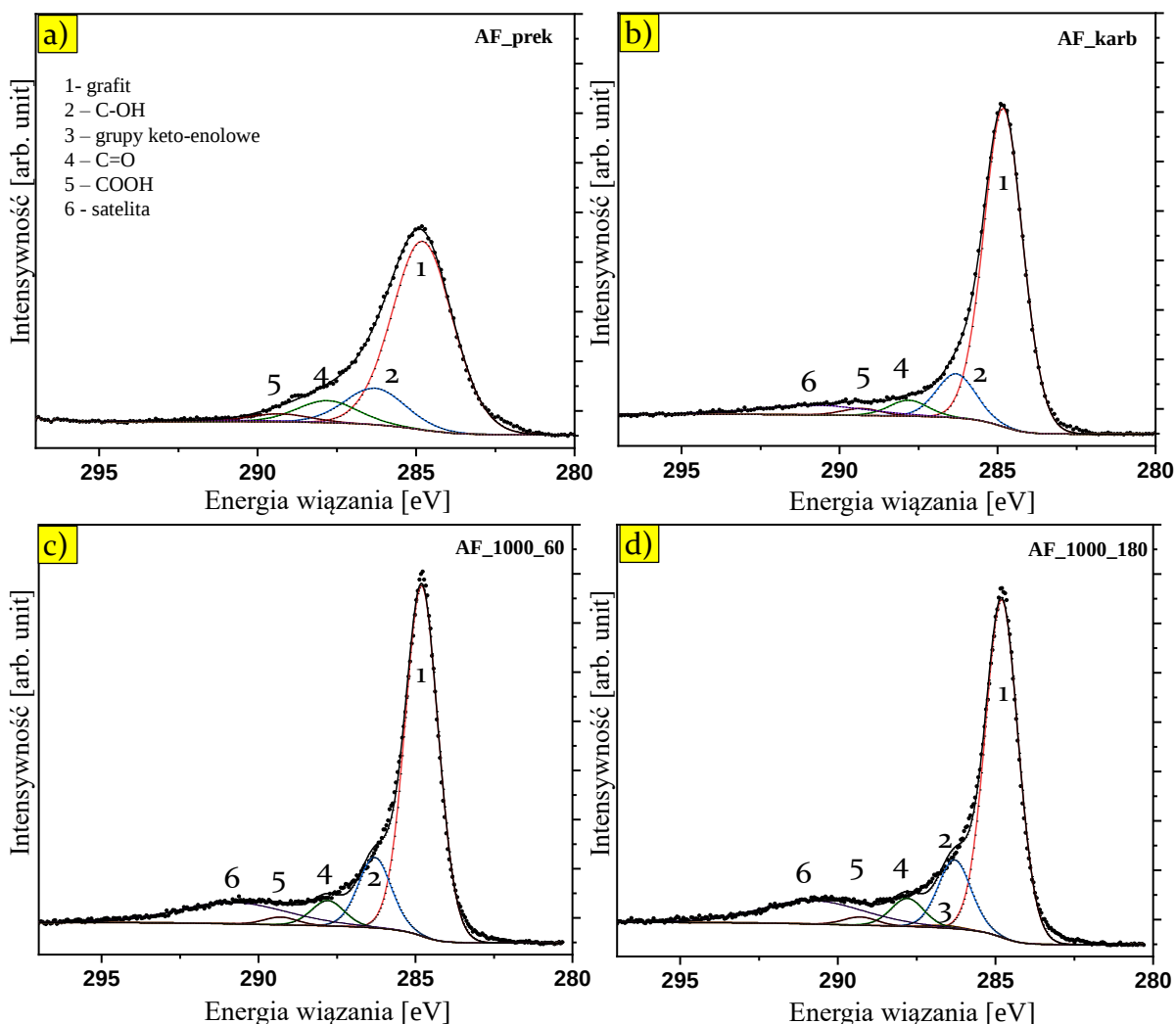
jest większa, ale zbliżona do oczekiwanej i wynosi 24,9% at. W alkoholu furfurylowym stosunek węgla do tlenu wynosi 5:2, co oznacza stężenie tlenu na poziomie 29% at. Dlatego większa zawartość tlenu oznaczona metodą XPS może wynikać z krótkich łańcuchów polimeru, ponieważ łańcuchy te zakończone są grupą CH₂-OH. Proces karbonizacji prowadzi do ok. 6 krotnego zmniejszenia stężenia tlenu tj. do 5,1% at.

Tab. 19 Skład powierzchniowy określony metodą XPS

Material	C	O
	% at.	
AF_prek	75,1	24,9
AF_karb	94,9	5,1
AF_1000_0	98,3	1,7
AF_1000_30	98,1	1,9
AF_1000_60	99,0	1,0
AF_1000_120	99,3	0,7
AF_1000_180	99,5	0,5
AF_1000_240	99,1	0,9

Proces aktywacji kontynuuje ten trend prowadząc do uzyskania materiałów złożonych praktycznie z czystego węgla tj. od 98,3 do nawet 99,5 % at. węgla. Interesujące jest, że dla próbki AF_1000_240 tj. o najdłuższym w serii czasie aktywacji stężenie tlenu nieznacznie rośnie wbrew ogólnemu trendowi obserwowanemu podczas aktywacji. Próbka ta wykazuje największą powierzchnię właściwą zbliżoną do maksymalnej wartości teoretycznej obliczonej dla grafenu (odpowiednio 2321 oraz 2640 m²/g). Wzrost zawartości tlenu może wynikać z większej powierzchni węgla, co przy założeniu stałego stężenia grup funkcyjnych zawierających tlen w przeliczeniu na jednostkę powierzchni, przekłada się na silniejszy sygnał O1s.

Grupy funkcyjne analizowano na podstawie wysokorozdzielczego widma XPS C1s węgla. Na Rys. 36 przedstawiono wysokorozdzielcze widma XPS sygnału C1s dla alkoholu poli(furfurylowego) oraz wybranych węgli aktywnych otrzymanych w serii AF.



Rys. 36 Wysokorozdzielcze widma XPS sygnału C1s dla alkoholu poli(furfuryłowego) oraz materiałów węglowych z niego otrzymanych a) AF_prek, b) AF_karb, c) AF_1000_6, d) AF_1000_180. Numerami zaznaczono komponenty przypisane grupom funkcyjnym

W przypadku prekursora nie jest obserwowany sygnał od satelity, który jest charakterystyczny dla węgla w postaci grafitu o hybrydyzacji sp^2 . Jest to zrozumiałe, ponieważ produkt polikondensacji nie zawiera węgla w takiej formie. Dopiero proces karbonizacji skutkuje pojawieniem się sygnału satelity, a proces aktywacji koreluje ze zwiększeniem intensywności tego sygnału. Wszystkie cztery materiały wykazują obecność tlenowych grup funkcyjnych przy czym grupy keto-enolowe pojawiają dopiero w materiałach aktywowanych. Analiza ilościowa na podstawie wysokorozdzielczych pomiarów XPS pozwoliła na określenie udziału węgla obecnego w grupach funkcyjnych na powierzchni próbek. Wyniki zestawiono w Tab. 20.

Można zauważyć, że zawartość węgla w postaci grafitu jest największa dla karbonizatu i maleje wraz z czasem aktywacji. Co ciekawe odwrotny trend obserwujemy na podstawie

badan sygnałów C 1s oraz O1s przedstawiony w Tab. 19. Prowadzi to do pozornej sprzeczności tych wyników badań. Należy zauważyć, że w przypadku analizy komponentów na podstawie wysokorozdzielczego sygnału C 1s obliczany skład porównuje wyłącznie sygnały węgla w postaci grafitu, w postaci węgla w tlenowych grupach funkcyjnych oraz w postaci satelity. Oznacza to, że komponenty inne niż grafit odpowiadają atomom węgla, w których otoczeniu znajdują się elektroujemne atomy tlenu. Natomiast analiza sygnałów C 1s oraz O 1s uwzględnia w składzie procentowym obecność tlenu oraz węgla we wszystkich postaciach od grafitu po ten w grupach funkcyjnych. Na podstawie porównania tych dwóch metod można stwierdzić, że stosunkowo niewielkie stężenie tlenu na powierzchni rzędu 1% at. prowadzi do wytworzenia znacznych zawartości powierzchniowych grup funkcyjnych. Grupy te mogą w istotny sposób wpływać na właściwości sorpcyjne materiałów węglowych.

Tab. 20 Udziały węgla w grupach funkcyjnych na podstawie rozplecenia sygnału C1s

Material	grafit	C-OH	keto-enol	C=O	COOH	satelita
% at.						
AF_prek	73,0	14,1	0,0	8,6	3,1	1,2
AF_karb	77,4	10,7	0,0	3,9	1,7	6,3
AF_1000_0	69,8	11,3	0,8	4,5	1,4	12,1
AF_1000_30	69,2	12,1	1,1	5,2	1,7	10,7
AF_1000_60	66,9	13,4	0,0	4,8	1,5	13,4
AF_1000_120	65,1	13,0	1,1	5,4	2,0	13,5
AF_1000_180	65,1	13,2	0,5	5,4	1,6	14,1
AF_1000_240	62,5	14,4	0,0	5,7	2,0	15,4

Warto zauważyć, że takie analizy można prowadzić dla materiałów o wysokiej czystości niezawierających substancji mineralnych. Szczególnie w przypadku serii PO wysoka zawartość minerałów (ok 22% wag. popiołu) skutkuje niemożnością rozróżnienia tlenu związanego powierzchniowo z węglem od tlenu obecnego w substancjach mineralnych/popiele. Jest to jeden z powodów, które sprawiają, że materiały węglowe wytworzone z czystych polimerów szczególnie dobrze nadają się do badań naukowych, w których można określić np. wpływ heteroatomów na sorpcję, porowatość, powierzchnię właściwą etc. bez zaburzającej obecności substancji mineralnych.

W Tab. 21 zamieszczono parametry teksturalne charakteryzujące materiały z serii AF takie jak objętości porów oraz powierzchnia właściwa wyznaczone metodą sorpcji azotu w 77 K.

Tab. 21 Parametry teksturalne materiałów węglowych z serii AF na podstawie sorpcji N₂

Material	SSA [m ² /g]	Pore volume [cm ³ /g]		
		V _{total}	V _{micro}	V _{meso}
AF_karb	151	0,08	0,04	0,04
AF_1000_0	415	0,16	0,13	0,02
AF_1000_30	465	0,17	0,14	0,02
AF_1000_60	1115	0,45	0,35	0,01
AF_1000_120	1436	0,60	0,42	0,07
AF_1000_180	1934	0,79	0,59	0,17
AF_1000_240	2321	1,30	0,66	0,60

Parametrów teksturalnych nie wyznaczono dla prekursora ze względu na znikomą porowatość. Karbonizat odznacza się stosunkowo wysoką powierzchnią właściwą oraz porowatością jeżeli się zauważy, że materiał ten nie był aktywowany. Aktywacja wiąże się z dodatkowym czasem procesu, kosztami energii, urządzeń oraz stratą materiału w wyniku jego gazyfikacji. Dlatego karbonizat (AF_karb) pomimo nie najwyższych wartości parametrów teksturalnych może znaleźć zastosowanie komercyjne ze względu na niższą cenę produkcji.

Aktywacja fizyczna karbonizatu prowadzi do znacznego wzrostu powierzchni właściwej. Materiał o najdłuższym czasie aktywacji AF_1000_240 wykazał powierzchnię właściwą równą 2321 m²/g, co jest bliskie teoretycznemu maksimum dla grafenu (2640 m²/g). Ten sam trend zachowują objętości porów. Dla sorpcji gazów o niewielkich cząsteczkach szczególnie istotne ma znaczenie objętość mikroporów.

Ponownie próbka o czasie aktywacji fizycznej wynoszącej 240 minut odznaczała się największą objętością mikroporów wynoszącą 0,66 cm³/g.

Jak już wspomniano wcześniej za sorpcję ditlenku węgla oraz etenu odpowiadają pory do 1,0 nm, a więc takie, które nie mogą być oznaczone metodą sorpcji azotu w 77 K. Objętości takich porów wyznaczono metodą sorpcji ditlenku węgla i przedstawiono w Tab. 22.

Tab. 22 Parametry teksturalne materiałów węglowych z serii AF na podstawie sorpcji CO₂

Materiał	S _{CO2} [m ² /g]	Objętość porów [cm ³ /g]		
		V _{0,7}	V _{0,8}	V _{1,0}
AF_1000_30	610	0,15	0,13	0,18
AF_1000_60	890	0,20	0,22	0,26
AF_1000_120	870	0,19	0,23	0,28
AF_1000_180	849	0,18	0,24	0,26

W tabeli zestawiono również powierzchnię właściwą odpowiadającą mikroporom do średnicy 1,0 nm. Materiałowi AF_1000_60 o największej kumulatywnej pojemności mikroporów do rozmiaru 0,7 nm odpowiada największa pojemność sorpcyjna względem ditlenku węgla w temperaturze 30°C wynosząca 2,4 mmol/g. Wartości pojemności sorpcyjnych w temperaturze 30°C oraz 0°C zamieszczono odpowiednio w Tab. 23 oraz Tab. 24. Pory o rozmiarach do 0,7 nm mają kluczowe znaczenie dla sorpcji ditlenku węgla w 30°C. Zmniejszenie temperatury sorpcji umożliwia kondensację kapilarną w porach o większej średnicy i tak w temperaturze 0°C można osiągnąć pojemności sorpcyjne względem ditlenku węgla wynoszące aż 4,3 mmol/g. Pojemność taką osiągnęły materiały aktywowane w czasie 180 i 240 minut. Materiały te wykazują także największą kumulatywną objętość porów do rozmiaru 0,8 nm.

W przypadku sorpcji etenu materiał o największej pojemności sorpcyjnej (4,1 mmol/g) w temperaturze 30°C (AF_1000_180) nie odpowiadał materiałowi o największej kumulatywnej objętości porów do rozmiaru 1,0 nm (AF_1000_120). Materiał o największej objętości takich porów wykazywał pojemność 3,9 mmol/g. Jako że objętość porów do 1,0 nm jest kluczowym parametrem dla sorpcji etenu oczekiwany jest, że inny parametr charakteryzujący materiał musiał wpłynąć na różnice w pojemnościach sorpcyjnych. Na podstawie Tab. 19 można zauważyć, że materiał o największej pojemności sorpcyjnej odznacza się jednocześnie najmniejszą zawartością tlenu pośród próbek.

Tab. 23 Pojemności sorpcyjne materiałów węglowych w temperaturze 30°C dla ditlenku węgla oraz etenu

Materiał	CO ₂ [mmol/g]	C ₂ H ₄ [mmol/g]	CO ₂ /C ₂ H ₄ [mol/mol]
AF_karb	1,3	1,3	1,0
AF_1000_0	1,8	1,5	1,2
AF_1000_30	1,9	1,7	1,1
AF_1000_60	2,4	3,4	0,7
AF_1000_120	2,3	3,9	0,6
AF_1000_180	2,2	4,1	0,5
AF_1000_240	2,1	3,8	0,6

Tab. 24 Pojemności sorpcyjne materiałów węglowych w temperaturze 0°C dla ditlenku węgla

Material	CO ₂ [mmol/g]
AF_1000_30	3,2
AF_1000_60	4,2
AF_1000_120	4,3
AF_1000_180	4,3

Analiza stosunku pojemności sorpcyjnej CO₂ do C₂H₄ wykazuje, że materiałem preferencyjnie sorbującym ditlenek węgla jest AF_1000_0 (stosunek 1,2). Natomiast materiałem preferencyjnie sorbującym eten jest materiał o najdłuższym czasie aktywacji AF_1000_240. Pierwszy materiał może znaleźć zastosowanie w oczyszczaniu gazowego etenu z ditlenku węgla. Drugi materiał nadaje się do oczyszczania gazowego ditlenku węgla z etenu. W pierwszym wypadku materiały węglowe AF_1000_0 oraz AF_1000_30 wykazują najwyższe stężenia tlenu na powierzchni określoną metodą XPS. W drugim wypadku jest to materiał o najniższym stężeniu tlenu powierzchniowego. Można zatem wysnuć wniosek, że regulując stężenie tlenu w grupach funkcyjnych na powierzchni węgla można uzyskać pożądaną selektywność w sorpcji ditlenku węgla oraz etenu.

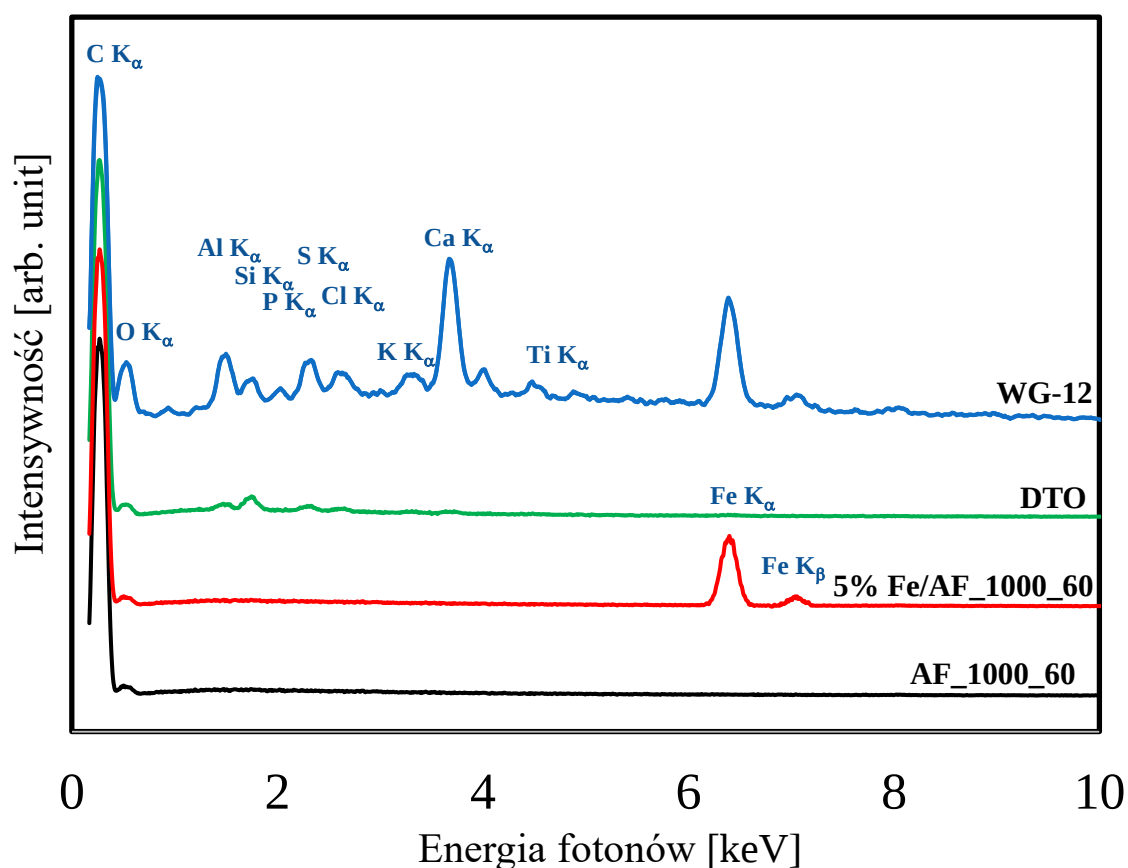
Interesującą okolicznością jest także, że udział sygnału satelity (Tab. 20) koreluje z selektywnością. Dlatego pomiar udziału satelity w sygnale C 1s może być szybką metodą wyznaczania materiałów o wysokiej selektywności względem etenu.

3.4. Zastosowanie węgla aktywnego AF_1000_60 jako nośnika katalizatora żelazowego reakcji pirolizy metanu do wodoru oraz węgla

Do badań aktywności katalizatora do rozkładu termicznego metanu do wodoru wykorzystano żelazo na nośniku węglowym. Katalizator otrzymano poprzez impregnację z roztworem FeSO₄·7H₂O (Grupa Azoty Police) w takiej ilości aby węgiel zawierał 5% wagowych żelaza w przeliczeniu na ten pierwiastek. Katalizator suszono pod próżnią w obracającej się kolbie zanurzonej w łaźni wodnej o temperaturze 60°C aż do całkowitego odparowania roztworu.

Pomiary katalityczne wykonano przy użyciu pieca rurowego wyposażonego w rurę kwarcową (EST 1200; Carbolite Gero). Katalizator o masie 5 g (5% Fe/AF_1000_30) przesypywano do ceramicznej łódki i umieszczano w centralnej części reaktora, a następnie zamykano i usuwano powietrze przepuszczając azot. Następnie podgrzewano materiał do temperatury 850°C i stabilizowano temperaturę przez 1 h. W tej temperaturze oczekiwano rozkładu siarczynu(VI) żelaza(II) do tlenku żelaza(II). Następnie przepuszczano przez reaktor

metan z szybkością przepływu $200 \text{ cm}^3/\text{min}$. Oczekiwano, że powstający w wyniku rozkładu wodór zredukuje tlenek żelaza(II) do żelaza. Za pomocą spektrometru masowego monitorowano ciśnienia parcjale metanu oraz wodoru na wlocie oraz wylocie z reaktora. Po skończonym pomiarze temperaturę podnoszono do 900°C oraz 950°C wykonując analogiczne pomiary stężeń parcjalnych. Temperaturę monitorowano za pomocą termopary umieszczonej w pobliżu łódki z katalizatorem. Jako próbę odniesienia sprawdzono kwarcowy reaktor bez katalizatora, nośnik AF_1000_60 jako ultraczysty materiał węglowy oraz komercyjny węgiel aktywny DTO. Na Rys. 37 przedstawiono analizę EDS materiałów AF_1000, Fe/AF1000_30 oraz węgla aktywnych dostępnych komercyjnie tj. DTO oraz WG-12. Oba węgle aktywne są produktem polskiej firmy Gryfskand Sp. z o.o. znajdujące się Hajnówce.

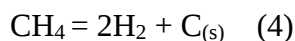


Rys. 37 Widma EDS dla nośnika AF_1000_60 oraz katalizatora z niego otrzymanego Fe/AF_1000_60 po procesie redukcji. Jako odniesienie przedstawiono widma dwóch komercyjnych węgla aktywnych WG-12 oraz DTO

Przedstawione widma znormalizowano względem sygnału węgla (przejście C K_α). Można zaobserwować, że zarówno nośnik AF_1000_60 jak i wytworzony z niego katalizator żelazowy w przeciwieństwie do węgla komercyjnych (WG-12 oraz DTO) nie wykazują obecności

substancji mineralnych. Natomiast węgle komercyjne w szczególności WG-12 zawierają znaczne ilości substancji mineralnych. Substancje te mogą wpływać na badane procesy katalityczne, a ich złożoność praktycznie uniemożliwia jednoznaczne rozdzielanie wpływu wprowadzanej fazy aktywnej od wpływu zanieczyszczeń nośnika węglowego. W tym kontekście zastosowanie nośnika węglowego opartego o ultra czysty materiał wykazuje znaczącą przewagę w badaniach naukowych w porównaniu do komercyjnych węgli aktywnych zawierających zanieczyszczenia mineralne.

Stopień przemiany metanu do wodoru oraz węgla obliczano na podstawie ciśnień parcyjnych metanu na wlocie oraz wyjściu z reaktora. Należy zauważyć, że reakcja przebiega wg. następującego równania:



W wyniku reakcji z jednego mola gazowego metanu powstają dwa mole gazowego wodoru oraz węgiel w postaci stałej, który nie wnosi wkładu do ciśnień parcyjnych gazów monitorowanych na wyjściu z reaktora. Zatem stopień przemiany metanu można obliczyć wg. następującego rozumowania:

1. Ułamek molowy metanu w chwili „t” reakcji wynosi:

$$X_{\text{CH}_4}(t) = \frac{n_{\text{CH}_4}}{n_{\text{total}}} \quad (5)$$

$$X_{\text{CH}_4}(t) = \frac{n_{\text{CH}_4}^0 \cdot (1-\alpha)}{n_{\text{CH}_4}^0 \cdot (1+\alpha)} \quad (6)$$

$$X_{\text{CH}_4}(t) = \frac{(1-\alpha)}{(1+\alpha)} \quad (7)$$

$$\frac{p_{\text{CH}_4}(t)}{p_{\text{total}}} = \frac{(1-\alpha)}{(1+\alpha)} \quad (8)$$

Rozwiązując równanie 8 względem α ostatecznie otrzymujemy związek pomiędzy ciśnieniami metanu na wlocie oraz wylocie reaktora, a stopniem przemiany:

$$\alpha(t) = \frac{p_{CH_4}^0 - p_{CH_4}^t}{p_{CH_4}^0 + p_{CH_4}^t} \quad (9)$$

Gdzie:

$X_{CH_4}(t)$ – ułamek molowy metanu w chwili „t” reakcji,

n_{CH_4} - liczba moli metanu,

n_{total} – całkowita liczba moli metanu oraz wodoru,

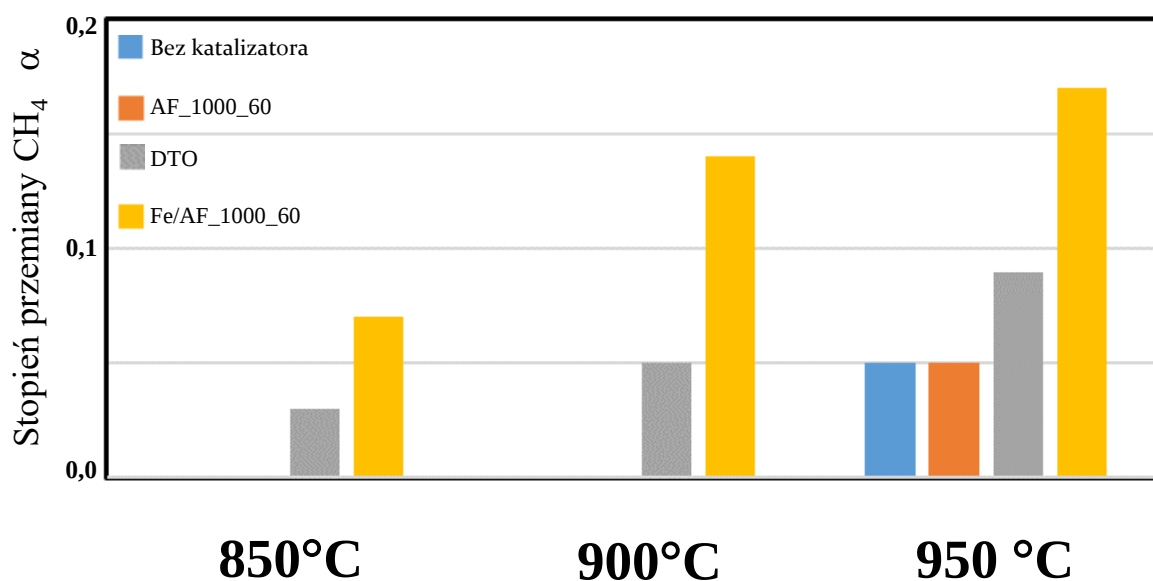
$n_{CH_4}^0$ - początkowa liczba moli metanu w chwili $t = 0$,

α - stopień przemiany,

$p_{CH_4}^0$ - początkowe ciśnienie parcjale metanu w chwili $t = 0$ tj. na wejściu do reaktora,

$p_{CH_4}^t$ - ciśnienie parcjale metanu w chwili t , tj. na wyjściu z reaktora.

Na Rys. 38 przedstawiono wyznaczone eksperymentalnie stopnie przemiany dla reakcji pirolizy metanu do wodoru oraz węgla w temperaturach 850, 900 oraz 950°C.



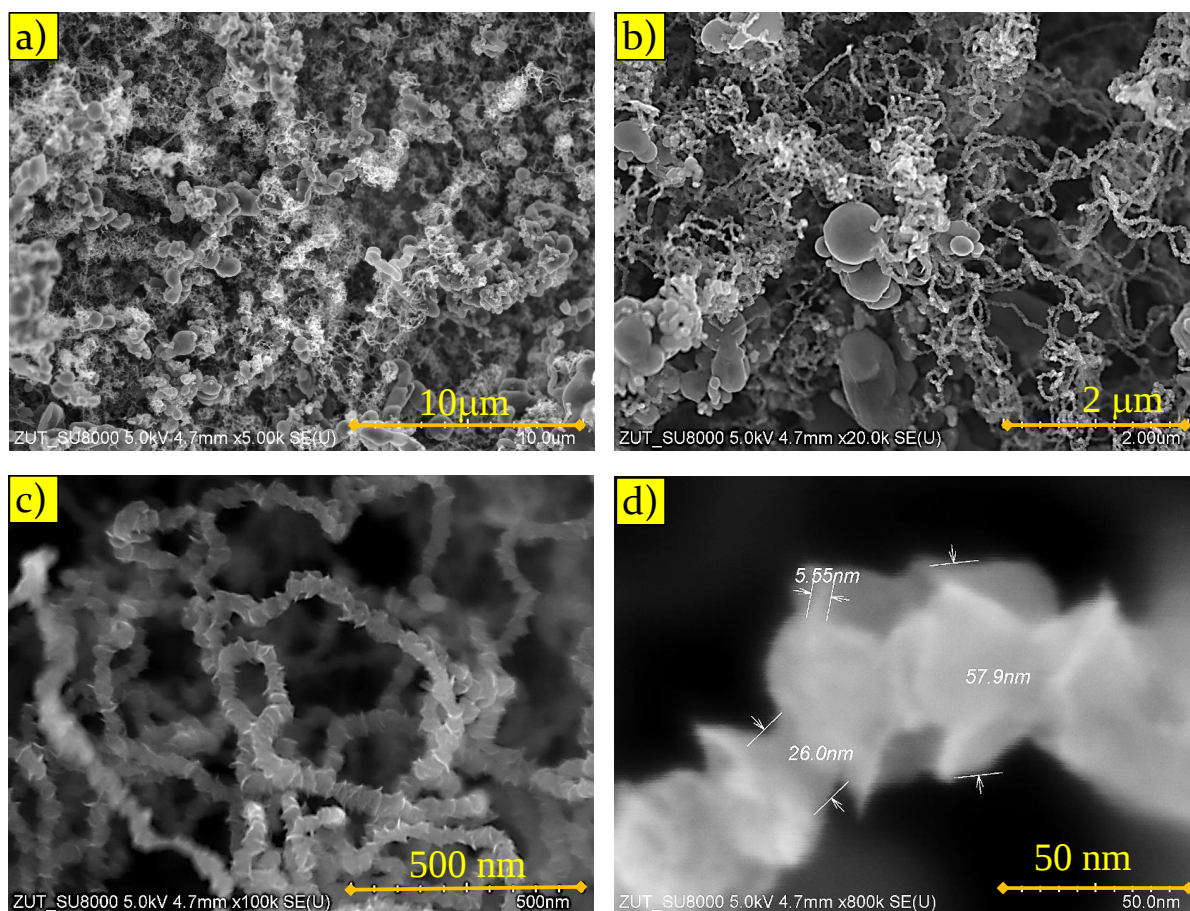
Rys. 38 Stopień przemiany reakcji pirolizy metanu do węgla oraz wodoru w zależności od temperatury

Stopień przemiany dla pustego reaktora jest bliski zeru w temperaturach 850 oraz 900°C, natomiast wzrasta do 0,05 w temperaturze 950°C. Jest to związane z pirolizą metanu w fazie gazowej. Podobną zależność otrzymujemy dla nośnika węglowego otrzymanego z ultraczystego węgla aktywnego AF_1000_60. W przypadku węgla aktywnego DTO bez naniesionego żelaza obserwujemy wyższy zauważalny stopień przemiany nawet w temperaturze 850°C. Węgiel aktywny DTO wytwarzany jest z drewna i jak każda biomasa

zawiera śladowe ilości żelaza. Dlatego większe stopnie przemiany w porównaniu do ultraczystego węgla AF_1000_60 można przypisać katalitycznemu działaniu żelaza jako zanieczyszczenia pochodzącego z biomasy. Na tym przykładzie widać jakie znaczenie mają czyste materiały węglowe w badaniach podstawowych.

Najwyższe stopnie przemiany obserwujemy dla reakcji zachodzącej na katalizatorze Fe/AF_1000_60 o 5% wag. zawartości żelaza. Zastosowanie katalizatora skutkuje większymi stopniami przemiany w temperaturze 850°C ($\alpha = 0,07$) w porównaniu do temperatury 950°C bez zastosowania katalizatora ($\alpha = 0,05$). W przypadku zastosowania katalizatora w temperaturze 950°C stopień przemiany metanu wynosi $\alpha = 0,17$, co przekłada się przy przepływie metanu równym 200 cm³/min na produkcję 34 cm³ wodoru na minutę.

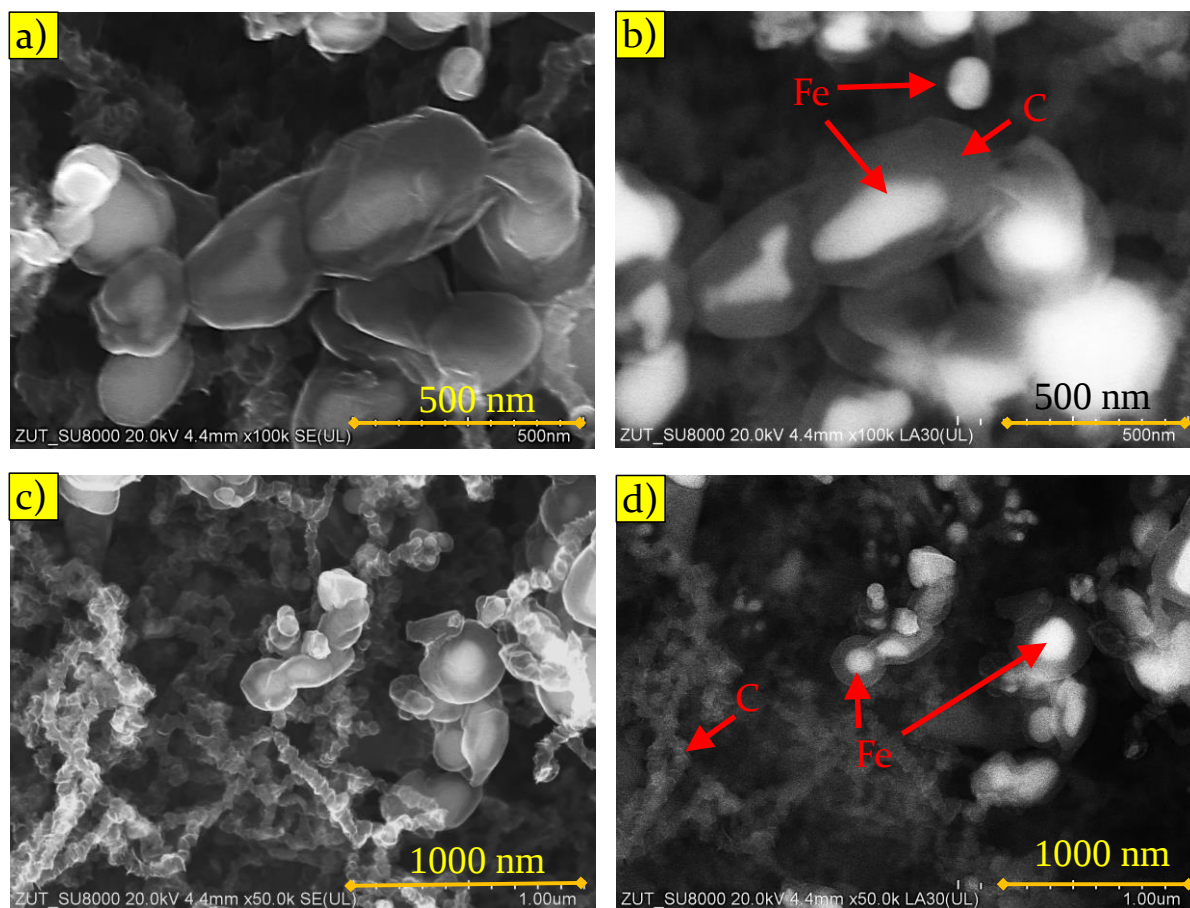
Na Rys. 39 przedstawiono zdjęcia materiału węglowego otrzymywanego w reakcji pirolizy metanu na katalizatorze Fe/AF_1000_60 o 5% wag. zawartości żelaza.



Rys. 39 Obrazy SEM dla materiału węglowego otrzymanego w wyniku pirolizy metanu na katalizatorze 5% wag. Fe/AF_1000_60. Powiększenia a) 5 000, b) 20 000, c) 100 000, d) 800 000 x. Na obrazie c) zamieszczono wymiarowanie nanostruktury węglowych

Można zauważyć, że w wyniku reakcji tworzą się charakterystyczne włókniste struktury węglowe o średnicy około 50 nm. Przy większych powiększeniach można zaobserwować, że nitki węglowe tworzą przewężenia oraz płatki o rozmiarach od kilkudziesięciu do kilku nanometrów. Struktury takie są charakterystyczne dla rozkładu węglowodorów na katalizatorach metalicznych takich jak żelazo, kobalt, nikiel oraz miedź [179].

Na rysunku Rys. 40 przedstawiono obrazy SEM w trybie elektronów wtórnych (SE) oraz wstecznie rozproszonych (BSE) dla materiału węglowego otrzymanego w wyniku pirolizy metanu na katalizatorze 5% wag. Fe/AF_1000_60.



Rys. 40 Obrazy SEM w trybie SE oraz BSE dla materiału węglowego otrzymanego w wyniku pirolizy metanu na katalizatorze 5% wag. Fe/AF_1000_60. Powiększenia a) b) 100 000x, c) d) 50 000x; Obraz w trybie elektronów wtórnych (SE) (a) (b); Obrazy w trybie elektronów wstecznie rozproszonych (BSE) (b), (d)

Tryb SE dobrze oddaje topografię próbki. Oprócz włóknistych struktur węglowych można zaobserwować kuliste struktury węglowe typu *core-shell* gdzie wewnątrz półprzezroczystej otoczki znajduje się jądro (Rys. 40 a i c). Jest to żelazo z otoczką węglową. Zastosowanie

napięcie przyspieszające 20 kV umożliwia przenikanie elektronów przez otoczkę węglową, co nie było możliwe przy napięciu 5 kV (Rys. 39). Żelazo jako pierwiastek o większej liczbie atomowej niż węgiel jest mniej przepuszczalny dla elektronów, dlatego można zaobserwować jedynie rdzeń. W trybie elektronów wstecznie rozproszonych różnice w kontraście są bezpośrednio związane z liczbą atomową. Ciężkie pierwiastki odbijają (wstecznie rozpraszają) więcej elektronów niż pierwiastki lekkie. Dlatego porównanie obrazów w trybach SE oraz BSE umożliwia łatwe zlokalizowanie ziaren żelaza.

Reasumując zastosowanie ultra czystych węgli aktywnych z serii AF jako nośnik katalizatora pozwala wykluczyć katalizę reakcji na czystym nośniku węglowym. Przyspieszenie reakcji obserwowane dla węgla aktywnego DTO wynika najprawdopodobniej z zanieczyszczeń żelazem biomasy, która była prekursorem tego materiału węglowego.

Zastosowanie katalizatora pozwala znacząco zwiększyć stopień przemiany w danej temperaturze lub osiągnąć zbliżony stopień przemiany w niższej temperaturze. Przekłada się to na oszczędności energii oraz materiałów związanych z obniżeniem temperatury reakcji.

Zastosowanie odpadowego siarczanu(VI) żelaza(II) będącego produktem ubocznym przy produkcji bieli tytanowej jako prekursora katalizatora metalicznego pozwala na wytworzenie względnie taniego katalizatora reakcji pirolizy metanu przy jednocześnie przyjaznym dla środowiska produkcie. Katalizatory z zastosowaniem niklu pod tym względem wykazują większe zagrożenie środowiskowe.

Piroliza metanu do wodoru oraz węgla pozwala na bez emisyjną produkcję wodoru z gazu ziemnego, którego złoża szacowane są na setki lat przy obecnym jego zużyciu. Co więcej, jako produkt powstaje materiał węglowy o strukturze nanometrycznych włókien, który może być produktem komercyjnym, a przez to dodatkowo obniżyć koszty produkcji wodoru.

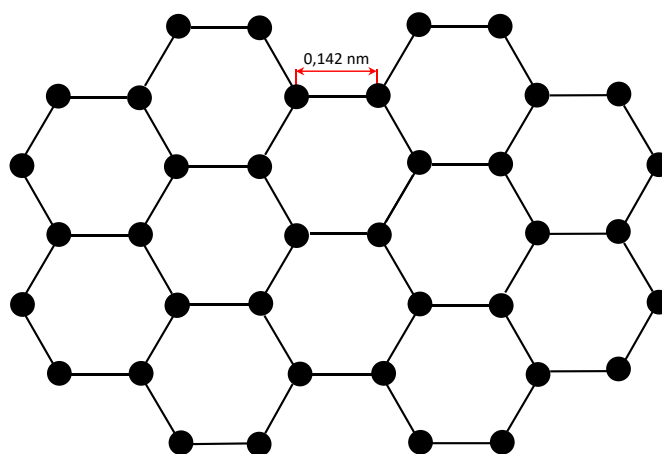
3.5. Szacowanie fizycznych limitów możliwości sorpcyjnych węgli aktywnych względem etenu oraz ditlenku węgla

W literaturze można znaleźć wiele danych eksperymentalnych dotyczących wartości pojemności sorpcyjnych i można zaobserwować, że naukowcom udaje się opracować coraz lepsze materiały węglowe wykazujące coraz większe pojemności sorpcyjne. Ten trend nie może trwać w nieskończoność, ponieważ jak każda wartość fizyczna w realnym świecie posiada nieprzekraczalne limity. Możliwe jest oszacowanie teoretycznie maksymalnych pojemności sorpcyjnych na podstawie stosunkowo prostych założeń i obliczeń. Z angielskiego takie

obliczenia są nazywane *back envelope calculations* – obliczenia na tyle koperty. Pomimo prostoty założeń obliczone limity pokazują w jakim stopniu można poprawić parametry materiałów rzeczywistych, co pozwala ocenić czy warto prowadzić dalsze kosztowne badania R&D przy danej aplikacji materiału. W poniższych obliczeniach zostaną zastosowane trzy podejścia do szacowania limitów.

3.5.1. Obliczenia dla płaszczyzny grafenu przy założeniu, że atom węgla w heksagonalnym pierścieniu jest miejscem sorpcyjnym dla adsorbowanej cząsteczki

Założono także, że sorpcja może nastąpić z dwóch stron płaszczyzny grafenu. Na Rys. 41 przedstawiono strukturę grafenu z zaznaczonymi atomami węgla oraz długością wiązań.



Rys. 41 Poglądowy rysunek dwuwymiarowej struktury grafenu

Należy zauważyć, że na jeden atom węgla przypadają dwie cząsteczki sorbowanego gazu. Jednemu gramowi węgla odpowiada $1/M_c$ moli atomów węgla oraz $2/M_c$ moli miejsc sorpcyjnych, gdzie M_c oznacza masę molową węgla wynoszącą 12,011 g/mol. W literaturze przyjęło się wyrażanie pojemności sorpcyjnych w milimolach na gram. Zatem limit pojemności sorpcyjnej materiałów węglowych oszacowanej tym sposobem w milimolach na gram wynosi:

$$L_p = \frac{2}{M_c} = \frac{2}{12,011} = 0,1665 \left[\frac{\text{mol}}{\text{g}} \right] = 166,5 \left[\frac{\text{mmol}}{\text{g}} \right] \quad (10)$$

Gdzie:

L_p – limit pojemności sorpcji gazu w przeliczeniu na gram sorbentu,

M_c – masa molowa węgla – 12,011 g/mol.

Przy zmianie założenia polegającej na tym, że zamiast atomu węgla to środek pierścienia w heksagonalnej strukturze grafenowej (Rys. 41) jest miejscem adsorpcyjnym należy zauważyć,

że na jeden pierścień przypadają 2 atomy węgla. Dlatego limit będzie wtedy wynosił połowę powyższej wartości:

$$L_p = \frac{2}{2 \cdot M_C} = 83,5 \left[\frac{\text{mmol}}{\text{g}} \right] \quad (11)$$

Najwyższe wiarygodne pojemności sorpcyjne ditlenku węgla odnotowane w literaturze plasują się w okolicach 6 mmol/g dla sorpcji pod ciśnieniem normalnym [180]. Oszacowane limity pojemności w podejściu nr. 1 nie uwzględniają rozmiarów sorbowanych cząsteczek, co stanowi dodatkowy czynnik, który należy uwzględnić w celu zwiększenia realności obliczeń.

3.5.2. Obliczenia dla płaszczyzny grafenu przy założeniu powierzchni siadania adsorbowanej molekuly

W poprzednich obliczeniach pominięto rozmiary molekuly adsorbowanej cząstki i oddziaływania między nimi. Aby wziąć te parametry pod uwagę obliczenia można oprzeć o tzw. powierzchnię siadania cząsteczki lub powierzchni przekroju czynnego cząsteczki. W Tab. 25 zestawiono powierzchnie przekrojów czynnych popularnych gazów.

Tab. 25 zestawienie przekrojów czynnych dla różnych adsorbatów [181]

Adsorbat	T (K)	przekrój czynny zaadsorbowanej cząsteczki [nm ²]	
		Na podstawie literatury	Monowarstwa o gęstym upakowaniu
Azot	77	0,13-0,20	0,162
Argon	77	0,10-0,19	0,138
Krypton	77	0,14-0,24	0,152
Ksenon	77	0,16-0,25	0,168
Tlen	77	0,13-0,20	0,141
Dwutlenek węgla	195	0,14-0,22	0,163
n-Butan	273	0,32-0,53	0,321
Benzen	293	0,25-0,51	0,307

Na podstawie danych z Tab. 25 dla cząsteczki ditlenku węgla w temperaturze 195 K jako wartość powierzchni siadania przy gęstym upakowaniu można przyjąć 0,163 nm².

Wartość tą należy porównać z teoretyczną powierzchnią właściwą grafenu, co da nam liczbę cząsteczek zaadsorbowanych na powierzchni w przeliczeniu na gram.

Grafen jest materiałem o strukturze plastra miodu złożonym z sześciokątów, których bok jest równy długości wiązania węgiel-węgiel w hybrydyzacji sp². Długość takiego wiązania wynosi 0,142 nm [182] (Rys. 41). Pole powierzchni elementarnego sześciokąta jest określone wzorem (12).

$$P = \frac{3a^2\sqrt{3}}{2} \quad (12)$$

Gdzie:

P – pole powierzchni sześciokąta w nm^2 ,

a – długość wiązania węgiel-węgiel przy hybrydyzacji sp^2 ; $a = 0,142 \text{ nm}$.

Każdy z atomów węgla jest współdzielony pomiędzy trzy sześciokątne komórki. Tym samym na komórkę przypadają 2 atomy węgla.

Pole takiej komórki wynosi: $P = 0,05239 \text{ nm}^2$

Powierzchnia dla jednego grama węgla jest proporcjonalna do liczby atomów węgla znajdujących się w jednym gramie węgla:

$$SSA = P \cdot \frac{N_a}{2 \cdot M_C \cdot 10^{18}} \quad \left[\frac{\text{m}^2}{\text{g}} \right] \quad (13)$$

Gdzie:

SSA – powierzchnia właściwa w m^2/g ,

N_a – liczba Avogadro.

Wartość 10^{18} wynika z przeliczenia nm^2 na m^2 . Po podstawieniu wartości otrzymujemy:

$$SSA = 1313 \quad \left[\frac{\text{m}^2}{\text{g}} \right] \quad (14)$$

Przy uwzględnieniu obu stron powierzchni grafenu otrzymujemy wartość dwukrotnie wyższą:

$$SSA = 2626 \quad \left[\frac{\text{m}^2}{\text{g}} \right] \quad (15)$$

Porównując powierzchnię SSA grafenu oraz powierzchnię przekroju czynnego adsorbowanej cząsteczki można obliczyć liczbę cząsteczek w przeliczaniu na gram wyrażoną w milimolach. Jest to wg. definicji pojemność sorpcyjna materiału.

$$L_p = \frac{SSA}{\sigma \cdot N_a \cdot 10^{18}} \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{g}} \right] \quad (16)$$

Gdzie:

σ – powierzchnia siadania cząsteczki adsorbentu np. CO_2

Po podstawieniu otrzymujemy limit:

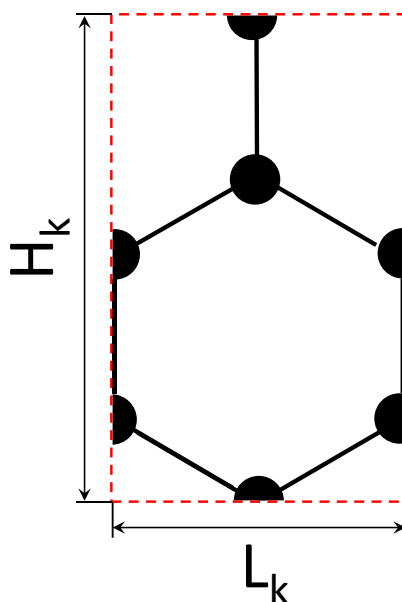
$$L_p = \frac{2}{2 \cdot M_C} = 26,76 \left[\frac{\text{mmol}}{\text{g}} \right] \quad (17)$$

Porównując otrzymany limit z maksymalnymi pojemnościami dla ditlenku węgla na węglach aktywnych (ok. 6 mmol/g) można łatwo zauważyć, że jedynie 22% maksymalnej powierzchni węgla jest wykorzystywane do sorpcji. Różnice mogą wynikać np. z odpychania się zaadsorbowanych cząsteczek gazu, czemu można przeciwdziałać zwiększając ciśnienie adsorpcji. Z obliczeń tych wynika, że pojemności sorpcyjne materiałów węglowych względem ditlenku węgla można zwiększyć 5x.

3.5.3. Obliczenia dla kondensacji kapilarnej

Innym podejściem do problemu jest założenie, że za pojemność sorpcyjną materiałów węglowych odpowiada kondensacja kapilarna w kluczowych porach. Przy założeniu, że materiał węglowy składa się z jednościennej nanorurki węglowej o średnicy wewnętrznej o rozmiarach kluczowych porów możliwe jest oszacowanie pojemności sorpcyjnej takiego materiału.

Na Rys. 42 przedstawiono element powtarzany poprzez którego powielanie można otrzymać nanorurkę węglową o pożądanej długości oraz średnicy.



Rys. 42 Rysunek powtarzalnego elementu nanorurki węglowej

Na element powtarzalny (komórkę elementarną) przypadają 4 atomy węgla.

Rozmiary tego elementu to:

$$L_k = \frac{2 \cdot a \sqrt{3}}{2} = a \sqrt{3} \quad (18)$$

$$H_k = 3a \quad (19)$$

Gdzie:

L_k – szerokość elementu powtarzalnego w obliczeniach limitu pojemności sorpcyjnej,

H_k – wysokość elementu powtarzalnego w obliczeniach limitu pojemności sorpcyjnej.

Obwód nanorurki będzie wielokrotnością boku komórki elementarnej:

$$O_n = n \cdot L_k = n \cdot a \sqrt{3} \quad (20)$$

Gdzie:

n – liczba elementów powtarzalnych,

O_n – obwód nanorurki zbudowanej z n elementów.

Z obwodu wyznaczamy średnicę wewnętrzną nanorurki skorygowaną o rozmiary atomu węgla:

$$d_n = \frac{n \cdot a \sqrt{3}}{\pi} - a \quad (21)$$

Gdzie:

d_n – średnica wewnętrzna nanorurki po korekcji o rozmiary atomów węgla

Limit pojemności wewnętrznej nanorurki węglowej otrzymamy poprzez wyznaczenie liczby milimoli znajdującej się w objętości mikroporów w jednym gramie materiału.

W tym celu obliczamy objętość mikroporów dla elementu nanorurki z zależności:

$$V_n = \frac{H_k \cdot \pi \cdot \left(\frac{n \cdot a \sqrt{3}}{\pi} - a \right)^2}{4} \quad (22)$$

Gdzie:

V_n – objętość mikroporów elementu nanorurki

Masę tego elementu obliczymy z zależności:

$$m_n = \frac{4 \cdot M_C \cdot n}{N_a} \quad (23)$$

Gdzie:

m_n – masa elementu nanorurki

Objętość mikroporów w przeliczeniu na gram węgla dla nanorurek złożonych z n komórek elementarnych obliczymy z zależności:

$$V_d = \frac{V_n}{m_n} \quad (24)$$

Gdzie:

V_d – objętość właściwa nanorurki węglowej wyrażona w cm^3/g

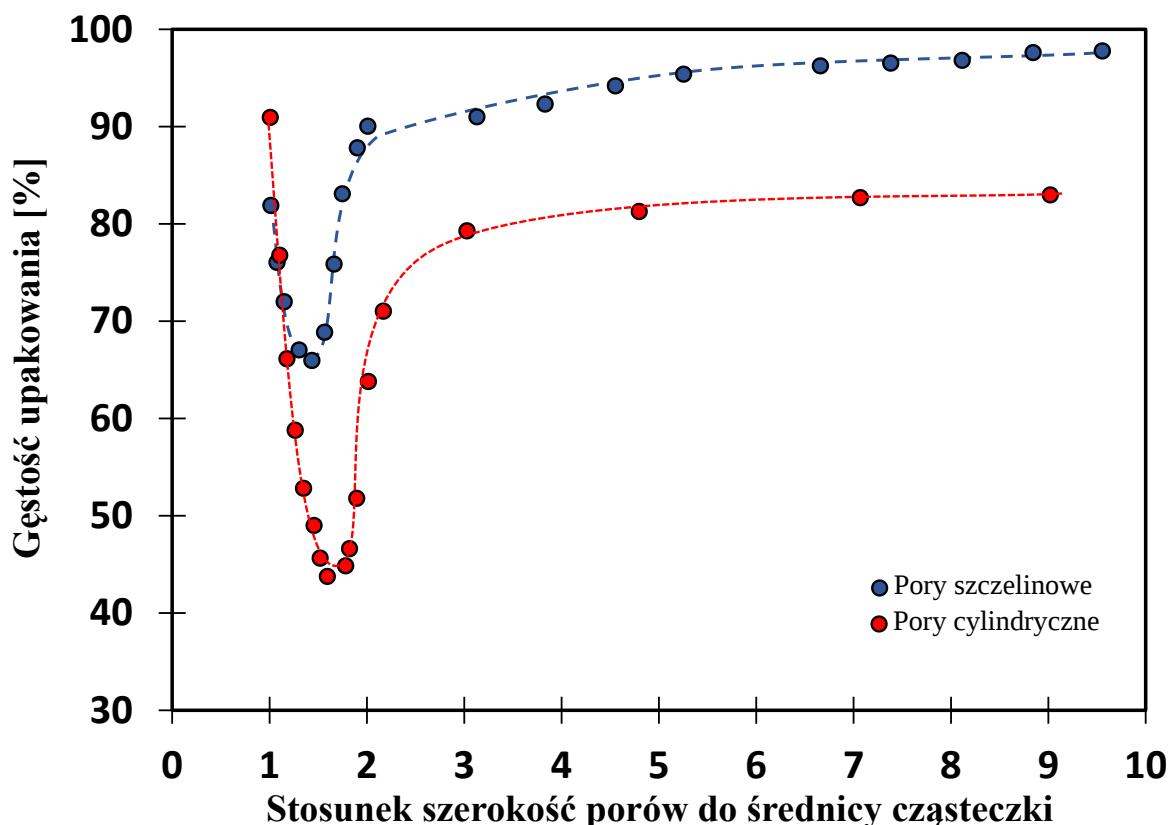
Gęstości ciekłego ditlenku węgla w 0°C oraz 30°C wynoszą odpowiednio $0,927 \text{ g/cm}^3$ oraz $0,598 \text{ g/cm}^3$. Na podstawie powyższych zależności wyznaczono objętości porów, średnice wewnętrzną nanorurek oraz limity pojemności dla temperatury 0°C oraz 30°C , które przedstawiono w Tab. 26 [183].

Tab. 26 Zestawienie teoretycznych limitów sorpcji oraz objętości porów w zależności od rozmiaru porów

n	V_d [cm^3/g]	d [nm]	L_p w 0°C [mmol/g]	L_p w 30°C [mmol/g]
7	0,10	0,41	7,6	4,9
8	0,12	0,48	9,5	6,1
9	0,15	0,56	11,4	7,3
10	0,17	0,64	13,3	8,6
11	0,20	0,72	15,2	9,8
12	0,22	0,80	17,2	11,1
13	0,25	0,88	19,1	12,3
14	0,27	0,95	21,0	13,6
15	0,30	1,03	23,0	14,8

W tabeli kolorami oznaczono limity pojemności dla ditlenku węgla dla porów o kluczowych rozmiarach, które wg. literatury odpowiedzialne są za sorpcję ditlenku węgla w danej temperaturze [31].

Warto zauważyć, że w porach o rozmiarach poniżej jednego nanometra skondensowany gaz wykazuje gęstość niższą niż gaz skroplony w takiej samej temperaturze. Jest to efekt nieoptymalnego wypełnienia przestrzeni o rozmiarach porównywalnej z rozmiarami sorbowanej cząsteczki. Na Rys. 43 przedstawiono procent wypełnienia przestrzeni przez cząsteczki w zależności od stosunku rozmiaru porów do średnicy cząsteczki.



Rys. 43 Procent maksymalnego upakowania cząsteczek o kulistym kształcie w porach szczelinowych oraz cylindrycznych. Wykres na podstawie [181]

Na podstawie powierzchni siadania dla ditlenku węgla ($\sigma = 0,163 \text{ nm}^2$, Tab. 25) szacunkowy rozmiar cząsteczki to 0,46 nm przy założeniu kulistego kształtu. Zatem stosunek szerokości kluczowych porów o rozmiarach 0,7 oraz 0,8 nm dla sorpcji ditlenku węgla w temperaturze odpowiednio 30°C oraz 0°C wynosi odpowiednio 1,5 oraz 1,8. Wg. zależności przedstawionej na Rys. 43 gęstość upakowania odpowiada jedynie 45% optymalnego upakowania.

Biorąc pod uwagę powyższe rozważania limity pojemności ditlenku węgla w temperaturach 0 oraz 30°C dla nanorurek jednościennych przy założeniu sorpcji gazu jedynie wewnątrz rurek wynoszą odpowiednio 7,7 oraz 4,4 mmol/g.

Rozważany powyżej przypadek limitów adsorpcji w wyniku kondensacji kapilarnej wewnątrz jednościennych nanorurek węglowych nie odpowiada strukturze węgla o

maksymalnej objętości kluczowych porów o jednakowym rozmiarze w przeliczeniu na gram materiału. Takim teoretycznym materiałem jest węgiel odpowiadający strukturze plastra miodu przedstawionej na Rys. 44.



Rys. 44 Struktura teoretycznego materiału węglowego o kanałach w układzie struktury plastra miodu. Ścianki są grubości warstwy grafenu, a zmieniając długość boku sześciokąta może otrzymać kanały o pożądanej średnicy porów

Optymalną strukturą o największej objętości porów w przeliczeniu na jeden gram będzie wykazywał materiał gdzie ścianki oddzielające poszczególne kanały będą płaszczyznami grafenu. Teoretycznie jest możliwe zmienianie szerokości boku sześciokąta, a przez to możliwe jest osiągnięcie kanałów o pożądanym i identycznym rozmiarze porów.

Możliwe jest wykonanie dokładnych obliczeń pojemności porów w przeliczeniu na gram w zależności od rozmiaru kanału. Jednak w niniejszych obliczeniach ograniczono się do oszacowania takiej pojemności na podstawie wyników z Tab. 26. Należy zauważyć, że wartości limitów pojemności ditlenku węgla należałoby podwoić dla materiału o strukturze kanałów podobnej do plastra miodu przedstawionej na Rys. 44. Wtedy masa atomów węgla dzielących poszczególne kanały takiej struktury współdzielona byłaby na objętości dwóch kanałów, a atomy węgla znajdujące się w narożnikach współdzielone by były na trzy kanały. W efekcie można oczekiwać zwiększenia limitów pojemności dwukrotnie. Jednakże ze względu na nieoptymalne upakowanie przedstawione na Rys. 43 oczekiwana jest połowa wartości. Oba efekty więc w przybliżeniu znoszą się dla węgla aktywnych w o strukturze plastra miodu można oczekiwać pojemności takich jak w Tab. 26.

Warto zauważyć, że są to limity dla ciśnienia normalnego. Zwiększając ciśnienie sorpcji CO₂ kondensacja kapilarna będzie zachodzić w porach o większej średnicy, dlatego limit pojemności będzie rósł wraz ze wzrostem ciśnienia. Po osiągnięciu ciśnienia, w którym ditlenek węgla przechodzi w fazę ciekłą, limit ten osiągnie nieskończoność, ponieważ węgiel nie będzie w ogóle potrzebny jako sorbent do magazynowania ditlenku węgla.

Warto zwrócić uwagę, że otrzymany limit 9,8 mmol/g dla temperatury 30°C jest zbliżony do maksymalnego literaturowego limitu plasującego się w okolicach 6 mmol/g dla ciśnienia normalnego. Zatem poprzez modyfikację struktury węgla aktywnych zmierzającą do optymalnej można zwiększyć pojemność o maksymalnie 60%.

4. Wnioski końcowe i najważniejsze osiągnięcia pracy

W ramach dysertacji otrzymano materiały węglowe z prekursorów polimerowych: alkoholu poli(furfurylowego) (seria AF), włókien aramidowych (Kevlar) (seria AR) oraz gumy pochodzącej z odpadowych opon samochodowych (seria PO). Najwyższą czystość wykazywały materiały otrzymane z alkoholu poli(furfurylowego), ponieważ uzyskano je z odczynników o stopniu czystości „czysty do analizy.” Włókna aramidowe, produkowane przemysłowo, zawierały oprócz polimeru dodatki mineralne zawierające sód, magnez, glin, krzem, potas oraz wapń. Obecność siarki i chloru przypisano metodzie polimeryzacji aramidów, natomiast pozostałe pierwiastki stanowiły składniki dodatków powierzchniowych nanoszonych przemysłowo na włókna. Najniższą czystość wykazywały materiały węglowe uzyskane z pirolizy opon samochodowych.

Karbonizaty dla serii AF oraz AR otrzymano w temperaturach odpowiednio 600 i 700°C, optymalizując temperaturę karbonizacji względem ubytku masy materiału w atmosferze inertej. W przypadku serii PO zastosowano karbonizat produkowany przez lokalną firmę Contec Sp. z o.o. ze Szczecina. Opracowano procedurę procesu aktywacji fizycznej, przeprowadzaną w atmosferze dwutlenku węgla w temperaturach od 800 do 1000°C, regulując stopień aktywacji czasem trwania procesu. W efekcie uzyskano materiały o znacząco wyższych parametrach użytkowych, takich jak objętość porów oraz powierzchnia właściwa.

Otrzymane materiały testowano pod względem pojemności sorpcyjnych względem dwutlenku węgla oraz etenu w temperaturze 30°C. W przypadku serii PO, ze względu na możliwość aplikacji w eliminowaniu zjawiska oddychania zbiorników, wykonano także pomiary względem n-butanu jako gazu modelowego, reprezentującego lotne węglowodory. W przypadku dwutlenku węgla wyznaczono również pojemności sorpcyjne w temperaturze 0°C. Wyznaczono także stosunek pojemności sorpcyjnych dwutlenku węgla do etenu, który stanowił miarę selektywności węgla aktywnych względem tych gazów.

Największą pojemność sorpcyjną w temperaturze 30°C względem dwutlenku węgla wykazywał materiał z serii AF aktywowany przez 60 minut w temperaturze 1000°C (2,4 mmol/g). Analogiczne pojemności sorpcyjne dla serii AR oraz PO wynosiły odpowiednio 1,8 i 0,4 mmol/g. W przypadku etenu maksymalne pojemności sorpcyjne wynosiły 4,1; 3,1; oraz 0,5 mmol/g odpowiednio dla serii AF, AR oraz PO. Pojemność sorpcyjna względem n-butanu

w wyniku aktywacji fizycznej karbonizatu z serii PO zwiększyła się sześciokrotnie, z 0,2 do 1,2 mmol/g, co czyni ten materiał kandydatem do zastosowań związanych z redukcją emisji węglowodorów wynikających ze zjawiska oddychania zbiorników.

Najwyższe pojemności sorpcyjne względem dwutlenku węgla w temperaturze 0°C uzyskano dla materiałów z serii AF aktywowanych przez 180 oraz 240 minut w temperaturze 1000°C (4,3 mmol/g). Najlepszy materiał z serii AR wykazywał pojemność 3,8 mmol/g w tej temperaturze.

Największą wartość stosunku pojemności sorpcyjnej względem dwutlenku węgla do etenu w temperaturze 30°C wykazywał materiał z serii PO aktywowany w temperaturze 800°C przez 60 minut ($\text{CO}_2/\text{C}_2\text{H}_4 = 3,0 \text{ mol/mol}$). Dla materiałów z serii AF oraz AR wartość tego stosunku wynosiła odpowiednio 1,2 oraz 1,0 mol/mol. Najniższa wartość stosunku wynosiła 0,5 mol/mol dla każdej grupy materiałów. Ze względu na obecność azotu w strukturze węgla aktywnych oczekiwano, że materiały z serii AR wykażą najwyższe różnice w selektywności względem CO_2 i C_2H_2 . Różnice te są faktycznie widoczne, choć seria AF, nie zawierająca azotu, także wykazuje porównywalne różnice w selektywności. Przypisuje się je obecności tlenu, który prawdopodobnie wpływa na selektywność podobnie jak azot.

Materiały z serii AF, ze względu na wysoką czystość, umożliwiły wyciągnięcie jednoznacznych wniosków dotyczących wpływu heteroatomów na pojemności sorpcyjne. Materiały z serii AF, które wykazywały największe i najmniejsze wartości stosunku $\text{CO}_2/\text{C}_2\text{H}_4$, charakteryzowały się odpowiednio najwyższym i najniższym stężeniem tlenu. Zaskakujący wynik uzyskano dla materiału z serii PO (PO_800_60), który wykazał największe różnice w pojemności sorpcyjnej względem dwutlenku węgla i etenu. Materiał ten nadaje się szczególnie do oczyszczania gazowego etenu z dwutlenku węgla. Natomiast materiały o wartości tego stosunku równej 0,5 nadają się do oczyszczania dwutlenku węgla z etenu. Obserwacja dotycząca serii AF wskazuje na inhibitowanie sorpcji etenu przez heteroatomy, co sugeruje, że obecność tlenu i siarki w materiałach z serii PO znacząco wpływa na zmniejszenie sorpcji etenu. Dodatkowo minerały zawierające tlen, będące w kontakcie z materiałem węglowym, utrudniają sorpcję etenu. Ze względu na złożoność składu materiałów węglowych z serii PO niemożliwe jest jednoznaczne wskazanie decydującego czynnika odpowiadającego za najwyższą selektywność względem dwutlenku węgla pośród wszystkich serii badanych materiałów. Badania dla serii AR wskazują na obniżenie pojemności sorpcyjnych przez obecność azotu w strukturze materiału węglowego.

Zawartość tlenu w materiale odwrotnie korelowała z udziałem satelity w widmie XPS C1s. Zauważono, że monitorowanie udziału satelity pozwala w łatwy sposób wnioskować o selektywności materiału względem etenu. Istotnym czynnikiem jest także objętość kluczowych mikroporów. Kumulatywna objętość mikroporów o rozmiarach do 0,7 oraz 0,8 nm wpływa na wysoką pojemność sorpcyjną względem dwutlenku węgla w temperaturach odpowiednio 30 i 0°C. Na przykład analiza pojemności sorpcyjnych względem dwutlenku węgla w temperaturze 0°C pokazuje, że próbka AR_1000_15 wykazuje najwyższą pojemność sorpcyjną (3,8 mmol/g), co odpowiada najwyższej objętości kluczowych porów do 0,8 nm. Próbka o najniższej pojemności sorpcyjnej w tej temperaturze (3,3 mmol/g) wykazuje także najniższą wartość objętości porów do 0,8 nm.

Materiały o najbardziej pożądanym parametrach teksturalnych, tj. wysokiej objętości porów i dużej powierzchni właściwej, pochodziły z serii AF. Przykładowo, całkowita objętość porów wynosiła 1,30 cm³/g, objętość mikroporów – 0,66 cm³/g, a powierzchnia właściwa – 2321 m²/g, czyli 88% teoretycznego maksimum dla powierzchni warstwy grafenu (SSA = 2640 m²/g). Wartości te są jednymi z najwyższych w porównaniu do tych znalezionych w przeglądzie literaturowym dla materiałów z każdej serii. Najwyższe zmierzone kumulatywne objętości porów do 0,7; 0,8 oraz 1,0 nm wynosiły odpowiednio 0,20; 0,24 oraz 0,28 cm³/g.

Aktywacja włókien kevlarowych dwutlenkiem węgla skutkowała uzyskaniem wysokiej powierzchni właściwej oraz objętości porów, wynoszących odpowiednio 1611 m²/g i 0,96 cm³/g. Są to wartości znacznie wyższe niż spotykane w przeanalizowanej literaturze. Większe wartości uzyskiwane są jedynie w przypadku aktywacji chemicznej za pomocą KOH, jednak ten rodzaj aktywacji niszczy strukturę włókien i prowadzi do zwiększenia rozmiarów porów.

W pracy przeprowadzono także modelowanie teoretycznych maksimów objętości kluczowych porów. Model dla jednościennej nanorurek węglowych wskazuje, że limity dla kumulatywnych objętości porów o średnicy do 0,7; 0,8 oraz 1,0 nm wynoszą odpowiednio 0,20; 0,22 oraz 0,30 cm³/g. Model materiału o strukturze plastra miodu wykazywał w przybliżeniu podwojoną objętość porów, tj. 0,40; 0,44 oraz 0,60 cm³/g.

Wyznaczone limity pojemności sorpcyjnej dla dwutlenku węgla na podstawie objętości porów, zgodnie z modelem o najbardziej realistycznych założeniach, wyniosły 9,8 oraz 17,2 mmol/g dla temperatury odpowiednio 30 i 0°C. Eksperymentalnie zmierzone wartości

pojemności dla najlepszych materiałów wynosiły odpowiednio 2,4 oraz 3,8 mmol/g. Najwyższe pojemności podane w literaturze wynoszą około 6 mmol/g w temperaturze 30°C.

W pracy wykorzystano materiał o najlepszych parametrach teksturalnych jako nośnik katalizatora żelazowego do pilotażowych badań nad możliwością otrzymywania wodoru bez emisji dwutlenku węgla, poprzez pirolizę metanu do wodoru i węgla. Jako prekursor żelaza zastosowano odpadowy $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, pochodzący z procesu produkcji bieli tytanowej. Otrzymany katalizator znacząco zwiększał stopień przemiany metanu do wodoru w porównaniu do procesu bez katalizatora. Wykazano, że ultraczysty materiał węglowy, wytworzony z alkoholu poli(furfurylowego), nie katalizuje tej reakcji. Natomiast komercyjne węgle aktywne wykazują aktywność katalityczną, prawdopodobnie ze względu na obecność żelaza jako zanieczyszczenia w tych materiałach.

Dodatkowo zaobserwowano zjawisko preferencyjnego powstawania porów wzdłuż linii włókien aramidowych podczas procesu aktywacji karbonizatu. Najbardziej prawdopodobnym wyjaśnieniem tego zjawiska jest niejednorodność przestrzenna polimeru wynikająca ze sposobu produkcji Kevlaru. Podczas procesu formowania włókien łańcuchy polimeru aramidowego układają się wzdłuż włókien, co wpływa na strukturę polimeru, a w konsekwencji na strukturę karbonizatu, w której pojawiają się przestrzennie preferowane kierunki zgazowywania materiału.

Zaobserwowano również wzrost parametru L_a podczas procesu aktywacji fizycznej, który definiuje szerokość tzw. stosów węglowych. Zjawisko to zinterpretowano jako efekt zanikania płatków grafenowych w wyniku reakcji węgla z tworzeniem gazowych produktów. W materiale preferencyjnie pozostają większe płatki, co powoduje wzrost parametru L_a , będącego wartością średnią. Zauważono jedynie niewielki wzrost parametru L_c , definiującego wysokość stosów węglowych. Zaproponowano, że podczas reakcji z CO_2 zgazowanie zachodzi preferencyjnie na brzegach płatków grafenowych, natomiast jest utrudnione na ich powierzchni. Zaproponowany model jest uzasadniony, ponieważ zarówno sorpcje, jak i reakcje chemiczne gazu z fazą stałą zachodzą preferencyjnie w miejscach defektów, a brzeg płatka grafenowego może być uznany za taki defekt.

Podsumowując powyższe wnioski, można stwierdzić, że wszystkie cele pracy zostały osiągnięte.

5. Artykuły związane z pracą

1. M. Kaliszewski, M. Zgrzebnicki, A. Kałamaga, S. Pinjara, R.J. Wrobel, *Commercial Kevlar derived activated carbons for CO₂ and CH₄ sorption* Polish Journal of Chemical Technology 23 (2021) 81–87, doi: 10.2478/pjct-2021-0021.
2. M. Kaliszewski, S. Pinjara, A. Kałamaga, R.J. Wróbel, *Zero-carbon-footprint hydrogen production via methane pyrolysis process catalyzed by activated carbon impregnated with waste FeSO₄·7H₂O*, w przygotowaniu.
3. M. Kaliszewski, A. Kałamaga, R.J. Wróbel, *Activated carbon from the ELT as CO₂, C₂H₄ and C₄H₁₀ sorbent*, w przygotowaniu.

6. Spis rysunków

Rys. 1 Model struktury porowatej węgla aktywnych.....	18
Rys. 2 Uproszczony cykl reakcji otrzymywania alkoholu furfurylowego w wyniku hydrolizy hemicelulozy oraz uwodorniania furfuralu	24
Rys. 3 Reakcja polikondensacji alkoholu furfurylowego	25
Rys. 4 Mechanizm sieciowania w polikondensacji alkoholu furfurylowego	25
Rys. 5 Synteza Kevlaru w wyniku reakcji polikondensacji	27
Rys. 6 – struktura aramidu/Kevlaru	28
Rys. 7 Wulkanizacja kauczuku naturalnego	32
Rys. 8 Guma syntetyczna uzyskana z kauczuku butadienowo-styrenowego (SBR)	32
Rys. 9 Guma syntetyczna uzyskana z kauczuku butylowego	34
Rys. 10 Schemat procesu recyklingu zużytych opon samochodowych stosowany przez firmę Contec Sp. z o.o.	37
Rys. 11 Skaningowy mikroskop elektronowy z zimną emisją polową	47
Rys. 12 Wysokopróżniowy aparat do badań powierzchniowych umożliwiający pomiary za pomocą spektroskopii fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim (XPS).....	50
Rys. 13 Pierścień do pomiarów aparatem XPS	50
Rys. 14 Aparat do dyfrakcji proszkowej	52
Rys. 15 Aparat do pomiarów wolumetrycznych umożliwiający wyznaczenie rozkładu wielkości porów, objętość porów oraz powierzchnię właściwą	54
Rys. 16 Termograwimetr do pomiarów pojemności sorpcyjnej.....	55
Rys. 17 Obrazy SEM dla materiałów węglowych otrzymanych z pirolizy opon.....	60
Rys. 18 Obrazy SEM wraz z wymiarowaniem cząstek dla materiałów węglowych otrzymanych z pirolizy opon.....	61
Rys. 19 Widma EDS dla karbonizatu, próbki aktywowanej oraz popiołu materiału węglowego otrzymanego z pirolizy opon.....	62
Rys. 20 Dyfraktogramy próbek PO_karb, PO_1000_60 oraz PO_popiół.....	64
RYS. 21 Widma XPS dla materiałów węglowych otrzymanych z pirolizy opon PO_karb oraz PO_1000_60.....	67
RYS. 22 Wysokorozdzielcze widma XPS sygnału C1s dla materiałów węglowych otrzymanych z pirolizy opon.....	68
RYS. 23 Zdjęcia wykonane mikroskopią optyczną dla maty aramidowej przed i po karbonizacji	71
RYS. 24. Zdjęcia SEM dla maty aramidowej przed i po karbonizacji dla powiększeń 100 i 50 000x..	71
Rys. 25 Zależność ubytku masy prekursora polimerowego od temperatury karbonizacji w atmosferze azotu	73
Rys. 26 Izotermy adsorpcji/desorpcji azotu w temperaturze 77 K.....	74

Rys. 27 Rozkład wielkości porów dla węgla aktywnych otrzymanych z aramidu na podstawie sorpcji azotu w temperaturze 77 K.....	74
Rys. 28 Widma EDS dla prekursora polimerowego oraz próbki aktywowanej z serii AR.....	76
Rys. 29 Widma XPS dla materiałów węglowych otrzymanych z Kevlaru	78
Rys. 30 Wysokorozdzielcze widma XPS sygnału C1s dla Kevlaru oraz materiałów węglowych otrzymanych z Kevlaru	80
Rys. 31 Pomiar pojemności sorpcyjnej względem CO ₂ wykonane metodą TGA.....	82
Rys. 32 Pomiar pojemności sorpcyjnej względem C ₂ H ₄ wykonane metodą TGA	82
RYS. 33 Zdjęcia SEM dla powiększeń 50 000x oraz 200 000x	84
Rys. 34 Zestawienie dyfraktogramów dla karbonizatu oraz węgla aktywowanych z serii AF w temperaturze 1000°C w czasie od 0 do 240 minut.....	84
Rys. 35 Widma XPS dla materiałów węglowych otrzymanych z alkoholu poli(furfurylowego).	86
Rys. 36 Wysokorozdzielcze widma XPS sygnału C1s dla alkoholu poli(furfurylowego) oraz materiałów węglowych z niego otrzymanych	88
Rys. 37 Widma EDS dla nośnika AF_1000_60 oraz katalizatora z niego otrzymanego Fe/AF_1000_60 po procesie redukcji.....	93
Rys. 38 Stopień przemiany reakcji pirolizy metanu do węgla oraz wodoru od temperatury	95
Rys. 39 Obrazy SEM dla materiału węglowego otrzymanego w wyniku pirolizy metanu na katalizatorze 5% wag. Fe/AF_1000_60.	96
Rys. 40 Obrazy SEM w trybie SE oraz BSE dla materiału węglowego otrzymanego w wyniku pirolizy metanu na katalizatorze 5% wag. Fe/AF_1000_60.....	97
Rys. 41 Poglądowy rysunek dwuwymiarowej struktury grafenu.....	99
Rys. 42 Rysunek powtarzalnego elementu nanorurki węglowej.....	102
Rys. 43 Procent maksymalnego upakowania cząsteczek o kulistym kształcie w porach szczelinowych oraz cylindrycznych	105
Rys. 44 Struktura teoretycznego materiału węglowego o kanałach w układzie struktury plastra miodu	106

7. Spis literatury

Format cytowania literatury:

J. Kowalski, H. Sienkiewicz, *Tytuł artykułu* Nazwa Czasopisma, numer wolumenu(issue) (rok publikacji)
pierwsza strona-ostatnia strona, doi: numer doi.

[1] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, *C60: Buckminsterfullerene*, Nature 318 (1985) 162-163, doi: 10.1038/318162a0.

[2] M. Zgrzebnicki, N. Krauze, A. Gesikiewicz-Puchalska, J. Kapica-Kozar, E. Pirog, A. Jedrzejewska, B. Michalkiewicz, U. Narkiewicz, A. Morawski, R. Wrobel, *Impact on CO₂ Uptake of MWCNT after Acid Treatment Study* Journal of Nanomaterials (2017) 7359591, doi: 10.1155/2017/7359591.

[3] R.J. Lagow, J.J. Kampa, H.-C. Wei, S.L. Battle, J.W. Genge, D.A. Laude, C.J. Harper, R. Bau, R.C. Stevens, E. Munson, *Synthesis of Linear Acetenic Carbon: The "sp" Carbon Allotrope*, Science 267(5196) (1995) 362-367, doi: 10.1126/science.267.5196.362.

[4] P. Staciwa, U. Narkiewicz, D. Sibera, D. Moszynski, R. Wrobel, R. Cormia, *Carbon Spheres as CO₂ Sorbents*, Applied Sciences-Basel 9(16) (2019) doi: 10.3390/app9163349.

[5] D. Sibera, U. Narkiewicz, J. Kapica, J. Serafin, B. Michalkiewicz, R. Wrobel, A. Morawski, *Preparation and characterisation of carbon spheres for carbon dioxide capture* Journal of Porous Materials 26(1) (2019) 19-27, doi: 10.1007/s10934-018-0601-8.

[6] R. Saraswat, N. Talreja, D. Deva, N. Sankararamakrishnan, A. Sharma, N. Verma, *Development of novel in situ nickel-doped, phenolic resin-based micro-nanoactivated carbon adsorbents for the removal of vitamin B-12*, Chemical Engineering Journal 197 (2012) 250–260, doi: 10.1016/j.cej.2012.05.046.

[7] M. Kim, P. Puthiaraj, J. So, H. Seong, J. Ryu, W. Ahn, S. Shim, *Heteroatom-doped porous carbon electrodes derived from a carbonyl-based aromatic porous polymer for supercapacitors*, Synthetic Metals 243 (2018) 115–120, doi: 10.1016/j.synthmet.2018.06.012.

[8] B. Bensaude-Vincent, S. Loeve, *Carbon: A Biography*, John Wiley & Sons, 2024.

[9] T. Gupta, *Historical Production and Use of Carbon Materials: The Activated Carbon*, Carbon, 47–70 (2017), doi: 10.1007/978-3-319-66405-7_2.

[10] J. Pastor-Villegas, J.F. Pastor-Valle, J.M. Meneses Rodríguez, M. García García, *Study of commercial wood charcoals for the preparation of carbon adsorbents*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 76(1–2) (2006) 103-108, doi: 10.1016/j.jaap.2005.08.002.

[11] Z. Heidarinejad, M.H. Dehghani, M. Heidari, *Methods for preparation and activation of activated carbon: a review*, Environmental Chemistry Letters 18 (2020) 393–415, doi: 10.1007/s10311-019-00955-0.

[12] J. Sreńscek-Nazzal, U. Narkiewicz, A. Morawski, R. Wróbel, B. Michalkiewicz, *The Increase of the Microporosity and CO₂ Adsorption Capacity of the Commercial Activated Carbon CWZ-22 by KOH Treatment*, INTECH, (2016), doi: 10.5772/63672.

[13] M. Zgrzebnicki, E. Michalczyzyn, R. Wrobel, *Improving the carbon dioxide uptake efficiency of activated carbons using a secondary activation with potassium hydroxide* Polish Journal of Chemical Technology 20(3) (2018) 87-94, doi:10.2478/pjct-2018-0043.

-
- [14] J. Zhou, A. Luo, Y. Zhao, *Preparation and characterisation of activated carbon from waste tea by physical activation using steam*, Journal of the Air & Waste Management Association, 68(12) (2018) 1269-1277, doi: /10.1080/10962247.2018.1460282.
- [15] T. Zhang, W.P. Walawender, L.T. Fan, M. Fan, D. Dugaard, R.C. Brown, *Preparation of activated carbon from forest and agricultural residues through CO₂ activation*, Chemical Engineering Journal, 105(1-2) (2004) 53-59, doi: 10.1016/j.cej.2004.06.011.
- [16] M. Mariana, A. Khalil H.P.S., E.M. Mistar, E.B. Yahya, T. Alfatah, M. Danish, M. Amayreh, *Recent advances in activated carbon modification techniques for enhanced heavy metal adsorption*, Journal of Water Process Engineering, Volume 43 (2021) 102221, doi: 10.1016/j.jwpe.2021.102221.
- [17] B. Zieliński, P. Miądlicki, J. Przepiórski, *Development of activated carbon for removal of pesticides from water: case study*, Scientific Reports 12 (2022) 20869, doi: 10.1038/s41598-022-25247-6.
- [18] S.H. Hsu, C.S. Huang, T.W. Chung, S. Gao, *Adsorption of chlorinated volatile organic compounds using activated carbon made from Jatropha curcas seeds*, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 45(5) (2014) 2526-2530, doi: 10.1016/j.jtice.2014.05.028.
- [19] V. Caqueret, S. Bostyn, B. Cagnon, H. Fauduet, *Purification of sugar beet vinasse – Adsorption of polyphenolic and dark colored compounds on different commercial activated carbons*, Bioresource Technology 99(13) (2008) 5814-5821, doi: 10.1016/j.biortech.2007.10.009.
- [20] B. Buczek, W. Chwiałkowski, *Purification of the used palm oil by adsorption*, Polish Journal of Chemical Technology 10(1) (2008) 19-21, doi: 10.2478/v10026-008-0005-7.
- [21] R.C. Kuhn, F.M. Filho, *Purification of fructooligosaccharides in an activated charcoal fixed bed column*, New Biotechnology 27(6) (2010) 862-869, doi: 10.1016/j.nbt.2010.05.008.
- [22] S.V. Mikhalovsky, V.G. Nikolaev, *Activated carbons as medical adsorbents*, in: T.J. Bandosz (Ed.), *Interface Science and Technology*, Elsevier, Vol. 7 (2006) 529-561, doi: 10.1016/S1573-4285(06)80020-7.
- [23] H. Hammani, F. Laghrib, A. Farahi, S. Lahrich, T. El Ouafy, A. Aboulkas, K. El Harfi, M.A. El Mhammedi, *Preparation of activated carbon from date stones as a catalyst to the reactivity of hydroquinone: Application in skin whitening cosmetics samples*, Journal of Science: Advanced Materials and Devices, 4(3) (2019) 451-458, doi: 10.1016/j.jsamd.2019.07.003.
- [24] E. Huaman-Sarmiento, F. Mayta-Tovalino, A.A. Munive-Degregori, R. Mendoza, J. Barja-Ore, C. Mauricio-Vilchez, *Uses and Applications of Activated Charcoal in the Manufacture of Toothpastes and Oral Rinses: A Narrative Review*, Journal of International Oral Health 15(3) (2023) 237-241, doi: 10.4103/jioh.jioh_239_22.
- [25] E. Gallego, F.J. Roca, J.F. Perales, X. Guardino, *Experimental evaluation of VOC removal efficiency of a coconut shell activated carbon filter for indoor air quality enhancement*, Building and Environment 67 (2013) 14-25, doi: 10.1016/j.buildenv.2013.05.003.
- [26] D.W. VanOsdell, M.K. Owen, L.B. Jaffe, L.E. Sparks, *VOC Removal at Low Contaminant Concentrations Using Granular Activated Carbon*, Journal of the Air & Waste Management Association 46(9) (1996) 883-890, doi: 10.1080/10473289.1996.10467524.
- [27] M. Iwanow, T. Gärtner, V. Sieber, B. König, *Activated carbon as catalyst support: precursors, preparation, modification and characterization*, Beilstein Journal of Organic Chemistry 16 (2020) 1188-1202, doi: 10.3762/bjoc.16.104.

-
- [28] A.E. Aksoylu, M. Madalena, A. Freitas, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo, *The effects of different activated carbon supports and support modifications on the properties of Pt/AC catalysts*, Carbon 39(2) (2001) 175-185, doi: 10.1016/S0008-6223(00)00102-0.
- [29] A.A. Abdulrasheed, A.A. Jalil, S. Triwahyono, M.A.A. Zaini, Y. Gambo, M. Ibrahim, *Surface modification of activated carbon for adsorption of SO₂ and NO_x: A review of existing and emerging technologies*, Renewable and Sustainable Energy Reviews 94 (2018) 1067-1085, doi: 10.1016/j.rser.2018.07.011.
- [30] I. Mochida, Y. Korai, M. Shirahama, S. Kawano, T. Hada, Y. Seo, M. Yoshikawa, A. Yasutake, *Removal of SO_x and NO_x over activated carbon fibers*, Carbon 38(2) (2000) 227-239, doi: 10.1016/S0008-6223(99)00179-7.
- [31] M. Zgrzebnicki, V. Nair, S. Mitra, A. Kalamaga, J. Przepiorski, R. Wrobel, *N-doped activated carbon derived from furfuryl alcohol - development of porosity, properties and adsorption of carbon dioxide and ethene* Chemical Engineering Journal 427 (2022), doi: 10.1016/j.cej.2021.131709.
- [32] A. Gesikiewicz-Puchalska, M. Zgrzebnicki, B. Michalkiewicz, A. Kalamaga, U. Narkiewicz, A. Morawski, R. Wrobel, *Changes in Porous Parameters of the Ion Exchanged X Zeolite and Their Effect on CO₂ Adsorption*, Molecules 26(24) (2021), doi: 10.3390/molecules26247520.
- [33] G. Conte, S. Stelitano, A. Policicchio, F.D. Minuto, V. Lazzaroli, F. Galiano, R.G. Agostino, *Assessment of activated carbon fibers from commercial Kevlar® as nanostructured material for gas storage: Effect of activation procedure and adsorption of CO₂ and CH₄* Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 152 (2020) 104974 doi: 10.1016/j.jaap.2020.104974
- [34] M. Bui, C. Adjiman, A. Bardow, E. Anthony, A. Boston, S. Brown, P. Fennell, S. Fuss, A. Galindo, L. Hackett, J. Hallett, H. Herzog, G. Jackson, J. Kemper, S. Krevor, G. Maitland, M. Matuszewski, I. Metcalfe, C. Petit, G. Puxty, J. Reimer, D. Reiner, E. Rubin, S. Scott, N. Shah, B. Smit, J. Trusler, P. Webley, J. Wilcox, N. Mac Dowell, *Carbon capture and storage (CCS): the way forward*, Energy & Environmental Science 11(5) (2018) 1062-1176, doi: 10.1039/c7ee02342a.
- [35] J. Serafin, U. Narkiewicz, A. Morawski, R. Wrobel, B. Michalkiewicz, *Highly microporous activated carbons from biomass for CO₂ capture and effective micropores at different conditions*, Journal of CO₂ Utilization 18 (2017) 73-79, doi: 10.1016/j.jcou.2017.01.006.
- [36] J. Wang, Q. Pu, P. Ning, S. Lu, *Activated carbon-based composites for capturing CO₂: a review*, Greenhouse Gases: Science and Technology 11(2) (2021) 377-393, doi: 10.1002/ghg.2051.
- [37] J. Srenscek-Nazzal, U. Narkiewicz, A. Morawski, R. Wrobel, B. Michalkiewicz, *Comparison of Optimized Isotherm Models and Error Functions for Carbon Dioxide Adsorption on Activated Carbon*, Journal of Chemical and Engineering Data 60(11) (2015) 3148-3158. doi: 10.1021/acs.jced.5b00294.
- [38] S.Y. Lee, S.J. Park, *Determination of the optimal pore size for improved CO₂ adsorption in activated carbon fibers*, Journal of Colloid and Interface Science 389(1) (2013) 230-235, doi: 10.1016/j.jcis.2012.09.018.
- [39] J. Srenscek-Nazzal, U. Narkiewicz, A. Morawski, R. Wrobel, A. Gesikiewicz-Puchalska, B. Michalkiewicz, *Modification of Commercial Activated Carbons for CO₂ Adsorption*, Acta Physica Polonica a 129(3) (2016) 394-401.
- [40] E.L.K. Mui, D.C.K. Ko, G. McKay, *Production of active carbons from waste tyres—A review* Carbon 42 (2004) 2789–2805, doi: 10.1016/j.carbon.2004.06.023.

-
- [41] A. Nieto-Márquez, A. Pinedo-Flores, G. Picasso, E. Atanes, R. Sun Kou, *Selective adsorption of Pb^{2+} , Cr^{3+} and Cd^{2+} mixtures on activated carbons prepared from waste tires* Journal of Environmental Chemical Engineering 5 (2017) 1060–1067, doi: 10.1016/j.jece.2017.01.034.
- [42] K. Yu, J. Li, H. Qi, C. Liang, *High-capacity activated carbon anode material for lithium-ion batteries prepared from rice husk by a facile method*, Diamond and Related Materials 86 (2018) 139–145, doi: 10.1016/j.diamond.2018.04.019.
- [43] Q. Li, Y. Zhu, P. Zhao, C. Yuan, M. Chen, C. Wang, *Commercial activated carbon as a novel precursor of the amorphous carbon for high-performance sodium-ion batteries anode*, Carbon 129 (2018) 85–94, doi: 10.1016/j.carbon.2017.12.008.
- [44] S. Faraji, F.N. Ani, *The development supercapacitor from activated carbon by electroless plating—A review*, Renewable and Sustainable Energy Reviews 42 (2015) 823–834, doi: 10.1016/j.rser.2014.10.068.
- [45] M. Thommes, K. Kaneko, A. Neimark, J. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. Sing, *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*, Pure and Applied Chemistry 87(9–10) (2015) 1051–1069. DOI: 10.1515/pac-2014-1117.
- [46] Statista, <https://www.statista.com/statistics/963555/global-market-volume-activated-carbon/>, dostęp 22.08.2024.
- [47] J. Serafin, K. Kiełbasa, B. Michalkiewicz, *The new tailored nanoporous carbons from the common polypody (Polypodium vulgare): The role of textural properties for enhanced CO_2 adsorption*, Chemical Engineering Journal, 429 (2022) 131751, doi: 10.1016/j.cej.2021.131751.
- [48] N. Hareesha, D.M. Soumya, Mounesh, J.G. Manjunatha, R.N. Rohit, P. Manikanta, D.N. Varun, N. Ataollahi, B.A. Thippeswamy, K. Pramoda, B.M. Nagaraja, *Honeycomb polypore biomass-derived activated porous carbon nanosheets/graphite/naion composite: Green and sensitive electrocatalyst for nanomolar detection of Hg^{2+} ions and water-splitting reactions*, Journal of Environmental Chemical Engineering, 12(5) (2024) 113584, doi:10.1016/j.jece.2024.113584.
- [49] B. Sajjadi, W.-Y. Chen, N.O. Egiebor, *A comprehensive review on physical activation of biochar for energy and environmental applications*, Reviews in Chemical Engineering 35(6) (2017), doi: 10.1515/revce-2017-0113.
- [50] D. Angim, E. Altintig, T.E. Köse, *Influence of process parameters on the surface and chemical properties of activated carbon obtained from biochar by chemical activation*, Bioresource Technology 148 (2013) 542–549, doi: 10.1016/j.biortech.2013.08.164.
- [51] A. Basta, V. Fierro, H. El-Saied, A. Celzard, *2-Steps KOH activation of rice straw: an efficient method for preparing high-performance activated carbons*, Bioresource Technology 100 (2009) 3941–3947, doi: 10.1016/j.biortech.2009.02.028.
- [52] T. Ibrahim, B.L. Moctar, K. Tomkouani, *Kinetics of the adsorption of anionic and cationic dyes in aqueous solution by low-cost activated carbons prepared from sea cake and cotton cake*, American Chemical Science Journal 4 (2014) 38–57, doi: 10.9734/ACSJ/2014/5403.
- [53] Q.S. Liu, T. Zheng, N. Li, *Modification of bamboo-based activated carbon using microwave radiation and its effects on the adsorption of methylene blue*, Applied Surface Science 256 (2010) 3309–3315, doi: 10.1016/j.apsusc.2009.12.025.

-
- [54] Q.S. Liu, T. Zheng, P. Wang, L. Guo, *Preparation and characterization of activated carbon from bamboo by microwave-induced phosphoric acid activation*, *Industrial Crops and Products* 31 (2010) 233-238, doi: 10.1016/j.indcrop.2009.10.011.
- [55] A. Youssef, A. Ahmed, U. El-Bana, *Adsorption of cationic dye (MB) and anionic dye (AG 25) by physically and chemically activated carbons developed from rice husk*, *Carbon Letters* 13 (2012) 61-72, doi: 10.5714/CL.2012.13.2.061.
- [56] R. Sevanthi, F. Irin, D. Parviz, W. Jackson, M. Green, *Electrical current stimulated desorption of carbon dioxide adsorbed on graphene based structures*, *RSC Advances* 6(49) (2016) 43401-43407, doi: 10.1039/c6ra01792d.
- [57] J. Elfving, C. Bajamundi, J. Kauppinen, T. Sainio, *Modelling of equilibrium working capacity of PSA, TSA and TVSA processes for CO₂ adsorption under direct air capture conditions*, *Journal of CO₂ Utilization* 22 (2017) 270-277, doi: 10.1016/j.jcou.2017.10.010.
- [58] Z. Ryu, J. Zheng, M. Wang, *Porous structure of PAN-based activated carbon fibers* *Carbon* 36(4) (1998) 427-432, doi: 10.1016/S0008-6223(97)00225-X.
- [59] Z. Ryu, J. Zheng, M. Wang, B. Zhang, *Nitrogen Adsorption Studies of PAN-Based Activated Carbon Fibers Prepared by Different Activation Methods* *Journal of Colloid and Interface Science* 230(2) (2000) 312-319, doi: 10.1006/jcis.2000.7078.
- [60] H. Tavanai, R. Jalili, M. Morshed, *Effects of fiber diameter and CO₂ activation temperature on the pore characteristics of polyacrylonitrile based activated carbon nanofibers* *Surface and Interface Analysis* 41(10) (2009) 814-819, doi: 10.1002/sia.3104.
- [61] Y.L. Wang, Y.Z. Wan, X.H. Dong, G.X. Cheng, H.M. Tao, T.Y. Wen, *Preparation and characterization of antibacterial viscose-based activated carbon fiber supporting silver* *Carbon* 36(11) (1998) 1567-1571, doi: 10.1016/S0008-6223(98)00101-8.
- [62] J.J. Freeman, J.B. Tomlinson, K.S.W. Sing, C.R. Theocharis, *Adsorption of nitrogen and water vapour by activated Nomex® chars* *Carbon* 33(6) (1995) 795-799, doi: 10.1016/0008-6223(95)00005-X.
- [63] A.B. Fuertes, G. Marbán, D.M. Nevskaya, *Adsorption of volatile organic compounds by means of activated carbon fibre-based monoliths* *Carbon* 41(1) (2003) 87-96, doi: 10.1016/S0008-6223(02)00274-9.
- [64] M.C. Blanco López, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, *Microporous texture of activated carbon fibres prepared from Nomex aramid fibres* *Microporous and Mesoporous Materials* 34(2) (2000) 171-179, doi: 10.1016/S1387-1811(99)00171-7.
- [65] S. Sharifian, N. Asasian-Kolur, *Polyethylene terephthalate (PET) waste to carbon materials: Theory, methods and applications* *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 163 (2022) 105496, doi: 10.1016/j.jaap.2022.105496.
- [66] N.A. El Essawy, A.H. Konsowa, M. Elnouby, H.A. Farag, *A novel one-step synthesis for carbon-based nanomaterials from polyethylene terephthalate (PET) bottles waste* *Journal of the Air & Waste Management Association* 67 (2017) 358-370, doi: 10.1080/10962247.2016.1242517.
- [67] H. An, B. Feng, S. Su, *CO₂ capture capacities of activated carbon fibre-phenolic resin composites* *Carbon* 47(10) (2009) 2396-2405, doi: 10.1016/j.carbon.2009.04.029.
- [68] S.J. Park, K.D. Kim, *Influence of activation temperature on adsorption characteristics of activated carbon fiber composites* *Carbon* 39(11) (2001) 1741-1746, doi: 10.1016/S0008-6223(00)00305-5.

-
- [69] E. Raymundo-Piñero, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, J. Find, U. Wild, R. Schlögl, *Structural characterization of N-containing activated carbon fibers prepared from a low softening point petroleum pitch and a melamine resin* Carbon 40(4) (2002) 597–608, doi: 10.1016/S0008-6223(01)00155-5.
- [70] W.M. Qiao, S.H. Yoon, Y. Korai, I. Mochida, S. Inoue, T. Sakurai, T. Shimohara, *Preparation of activated carbon fibers from polyvinyl chloride* Carbon 42(7) (2004) 1327–1331, doi: 10.1016/j.carbon.2004.01.035.
- [71] S.J. Zhang, H.Q. Yu, H.M. Feng, *PVA-based activated carbon fibers with lotus root-like axially porous structure* Carbon 44(10) (2006) 2059–2068, doi: 10.1016/j.carbon.2005.12.047.
- [72] D. Salinas-Torres, J.M. Sieben, D. Lozano-Castello, E. Morallón, M. Burghammer, C. Riekkel, D. Cazorla-Amorós, *Characterization of activated carbon fiber/polyaniline materials by position-resolved microbeam small-angle X-ray scattering* Carbon 50(3) (2012) 1051–1056, doi: 10.1016/j.carbon.2011.10.010.
- [73] N.H. Phan, S. Rio, C. Faur, L. Le Coq, P. Le Cloirec, T.H. Nguyen, *Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications* Carbon 44(12) (2006) 2569–2577, doi: 10.1016/j.carbon.2006.05.048.
- [74] M. Suzuki, *Activated carbon fiber: Fundamentals and applications* Carbon 32(4) (1994) 577–586, doi: 10.1016/0008-6223(94)90075-2.
- [75] J. Choma, L. Osuchowski, M. Marszewski, A. Dziura, M. Jaroniec, *Developing microporosity in Kevlar®-derived carbon fibers by CO₂ activation for CO₂ adsorption* Journal of CO₂ Utilization 16 (2016) 17–22, doi: 10.1016/j.jcou.2016.05.004.
- [76] A. Kretzschmar, V. Selmert, H. Weinrich, H. Kungl, H. Tempel, R.A. Eichel, *Tailored Gas Adsorption Properties of Electrospun Carbon Nanofibers for Gas Separation and Storage* Chemistry-Sustainability-Energy Materials 13 (2020) 3180–3191, doi: 10.1002/cssc.202000520.
- [77] N.F. Attia, M. Jung, J. Park, H. Jang, K. Lee, H. Oh, *Flexible nanoporous activated carbon cloth for achieving high H₂, CH₄, and CO₂ storage capacities and selective CO₂/CH₄ separation* Chemical Engineering Journal 379 (2020) 122367, doi: 10.1016/j.cej.2019.122367.
- [78] Morozov, E. *Furfural Production*, 2nd ed.; Forest Industry: Moscow, Russia, (1988)
- [79] S.A. Selishcheva, A.A. Smirnov, A.V. Fedorov, D. Ermakov, Yu. Guleyaeva, V.A. Yakovlev, *Production of Furfuryl Alcohol in the Presence of Copper-Containing Catalysis in the Selective Hydrogenation of Furfural* Catalysis in Industry 11 (2019) 216–223, doi: 10.18412/1816-0387-2019-2-95-103.
- [80] W. Hui, Y. Zhou, Y. Dong, Z.J. Cao, F.Q. He, M-Z. Cai, D.J. Tao, *Efficient hydrolysis of hemicellulose to furfural by novel superacid SO₄H⁺ functionalized ionic liquids* Green Energy & Environment 4(1) (2019) 49–55, doi: 10.1016/j.gee.2018.06.002
- [81] J.J. Musci, M. Montaña, E. Rodríguez-Castellón, I.D. Lick, M.L. Casella, *Selective aqueous-phase hydrogenation of glucose and xylose over ruthenium-based catalysts: influence of the support* Molecular Catalysis 495 (2020) 111150, doi: 10.1016/j.mcat.2020.111150.
- [82] S.A. Selishcheva, A.A. Smirnov, A.V. Fedorov, O.A. Bulavchenko, A.A. Saraev, M.Y. Lebedev, V.A. Yakovlev, *Highly Active CuFeAl-containing Catalysts for Selective Hydrogenation of Furfural to Furfuryl Alcohol* Catalysts 9(10) (2019) 816, doi: 10.3390/catal9100816.

-
- [83] J. Wu, Y. Shen, C. Liu, H. Wang, C. Geng, Z. Zhang, *Vapor phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over environmentally friendly Cu-Ca/SiO₂ catalyst* Catalysis Communications 6 (2005) 633–637.
- [84] M.M. Villaverde, N.M. Bertero, T.F. Garetto, A.J. Marchi, *Selective liquid-phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Cu-based catalysts* Catal. Today 213 (2013) 87–92.
- [85] Y. Lee, E.E. Kwon, J. Lee, *Polymers derived from hemicellulosic parts of lignocellulosic biomass* Reviews in Environmental Science and Biotechnology (2019), doi: 10.1007/s11157-019-09495-z.
- [86] C. Moreau, M.N. Belgacem, A. Gandini, *Recent catalytic advances in the chemistry of substituted furans from carbohydrates and in the ensuing polymers* Topics in Catalysis 27 (2004) 11–30, doi: 10.1023/B:TOCA.0000013537.13540.0e.
- [87] M. Choura, N.M. Belgacem, A. Gandini, *Acid-catalyzed polycondensation of furfuryl alcohol: mechanisms of chromophore formation and cross-linking* Macromolecules 29 (1996) 3839–3850, doi: 10.1021/ma951522f.
- [88] E. Lorenc-Grabowska, P. Rutkowski, *Tailoring mesoporosity of poly(furfuryl alcohol)-based activated carbons and their ability to adsorb organic compounds from water*, Journal of Material Cycles and Waste Management 20(3) (2018) 1638–1647, doi: 10.1007/s10163-018-0733-6.
- [89] E.M. Cepollaro, D. Caputo, S. Cimino, N. Gargiulo, L. Lisi, *Synthesis and characterization of activated carbon foam from polymerization of furfuryl alcohol activated by zinc and copper chlorides*, C — Journal of Carbon Research 6(3) (2020) 45, doi: 10.3390/c6030045.
- [90] R.K. Mariwala, H.C. Foley, *Evolution of Ultramicroporous Adsorptive Structure in Poly(furfuryl alcohol)-Derived Carbogenic Molecular Sieves*, Industrial & Engineering Chemistry Research 33(3) (1994) 607–615. DOI: 10.1021/ie00027a018.
- [91] D.S. Lafyatis, J. Tung, H.C. Foley, *Poly(furfuryl alcohol)-derived carbon molecular-sieves: Dependence of adsorptive properties on carbonization temperature, time, and poly(ethylene glycol) additives*, Industrial & Engineering Chemistry Research 30 (1991) 865, doi: 10.1021/ie00053a008.
- [92] Yao, J., Wang, H., Liu, J., Chan, K.-Y., Zhang, L., & Xu, N. (2005). Preparation of colloidal microporous carbon spheres from furfuryl alcohol. Carbon, 43(8), 1709–1715. doi:10.1016/j.carbon.2005.02.014 10.1016/j.carbon.2005.02.014
- [93] C.L. Burket, R. Rajagopalan, A.P. Marencic, K. Dronvajjala, H.C. Foley, *Genesis of porosity in polyfurfuryl alcohol derived nanoporous carbon*, Carbon 44(14) (2006) 2957–2963. doi: 10.1016/j.carbon.2006.05.029.
- [94] J. Liu, H. Wang, L. Zhang, *Highly dispersible molecular sieve carbon nanoparticles*, Chemistry of Materials 16(22) (2004) 4205–4207, doi:10.1021/cm0493400.
- [95] J. Ozaki, K. Nozawa, K. Yamada, Y. Uchiyama, Y. Yoshimoto, A. Furuichi, J.D. Cashion, *Structures, physicochemical properties and oxygen reduction activities of carbons derived from ferrocene-poly(furfuryl alcohol) mixtures*, Journal of Applied Electrochemistry 36(2) (2005) 239–247, doi:10.1007/s10800-005-9054-2.
- [96] V. Ruiz, A.G. Pandolfo, *Polyfurfuryl alcohol derived activated carbons for high power electrical double layer capacitors*, Electrochimica Acta 55(25) (2010) 7495–7500, doi:10.1016/j.electacta.2010.01.049.

-
- [97] C. Hu, S. Sedghi, S.H. Madani, A. Silvestre-Albero, H. Sakamoto, P. Kwong, M.J. Biggs, *Control of the pore size distribution and its spatial homogeneity in particulate activated carbon*, Carbon 78 (2014) 113–120, doi:10.1016/j.carbon.2014.06.054.
- [98] E. Lorenc-Grabowska, *Effect of micropore size distribution on phenol adsorption on steam activated carbons*, Adsorption 22(4-6) (2015) 599–607, doi:10.1007/s10450-015-9737-x.
- [99] J.F. Mareche, D. Begin, G. Furdin, S. Puricelli, J. Pajak, A. Albiniak, M. Jasienko-Halat, T. Siemienińska, *Monolithic activated carbons from resin impregnated expanded graphite*, Carbon 39(5) (2001) 771–773.
- [100] C. Guan, X. Zhang, K. Wang, C. Yang, *Investigation of H₂ storage in a templated carbon derived from zeolite Y and PFA*, Separation and Purification Technology 66(3) (2009) 565–569, doi:10.1016/j.seppur.2009.01.015.
- [101] R.F.P.M. Moreira, A.E. Rodrigues, *Polyfurfuryl alcohol-derived carbon molecular sieves*, Latin American Applied Research 31 (2001) 391-396.
- [102] H. Wang, J. Yao, *Use of Poly(furfuryl alcohol) in the Fabrication of Nanostructured Carbons and Nanocomposites*, Industrial & Engineering Chemistry Research 45(19) (2006) 6393-6404. DOI: 10.1021/ie0602660.
- [103] R. Ströbel, J. Garche, P.T. Moseley, L. Jörisen, G. Wolf, *Hydrogen storage by carbon materials*, J. Power Sources 159 (2006) 781–801, doi: /10.1016/j.jpowsour.2006.03.047.
- [104] H. Wang, L. Zhang, G.R. Gavalas, *Preparation of supported carbon membranes from furfuryl alcohol by vapor deposition polymerization*, Journal of Membrane Science 177(1-2) (2000) 25-31. doi: 10.1016/S0376-7388(00)00444-0.
- [105] By Roland.chem - Own work, CC0,
<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=38014125>
- [106] GNU General Public License, dostęp: (2024.09.03),
https://pl.wikipedia.org/wiki/Kevlar#/media/Plik:Kevlar_chemical_structure.png;
- [107] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2002 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. ISBN: 9783527303854
- [108] T. Sabir, *Fibers used for high-performance apparel*. High-Performance Apparel, Materials, Development, and Applications A volume in Woodhead Publishing Series in Textiles (2018) 7–32. doi:10.1016/b978-0-08-100904-8.00002-x, Elsevier 2017, ISBN: 978-0-08-100904-8.
- [109] G. Dong, Y. Tang, D. Li, Y.F. Zhao, *Mechanical Properties of Continuous Kevlar Fiber Reinforced Composites Fabricated by Fused Deposition Modeling Process* Procedia Manufacturing 26 (2018) 774-781, doi: 10.1016/j.promfg.2018.07.090.
- [110] A. Mittelman, I. Roman, *Tensile properties of real unidirectional Kevlar/epoxy composites* Composites 21 (1990) 63-69.
- [111] E.J. Pavlina, C.J. Van Tyne, *Correlation of Yield Strength and Tensile Strength with Hardness for Steels* Journal of Materials Engineering and Performance 17 (2008) 888-893.

-
- [112] M. Venkataraman, X. Xiong, J. Novotná, M. Kašparová, R. Mishra, J. Militký, *Thermal Protective Properties of Aerogel-coated Kevlar Woven Fabrics*, Journal of Fiber Bioengineering and Informatics 12(2) (2019) 93–101, doi:10.3993/jfbim00321.
- [113] J.R. Brown, B.C. Ennis, *Thermal Analysis of Nomex® and Kevlar® Fibers*, Textile Research Journal 47(1) (1977) 62–66, doi:10.1177/004051757704700113.
- [114] A. Bulinski, J. Densley, *High voltage insulation for power cables utilizing high temperature superconductivity*, IEEE Electrical Insulation Magazine 15(2) (1999) 14–22, doi:10.1109/57.753927.
- [115] J.J. Freeman, F.G.R. Gimblett, R.A. Hayes, Z. Mohd Amin, K.S.W. Sing, *Adsorptive Properties of Activated Carbons Prepared from Kevlar*, Studies in Surface Science and Catalysis 62 (1991) 319–328, doi: 10.1016/S0167-2991(08)61337-3.
- [116] J.J. Freeman, J.B. Tomlinson, K.S.W. Sing, C.R. Theocharis, *Adsorption of nitrogen and water vapour by activated Kevlar® chars* Carbon, 31(6) (1993) 865–869, doi: 10.1016/0008-6223(93)90186-E.
- [117] A. Martínez-Alonso, M. Jamond, M.A. Montes-Morán, J.M.D. Tascón, *Microporous texture of activated carbon fibers prepared from aramid fiber pulp*, Microporous Materials, 11(5–6) (1997) 303–311, doi: 10.1016/S0927-6513(97)00050-3.
- [118] S. Villar-Rodil, F. Suarez-Garcia, J. I. Paredes, A. Martinez-Alonso, and J. M. D. Tascon, *Activated Carbon Materials of Uniform Porosity from Polyaramid Fibers*, Chemistry of Materials, 17(24) (2005) 5893–5908, doi: 10.1021/cm051339t.
- [119] L. Giraldo, Y. Ladinob, J.C M. Pirajanc, M. P. Rodríguez, *Synthesis and characterization of activated carbon fibers from Kevlar*, Eclética Química 32(4) (2007) 55–62.
- [120] M.C Blanco López, S.M Villar-Rodil, A Martínez-Alonso, J.M.D Tascón, *Effect of some precursor characteristics on the porous texture of activated carbon fibres prepared from Nomex aramid fibres* Microporous and Mesoporous Materials 41(1–3) (2000) 319–321, doi: 10.1016/S1387-1811(00)00289-4.
- [121] M.C Blanco López, A Martínez-Alonso, J.M.D Tascón, *N₂ and CO₂ adsorption on activated carbon fibres prepared from Nomex chars* Carbon 38(8) (2000) 1177–1182, doi: 10.1016/S0008-6223(99)00244-4.
- [122] F. Stoeckli, T.A. Centeno, A.B. Fuertes, J. Muñiz, *Porous structure of polyarylamide-based activated carbon fibres* Carbon 34(10) (1996) 1201–1206, doi: 10.1016/0008-6223(96)00088-7.
- [123] S. Villar-Rodil, R. Denoyel, J. Rouquerol, A. Martinez-Alonso, J.M.D. Tascon, *Characterization of aramid based activated carbon fibers by adsorption and immersion techniques*, Carbon 40(8) (2002) 1376–1380, doi:10.1016/S0008-6223(02)00114-8.
- [124] F. Suarez-Garcia, A. Martinez-Alonso, J.M.D. Tascon, *Nomex polyaramid as a precursor activated carbon fibers by phosphoric acid activation. Temperature and time effects*, Microporous Mesoporous Mater. 75(1–2) (2004) 73–80, doi:10.1016/j.micromeso.2004.07.004.
- [125] „A brief history of tyres top 6 premium”, <https://www.moderntyres.com/a-brief-history-of-tyres-top-6-premium>, dostęp 23.09.2024.
- [126] „john-dunlop-charles-goodyear-history-tires” , <https://www.cewheelsinc.com/industry-news-blog/john-dunlop-charles-goodyear-history-tires/>, dostęp 23.09.2024.

-
- [127] „The history of the tyre”, <https://www.tyrehub.co.nz/blog/the-history-of-the-tyre>, dostęp 23.09.2024.
- [128] A.H. Eng, S. Kawahara, Y. Tanaka, *Trans-Isoprene Units in Natural Rubber* Rubber Chemistry and Technology 67(1) (1994) 159–168.
- [129] J.J. Griebel, R.S. Glass, K. Char, J. Pyun, *Polymerizations with elemental sulfur: A novel route to high sulfur content polymers for sustainability, energy and defense* Progress in Polymer Science 58 (2016) 90-125, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2016.04.003.
- [130] I Surya, S. Maulina, H. Ismail, *Effects of alkanolamide and epoxidation in natural rubber and epoxidized natural rubbers compounds*, Materials Science and Engineering 299 (2017) 012061, doi:10.1088/1757-899X/299/1/012061.
- [131] T. Saito, M. Yamano, K. Nakayama, S. Kawahara, *Quantitative analysis of crosslinking junctions of vulcanized natural rubber through rubber-state NMR spectroscopy* Polymer Testing 96 (2021) 107130, doi: 10.1016/j.polymertesting.2021.107130.
- [132] L.W. McKeen *Elastomers and Rubbers. The Effect of UV Light and Weather on Plastics and Elastomers*, 299–370. ISBN 978-1-4557-2851-0; Elsevier 2013, doi: 10.1016/b978-1-4557-2851-0.00012-8.
- [133] W. Kaminsky, C. Mennerich, *Pyrolysis of synthetic tire rubber in a fluidised-bed reactor to yield 1,3-butadiene, styrene and carbon black*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 58–59 (2001) 803-811, doi: 10.1016/S0165-2370(00)00129-7.
- [134] International Organization of Motor Vehicle Manufacturers – production statistic, <https://www.oica.net/category/production-statistics/>, dostęp 23.09.2024
- [135] N.H. Zerín, M.G. Rasul, M.I. Jahirul, A.S.M. Sayem, *End-of-life tyre conversion to energy: A review on pyrolysis and activated carbon production processes and their challenges*, Science of the Total Environment 905 (2023) 166981.
- [136] S. Boxion, W. Chunfei, L. Cai, G. Binbing, W. Rui, *Pyrolysis of waste tyres: the influence of USY catalyst/tyre ratio on products* Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 79 (2007) 243-249, doi: 10.1016/j.jaap.2006.07.004.
- [137] M.B. Larsen, L. Schultz, P. Glarborg, L. Skaarup-Jensen, K. Dam-Johansen, F. Frandsen, U. Herriksen *Devolatilization characteristics of large particles of tyre rubber under combustion conditions* Fuel 85 (2006) 1335, doi: 10.1016/j.fuel.2005.12.014.
- [138] Z. Derakhshan, M.T. Ghaneian, A.H. Mahvi, G.O. Conti, M. Faramarzian, M. Dehghani, M. Ferrante, *A new recycling technique for the waste tires reuse* Environmental Research 158 (2017) 462-469, doi: 10.1016/j.envres.2017.07.003.
- [139] B.S. Thomas, R.C. Gupta, *Properties of high strength concrete containing scrap tire rubber* Journal of Cleaner Production 113 (2016) 86-92, doi: 10.1016/j.jclepro.2015.11.019.
- [140] C. Sathiskumar, S. Karthikeyan, *Recycling of waste tires and its energy storage application of by-products – a review* Sustainable Materials and Technologies 22 (2019) e00125, doi: 10.1016/j.susmat.2019.e00125.
- [141] P.R. Shakya, P. Shrestha, C.S. Tamrakar, P.K. Bhattarai, *Studies and Determination of Heavy Metals in Waste Tyres and their Impacts on the Environment* Journal of Analytical and Environmental Chemistry 7 (2006) 70-76.

-
- [142] S.R. Kumar, A. Sharma, *Morphologically tailored activated carbon derived from waste tires as high-performance anode for Li-ion battery* Journal of Applied Electrochemistry, 48(1) (2018) 1-13, doi: 10.1007/s10800-017-1129-3.
- [143] A.K. Naskar, Z. Bi, Y. Li, S.K. Akato, D. Saha, M. Chi, C.A. Bridges, M.P. Paranthaman, *Tailored recovery of carbons from waste tires for enhanced performance as anodes in lithium-ion batteries* RSC Advances 4 (2014) 38213.
- [144] Y. Li, M.P. Paranthaman, K. Akato, A.K. Naskar, A.M. Levine, R.J. Lee, S.O. Kim, J. Zhang, S. Dai, A. Manthiram, *Tire-derived carbon composite anodes for sodium-ion batteries* Journal of Power Sources 316 (2016) 232-238, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.03.071.
- [145] J. Gnanaraj, R. Lee, A. Levine, J. Wistrom, S. Wistrom, Y. Li, J. Li, K. Akato, A. Naskar, M.P. Paranthaman *Sustainable waste tire derived carbon material as a potential anode for lithium-ion batteries* Sustainability 10 (2018) 2840, doi: 10.3390/su10082840.
- [146] N.N. Mohammad, K.M. Omer, S. Baban, *Valorization of tire wastes to carbon quantum dots (P-CDs) and photocatalytic degradation enhancement of organic wastes using ZnO-CDs nanocomposites* Journal of Material Science: Materials in Electronics 30 (2019) 11598–11606, doi: 10.1007/s10854-019-01517-4.
- [147] J. Parra, K. Silva, P. Valezin, R. Martins, R. Gomes, R. Pereira, F. de Melo, A. Morandim-Giannetti, R. dos Santos, L.C. Panzarini, M.M. Toyama, *Preparation of Fluorescent Carbon-Based Dots from Waste Tire Pyrolysis* Journal of Brazilian Chemistry Society 31 (2020) 2224–2231, doi: 10.21577/0103-5053.20200072.
- [148] N. M. Musyoka, K. M. Rambau, N. Manyala, J. Ren, H. W. Langmi, M.K. Mathe, *Utilization of waste tyres pyrolysis oil vapour in the synthesis of Zeolite Templated Carbons (ZTCs) for hydrogen storage application* Journal of Environmental Science and Health, Part A, 53 (2018) 1022-1028, doi: 10.1080/10934529.2018.1471099.
- [149] J.D. Martínez, N. Cardona-Urbe, R. Murillo, T. García, J.M. López, *Carbon black recovery from waste tire pyrolysis by demineralization: Production and application in rubber compounding* Waste Management 85 (2019) 574–584.
- [150] D. Ko, E. Mui, K. Lau, G. McKay, *Production of activated carbons from waste tire - Process design and economical analysis* Waste Management 24 (2004) 875–888, doi: 10.1016/j.wasman.2004.03.006.
- [151] A. Nieto-Márquez, E. Atanes, J. Morena, F. Fernández-Martínez, J.L. Valverde, *Upgrading waste tires by chemical activation for the capture of SO₂* Fuel Processing Technology 144 (2016) 274–281, doi: 10.1016/j.fuproc.2016.01.009.
- [152] G. López, M. Olazar, M. Artetxe, M. Amutio, G. Elordi, J. Bilbao, *Steam activation of pyrolytic tyre char at different temperatures* Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 85 (2009) 539–543, doi: 10.1016/j.jaap.2008.11.002.
- [153] A. Aranda, R. Murillo, T. García, M.S. Callén, A.M. Mastral, *Steam activation of tyre pyrolytic carbon black: Kinetic study in a thermobalance* Chemical Engineering Journal 126 (2007) 79–85, doi: 10.1016/j.cej.2006.08.031.
- [154] A. Sirimuangjinda, D. Atong, C. Pechyen, *Comparison on pore development of activated carbon produced from scrap tire by hydrochloric acid and sulfuric acid* Advanced Materials Research 626 (2013) 706–710, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.626.706.

-
- [155] K.M. Dimpe, J.C. Ngila, P.N. Nomngongo, *Application of waste tyre-based activated carbon for the removal of heavy metals in wastewater* Cogent Engineering 4 (2017) 1–11, doi: 10.1080/23311916.2017.1330912.
- [156] H. Teng, Y.C. Lin, L.Y. Hsu, *Production of activated carbons from pyrolysis of waste tires impregnated with potassium hydroxide* Journal of the Air & Waste Management Association 50 (2011) 1940–1946, doi: 10.1080/10473289.2000.10464221.
- [157] S. Imam, S.A. Jaseem, M. Ahmed, P. Singh, N. Sesha, *Studies on Activated Carbon Produced From Waste Tires* IOSR Journal of Applied Chemistry 11 (2018) 71–74, doi: 10.9790/5736-1106017174.
- [158] A.S. Al-Rahbi, P.T. Williams, *Production of activated carbons from waste tyres for low temperature NO_x control* Waste Management 49 (2016) 188–195, doi: 10.1016/j.wasman.2016.01.030.
- [159] M. Juma, Z. Koreňová, J. Markoš, L. Jelemensky, M. Bafrnec, *Experimental study of pyrolysis and combustion of scrap tire* Polymers for Advanced Technologies 18 (2007) 144–148, doi: 10.1002/pat.811.
- [160] P. Hadi, K.Y. Yeung, J. Guo, H. Wang, G. McKay, *Sustainable development of tyre char-based activated carbons with different textural properties for value-added applications* Journal of Environment Management 170 (2016) 1–7, doi: 10.1016/j.jenvman.2016.01.005.
- [161] S. Maroufi, M. Mayyas, V. Sahajwalla, *Nano-carbons from waste tyre rubber: An insight into structure and morphology* Waste Management 69 (2017) 110–116, doi: 10.1016/j.wasman.2017.08.020.
- [162] J.D. Martínez, N. Cardona-Urbe, R. Murillo, T. García, J.M. López, *Carbon black recovery from waste tire pyrolysis by demineralization: Production and application in rubber compounding* Waste Management 85 (2019) 574–584, doi: 10.1016/j.wasman.2019.01.016.
- [163] Z. Mikulova, I. Sedenkova, L. Matejova, M. Vecer, V. Dombek, *Study of carbon black obtained by pyrolysis of waste scrap tyres* Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 111 (2013) 1475–1481, doi: 10.1007/s10973-012-2340-4.
- [164] C. Roy, A. Chaala, H. Darmstadt, *Vacuum pyrolysis of used tires: end-uses for oil and carbon black products* Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 51 (1999) 201–221, doi: 10.1016/S0165-2370(99)00017-0.
- [165] A.M. Cunliffe, P.T. Williams, *Influence of process conditions on the rate of activation of chars derived from pyrolysis of used tires* Energy and Fuels 13 (1999) 166–175, doi: 10.1021/ef9801524.
- [166] P.T. Williams, *Pyrolysis of waste tyres: a review. Good assimilation of tire pyrolysis oil property data from various studies, as well as gas composition data* Waste Management 33(8) (2013) 1714–1728, doi: 10.1016/j.wasman.2013.05.003.
- [167] L.S. Alsaleh, M. Melanie, *Waste Tire pyrolysis: influential parameters and product properties* Current Sustainable/Renewable Energy Reports 1 (2014) 129–135, doi: 10.1007/s40518-014-0019-0.
- [168] L. Bokobza, J.-L. Bruneel, M. Couzi, *Raman Spectra of Carbon-Based Materials (from Graphite to Carbon Black) and of Some Silicone Composites* Journal of Carbon Research 1 (2015) 77–94, doi: 10.3390/c1010077.
- [169] contec.tech, dostęp: 28.01.2022
- [170] Strona firmy Farad Power, <https://faradpower.com/battery-materials-carbon-si-hard-carbon-lithium-ion-activated-carbon/>, dostęp: 11.10.2024

-
- [171] B. Zhang, P. Zhou, Z. Ye, I. A. Navid, Y. Pan, Y. Xiao, K. Sun, Z. Mi, *Interfacially coupled Cu-cluster/GaN photocathode for efficient CO₂ to ethylene conversion*, *Nature Synthesis* (2024), doi:10.1038/s44160-024-00648-9.
- [172] Program CasaXPS, <http://www.casaxps.com>, dostęp 5.01.2024.
- [173] B. Manoj, A. Kunjomana, *Study of Stacking Structure of Amorphous Carbon by X-Ray Diffraction Technique* *International Journal of Electrochemical Science* 7(4) (2012) 3127-3134.
- [174] H.P. Klug, L.E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*. 2nd Edition, John Wiley and Sons, New York (1974).
- [175] R. Bardestani, G. Patience, S. Kaliaguine, *Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements-BET, BJH, and DFT*, *Canadian Journal of Chemical Engineering* 97(11) (2019) 2781-2791. DOI: 10.1002/cjce.23632.
- [176] A. Gesikiewicz-Puchalska, M. Zgrzebnicki, B. Michalkiewicz, U. Narkiewicz, A. Morawski, R. Wrobel, *Improvement of CO₂ uptake of activated carbons by treatment with mineral acids* *Chemical Engineering Journal* 309 (2017) 159–171, doi: 10.1016/j.cej.2016.10.005.
- [177] G. Sethia, A. Sayari, *Comprehensive study of ultra-microporous nitrogen-doped activated carbon for CO₂ capture*, *Carbon*, **93** (2015) 68–80, doi:10.1016/j.carbon.2015.05.055.
- [178] M. Kaliszewski, M. Zgrzebnicki, A. Kałamaga, S. Pinjara, R.J. Wrobel, *Commercial Kevlar derived activated carbons for CO₂ and CH₄ sorption* *Polish Journal of Chemical Technology* 23 (2021) 81–87, doi: 10.2478/pjct-2021-0021.
- [179] S. Ahmed, A. Aitani, F. Rahman, A. Al-Dawood, F. Al-Muhaish, *Decomposition of hydrocarbons to hydrogen and carbon*, *Applied Catalysis A: General*, 359(1-2) (2009) 1–24, doi:10.1016/j.apcata.2009.02.038.
- [180] N. Balahmar, A.C. Mitchell, R. Mokaya, *Generalized Mechanochemical Synthesis of Biomass-Derived Sustainable Carbons for High Performance CO₂ Storage*, *Advanced Energy Materials*, 5(22) (2015) 1500867, doi:10.1002/aenm.201500867.
- [181] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Assessment of Microporosity*, *Adsorption by Powders and Porous Solids* (1999) 219–236, doi:10.1016/b978-012598920-6/50009-9.
- [182] P. Trucano, R. Chen, *Structure of graphite by neutron diffraction*, *Nature*, 258(5531) (1975) 136–137, doi:10.1038/258136a0.
- [183] The Engineering ToolBox, https://www.engineeringtoolbox.com/carbon-dioxide-d_1000.html, dostęp 15.07.2024.