

**PRACE NAUKOWE
POLITECHNIKI SZCZECIŃSKIEJ
INSTYTUT TECHNOLOGII
CHEMICZNEJ NIEORGANICZNEJ
I INŻYNIERII ŚRODOWISKA**



JACEK PRZEPIÓRSKI

**BADANIA NAD PREPARATYKĄ
ORAZ FIZYKOCHEMICZNYMI WŁAŚCIWOŚCIAMI
MODYFIKOWANYCH MATERIAŁÓW WĘGLOWYCH
POD KĄTEM PRAKTYCZNEGO ZASTOSOWANIA**



PRACE NAUKOWE POLITECHNIKI SZCZECIŃSKIEJ NR 603
INSTYTUT TECHNOLOGII CHEMICZNEJ NIEORGANICZNEJ
I INŻYNIERII ŚRODOWISKA NR 9

JACEK PRZEPIÓRSKI

**BADANIA NAD PREPARATYKĄ
ORAZ FIZYKOCHEMICZNYMI WŁAŚCIWOŚCIAMI
MODYFIKOWANYCH MATERIAŁÓW WĘGLOWYCH
POD KĄTEM PRAKTYCZNEGO ZASTOSOWANIA**

SZCZECIN 2007

Recenzenci

JAN M. SKOWROŃSKI
ANDRZEJ ŚWIĄTKOWSKI



Opracowanie redakcyjne

KATARZYNA MITAN

P. 115594

WYDANO ZA ZGODĄ
REKTORA POLITECHNIKI SZCZECIŃSKIEJ

Biblioteka Główna
Politechniki Szczecińskiej
CZ-P.16343



013-115594-00-0

Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Szczecińskiej
70-311 Szczecin, al. Piastów 50, tel. 091 449 47 60, e-mail: wydawnictwo@ps.pl
Wydanie pierwsze. Nakład 80 + 74. Ark. wydawniczych 5,8. Ark. druku 6,75
Druk: „Zapol”, 71-062 Szczecin, al. Piastów 42, tel. 091 434 10 21

CZ-P.16343

SPIS TREŚCI

Spis skrótów	5
Wstęp	7
CZEŚĆ LITERATUROWA	9
1. Materiały węglowe — przegląd zastosowań	9
2. Cele i metody modyfikacji materiałów węglowych	11
2.1. Wprowadzenie	11
2.2. Wprowadzanie pierwiastków obcych do węgla aktywnych	11
2.2.1. Metoda impregnacji	13
2.2.2. Wymiana jonowa	18
2.2.3. Metoda blending	19
2.2.4. Modyfikacja cieczami i gazami	20
2.2.5. Wzbogacanie adsorbentów węglowych w azot	21
2.2.6. Materiały węglowe pokryte powłokami	33
3. Cel pracy w świetle przedstawionego przeglądu literatury	37
3.1. Efekty uboczne towarzyszące procesom modyfikacji materiałów węglowych	37
3.2. Próby wprowadzania domieszek na etapie przygotowania prekursora węgla aktywnych	38
3.2.1. Preparatyka węgla aktywnych z zastosowaniem szybkich wzrostów temperatury	38
3.2.2. Nowe spojrzenie na metodę blending i możliwości jej zastosowania do tworzenia powłok	38
3.3. Modyfikacja węgla aktywnych amoniakiem	40
CZEŚĆ EKSPERYMENTALNA	43
4. Preparatyka materiałów	43
4.1. Preparatyka węgla aktywnych zawierających TiO_2	43
4.2. Metoda tworzenia powłoki metalicznej (miedziowej) na materiałach węglowych (włóknie węglowym)	45
4.3. Modyfikacja węgla aktywnych amoniakiem	47
4.3.1. Obróbka pod ciśnieniem atmosferycznym	47
4.3.2. Obróbka w warunkach podwyższonego ciśnienia	48
5. Metodyka pomiarów i aparatura użyta w badaniach	51
WYNIKI BADAŃ I DISKUSJA	55
6. Węgla aktywne zawierające TiO_2	55
6.1. Analiza XRD	55
6.2. Zawartość tytanu	57
6.3. Obserwacje TEM	58
6.4. Adsorpcja azotu (77 K), powierzchnia właściwa i struktura porowata	60
6.5. Zmiany zawartości Ti w węglach aktywnych zawieszonych w wodzie	64
7. Włókna węglowe z powłoką miedziową	67
8. Węgla aktywne modyfikowane amoniakiem	75
8.1. Modyfikacja pod zwiększonym ciśnieniem jako nowy sposób wprowadzenia azotu do węgla aktywnego	75
8.2. Właściwości modyfikowanych węgla aktywnych — analiza porównawcza	80
8.2.1. Analiza TPD-FTIR i FTIR/DRS	80

8.2.2. Adsorpcja fenolu z fazy ciekłej	82
8.2.3. Adsorpcja z fazy gazowej	86
9. Podsumowanie i wnioski	93
Literatura	95
Summary	105
Zusammenfassung	107

Spis skrótów

ACF (ang. <i>Activated Carbon Fiber</i>)	— aktywowane włókno węglowe
BE (ang. <i>Binding Energy</i>)	— energia wiązania
CF (ang. <i>Carbon Fiber</i>)	— włókno węglowe
CVD (ang. <i>Chemical Vapour Deposition</i>)	— chemiczne osadzanie z fazy gazowej
DRS (ang. <i>Diffuse Reflectance Spectroscopy</i>)	— spektroskopia dyfuzyjno-refleksyjna
EPMA (ang. <i>Electron Probe Microanalysis</i>)	— mikroanaliza rentgenowska
FTIR (ang. <i>Fourier Transform Infrared</i>)	— spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera
HPHT (ang. <i>High Pressure High Temperature</i>)	— obróbka pod wysokim ciśnieniem i w wysokiej temperaturze
HTT (ang. <i>High Temperature Treatment</i>)	— obróbka w wysokiej temperaturze
PAN (ang. <i>polyacrylonitrile</i>)	— poliakrylonitryl
PSO	— prekursor substancji obcej
PW	— prekursor węgla
RH (ang. <i>Relative Humidity</i>)	— wilgotność względna
S _{BET}	— powierzchnia właściwa obliczona metodą Brunauera, Emmetta i Tellera
SCR (ang. <i>Selective Catalytic Reduction</i>)	— selektywna redukcja katalityczna
SEM (ang. <i>Scanning Electron Microscopy</i>)	— elektronowa mikroskopia skaningowa
TEM (ang. <i>Transmission Electron Microscopy</i>)	— elektronowa mikroskopia transmisyjna
TG (ang. <i>thermogravimetry</i>)	— termogravimetria
THM (ang. <i>trihalomethanes</i>)	— trihalogenometany
TiOAA (ang. <i>titanyl acetyl acetate</i>)	— acetyloacetonian tytanu
TPD (ang. <i>Temperature Programmed Desorption</i>)	— desorpcja termoprogramowalna
XPS (ang. <i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i>)	— spektroskopia fotoelektronów
XRD (ang. <i>X-Ray Diffraction</i>)	— dyfrakcja rentgenowska

Wstęp

Postęp technologiczny jest nierozzerwalnie związany z rozwojem wielu dziedzin nauki. W ostatnich latach obserwuje się bardzo szybki rozwój w dziedzinie zaawansowanych systemów elektronicznych, nanotechnologii, biotechnologii i wielu innych. Wraz z nimi udoskonalania wymagają procesy produkcji, a tym samym materiały, stosowane w produkcji. Technologia wykorzystuje niemal wszystkie pierwiastki, a wśród nich węgiel — pierwiastek, którego zakres zastosowań rozszerzał się w ciągu wieków, a szczególnie istotnie w ubiegłym stuleciu. Nauka o węglu to obecnie odrębna, rozwijająca się dziedzina wiedzy, która obejmuje wiele rozmaitych materiałów, zarówno tych znanych od dawna, jak i stosunkowo niedawno odkrytych. Wśród nich ważną grupę stanowią modyfikowane materiały węglowe zawierające celowo wprowadzone pierwiastki obce. Modyfikacje związane z wprowadzaniem do węgla pierwiastków obcych wpływają na zmianę właściwości produktu, a tym samym znacznie zwiększają zakres jego zastosowań. Pomimo długiej historii i dużego zaangażowania nauki i przemysłu, procesom modyfikacji materiałów węglowych często towarzyszą pewne trudności, związane z samym procesem otrzymywania oraz z występowaniem niepożądanych efektów ubocznych. W niektórych przypadkach jest to powodem niedoskonałości uzyskiwanych produktów lub też proces produkcji nie prowadzi do wytworzenia materiału o powtarzalnych właściwościach. Za przykład może posłużyć wykorzystanie węgla aktywnego jako nośnika katalizatorów. Materiał ten jest bardzo atrakcyjny z punktu widzenia zastosowania w licznych reakcjach syntezy organicznej. Jednakże jego wykorzystanie w instalacjach wielkotonażowych jest ograniczone, co wynika z niepowtarzalnych właściwości katalizatora produkowanego w różnych partiach.

Z powyższych powodów w niniejszej pracy skupiono się nad możliwościami zapobiegania niepożądanym efektom towarzyszącym procesom modyfikacji materiałów węglowych. Oprócz badań mających na celu udoskonalanie metod znanych podjęto także próby opracowania nowych metod wprowadzania pierwiastków obcych do węgla.

Część eksperymentalna oraz wyniki badań i wnioski zawarte w niniejszej pracy oparto głównie na następujących pracach autora:

1. J. Przepiórski, N. Yoshizawa, Y. Yamada, Activated carbons containing TiO_2 : Characterization and influence of a preparation method on the state of TiO_2 supported, *J. Mater. Sci.*, 2001, Vol. 36, No 17, s. 4249.

2. J. Przepiórski, Deposition of additives onto surface of carbon materials by blending metod-general conception, *Mat. Chem. Phys.* 2005, Vol. 92, No 1, s. 1.

3. J. Przepiórski, A.W. Morawski, A. Oya, Method for Preparation of Copper-Coated Carbon Material, *Chem. Mater.*, 2003, Vol. 15, No 4, s. 862.

4. J. Przepiórski, M. Skrodzewicz, A. W. Morawski, High temperature ammonia treatment of activated carbon for enhancement of CO_2 adsorption, *Appl. Surf. Sci.*, 2004, Vol. 225, No 1—4, s. 235.

5. J. Przepiórski, Enhanced adsorption of phenol from water by ammonia-treated activated carbon, *J. Hazard. Mater.*, 2006, Vol. 135, No 1—3, s. 453.

Ponadto w pracy zawarto wyniki badań autora dotychczas nieopublikowane, prezentowane na konferencjach lub powstałe na użytek niniejszej monografii. Z tego powodu części informacji, tabel i rysunków zawartych w pracy nie przypisano odnośników literaturowych.

CZĘŚĆ LITERATUROWA

1. Materiały węglowe — przegląd zastosowań

Węgiel jest pierwiastkiem chemicznym występującym w kilku odmianach alotropowych. Jest spotykany powszechnie w przyrodzie jako węgiel kamienny, brunatny lub grafit, a w mniejszych ilościach jako diament. Oprócz tego węgiel może być otrzymany sztucznie, na drodze pirolizy materiałów takich jak żywice czy paki lub przez kraking gazów bogatych w węglowodory gazowe. Każda postać alotropowa węgla wykazuje swoiste właściwości (tab. 1) [1].

Tab. 1. Wybrane właściwości krystalicznych form węgla

Właściwość	Diament	Grafit	C ₆₀
Długość wiązania [pm]	154	142/335	146/144
Gęstość [g·cm ⁻³]	3,52	2,26	1,74
Moduł Younga [GPa]	1054	1020/36	16
Temperatura topnienia [K]	4500	4450	1180
Przewodnictwo cieplne [W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]	15000,0	2800,0/ 5,0	0,4

Dla przykładu diament jest formą węgla o bardzo wysokim współczynniku przewodnictwa cieplnego, co wynika ze specyficznej struktury krystalicznej i siły wiązań pomiędzy atomami węgla. Z drugiej strony grafit charakteryzuje znaczna anizotropia w energii wiązań jego sieci krystalicznej wynikająca z wysoce anizotropowych właściwości fizycznych. Odkryty w 1985 roku buckminsterfulleren (C₆₀) i inne nanostruktury węglowe (nanorurki, nanowłókna) wykazują bardzo szczególne właściwości i obecnie są obiektem intensywnych badań w wielu ośrodkach naukowych [2—5].

Na bazie węgla produkuje się wiele materiałów o różnych zastosowaniach. W przemyśle jest wykorzystywany w wielu formach, z których na szczególną uwagę zasługują koks, grafit, włókna węglowe i grafitowe, kompozyty węglowe, adsorbenty, monolity, sadze, czy cienkie powłoki (filmy). Wielość zastosowań węgla obejmuje materiały znane od wieków, jak i wprowadzone do użytku całkiem niedawno [6, 7]. Miękki grafit używany jest od dawna do produkcji ołówków, a sadze do produkcji czarnych tuszów. Wśród tradycyjnych aplikacji należy wspomnieć o wykorzystaniu grafitu w produkcji elektrod grafitowych, a sadzy w przemyśle opon czy też specjalnych pianek do izolacji termicznej. Ważnym materiałem węglowym są węgle aktywne, tradycyjnie wykorzystywane do oczyszczania wody i powietrza, a obecnie mające wiele innych zastosowań [8]. W ostatnich dekadach zakres zastosowań materiałów węglowych rozwinął się znacznie. Dla przykładu włókna węglowe stanowią ważny materiał używany do wzmacniania elementów samolotów i raket oraz konstrukcji betonowych, a węgle aktywne znajdują nowe zastosowania, np. do produkcji katalizatorów i wysoce efektywnych filtrów chemicznych stosowanych w komorach czystych. Z węgla produkuje się membrany głośnikowe, sprężyny o wysokiej odporności termicznej, przełączniki

membranowe stosowane w urządzeniach elektronicznych, a nawet materiały ogniotrwałe używane w hutnictwie. Z kolei grafit o wysokiej gęstości stanowi materiał, z którego wykonuje się elementy reaktorów jądrowych [7, 8]. Ważnym zastosowaniem materiałów węglowych rozwinętych w ostatnich latach jest produkcja baterii litowych, powszechnie używanych do zasilania urządzeń elektronicznych. Nowe możliwości wykorzystania materiałów węglowych w praktyce stwarzają szczególne właściwości (wysokie przewodnictwo cieplne i elektryczne, wytrzymałość mechaniczna) nanostruktur węglowych. Z wielu potencjalnych zastosowań nanorurek węglowych na szczególną uwagę zasługuje magazynowanie energii, produkcja zaawansowanych elementów elektronicznych oraz materiałów przewodzących i kompozytów.

Tab. 1. Właściwości fizyczne i chemiczne węgla

Właściwość	Węgiel amorficzny	Węgiel krystaliczny	Węgiel aktywny
Gęstość (g/cm ³)	1,34	2,25	1,34
Temperatura topnienia (K)	3680	3680	3680
Temperatura rozkładu (K)	3680	3680	3680
Przewodność cieplna (W/m·K)	1200	1200	1200
Przewodność elektryczna (Ω·m)	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴
Moduł Younga (GPa)	1000	1000	1000
Wzrost (mm)	1000	1000	1000
Wzrost (mm)	1000	1000	1000

2. Cele i metody modyfikacji materiałów węglowych

2.1. Wprowadzenie

Należy podkreślić, że materiały węglowe mogą się składać z praktycznie czystego węgla lub też zawierać pewne ilości innych pierwiastków. Obecne pierwiastki często są zawarte w węglu jako naturalne zanieczyszczenie lub ich obecność może być efektem celowego wprowadzania. Bardzo częstą praktyką jest poddawanie materiałów węglowych różnym procesom w celu nadania im specyficznych właściwości lub otrzymania określonego produktu, np. katalizatora. Ogólnie rzecz biorąc, modyfikację materiałów węglowych można rozważyć jako proces fizyczny lub chemiczny, którego efektem są pewne zmiany (fizyczne i/lub chemiczne) materiałów jej poddawanych. Istnieje wiele różnych możliwości modyfikacji materiałów węglowych [9]. Z praktycznego punktu widzenia wybór techniki modyfikacji jest determinowany przez budowę materiału, jego właściwości (fizyczne i chemiczne) oraz przez cel modyfikacji. Metody modyfikacji materiałów węglowych można podzielić na dwie grupy:

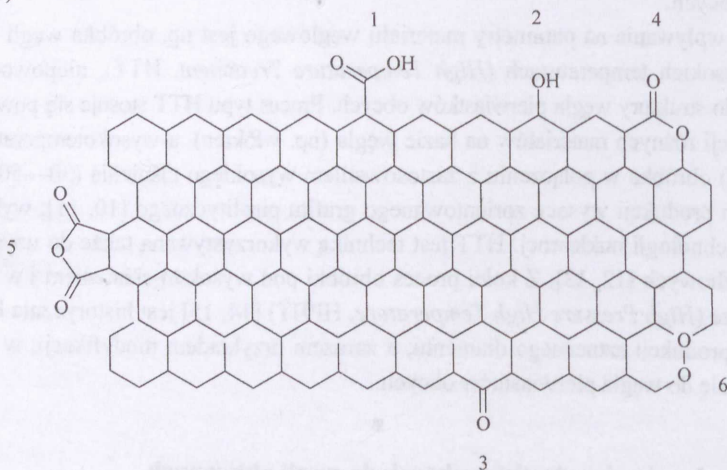
- niepowodujące wprowadzenia do struktury węgla pierwiastków obcych (innych niż C),
- prowadzące do zmiany składu chemicznego produktu w wyniku wprowadzenia pierwiastków obcych.

Ważną metodą wpływania na parametry materiału węglowego jest np. obróbka węgla pirolitycznych w wysokich temperaturach (*High Temperature Treatment*, HTT), niepowodująca wprowadzenia do struktury węgla pierwiastków obcych. Proces typu HTT stosuje się powszechnie do grafityzacji różnych materiałów na bazie węgla (np. włókien), a wysokotemperaturowa (3600—3900 K) obróbka w połączeniu z zastosowaniem wysokiego ciśnienia (30—50 MPa) jest używana do produkcji wysoce zorientowanego grafitu pirolitycznego [10, 11], wykorzystywanego w technologii nuklearnej. HTT jest techniką wykorzystywaną także do uzyskiwania powłok grafitowych [12, 13]. Z kolei proces obróbki pod wysokim ciśnieniem i w wysokiej temperaturze (*High Pressure High Temperature*, HPHT) [14, 15] jest historycznie bardzo ważną metodą produkcji sztucznego diamentu, a zarazem przykładem modyfikacji, w której nie wprowadza się do węgla pierwiastków obcych.

2.2. Wprowadzanie pierwiastków obcych do węgla aktywnych

Bardzo częstą praktyką w technologii materiałów opartych na węglu jest działanie w kierunku uzyskania funkcjonalnego materiału węglowego zawierającego zwiększoną ilość pierwiastków obcych. Z punktu widzenia zastosowania w praktyce jednym z najważniejszych materiałów węglowych jest węgiel aktywny. Jest on uzyskiwany głównie na drodze karbonizacji i następnie aktywacji materiałów o wysokiej zawartości węgla (drewna, węgla kopalnych, łupin orzechów, czasem paków, polimerów lub żywic), a typowym czynnikiem aktywującym jest para wodna w temperaturze 1073—1273 K [16]. Węgiel aktywny stosuje się głównie do oczyszczenia gazów (przede wszystkim powietrza) i cieczy (głównie wody) oraz odzysku

rozpuszczalników [8, 17]. Należy również wspomnieć o specyficznym wykorzystaniu węgla aktywnego jako nośnika katalizatorów, szczególnie wysoce rozdrobnionych metali szlachetnych [18]. Katalizatory na bazie węgla aktywnego są zaliczane do najlepszych, stosowanych do uwodornienia benzenu oraz związków nitrowych. Jednakże, z racji trudności z uzyskaniem powtarzalnych parametrów ruchowych podczas ich stosowania, tylko nieliczne instalacje przemysłowe wykorzystują tego typu katalizatory w praktyce [19]. Z drugiej strony węgiel aktywny jako nośnik katalizatorów jest uznawany za materiał podatny na dostosowywanie właściwości (struktury porowatej i chemicznej natury powierzchni) do specyficznych potrzeb, co czyni go obiektem wielu badań. Inne cechy wpływające na atrakcyjność węgla aktywnego jako nośnika katalizatorów to inertność chemiczna, stabilność w warunkach reakcji i regeneracji oraz możliwość formowania (granule, pelety, proszek). Wymienione zastosowania wynikają z wysoce rozwiniętej struktury porowatej węgla aktywnych, a przez to dużej powierzchni właściwej rzędu $500\text{--}2000\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ [20]. Należy podkreślić, że bardzo istotnym jest również charakter chemiczny powierzchni węgla aktywnych [21]. Materiały te zawsze zawierają (głównie na powierzchni) pewne ilości heteroatomów, jak tlen (do 15%) i wodór (do 30%). Ich obecność wynika przede wszystkim z natury materiału wyjściowego. Poza tym heteroatomy mogą być wprowadzane podczas procesu otrzymywania węgla aktywnego, szczególnie podczas procesu aktywacji [22]. Tlen jest chemicznie związany na powierzchni węgla aktywnych w postaci tzw. grup funkcyjnych o różnej budowie i charakterze chemicznym [23, 24] (rys. 1).



Rys. 1. Główne typy tlenowych grup funkcyjnych na powierzchni węgla aktywnego:
1 — karboksylowe, 2 — fenolowe, 3 — chinonowe, 4 — laktonowe, 5 — bezwodnikowe, 6 — nadtlennowe cykliczne [25]

Powierzchniowe grupy funkcyjne zawierające tlen bardzo istotnie wpływają na procesy adsorpcji na powierzchni węgla aktywnych [26, 27]. Z racji hydrofobowego charakteru węgla aktywnego adsorbuje lepiej adsorbaty niepolarne niż polarne. Obecność obcych pierwiastków zwykle wpływa dodatnio na adsorpcję cząsteczek polarnych lub polaryzowalnych [28].

Oprócz wspomnianych węgle aktywne często zawierają pewne, zmienne ilości związków nieorganicznych (popiołu), stanowiących naturalne zanieczyszczenie surowców stosowanych do otrzymywania węgla aktywnych (szczególnie węgla kopalnych). Głównymi składnikami popiołów są krzemiany i glinokrzemiany, związki wapnia, magnezu oraz sodu [29]. Z racji wpływu na oddziaływanie pomiędzy powierzchnią węgla i cząsteczkami adsorbentu obecność popiołu w adsorbentach węglowych również wpływa na zachowanie się węgla aktywnego w procesach adsorpcji. W niektórych przypadkach (np., gdy składniki popiołu mogą stanowić trucizny dla katalizatorów lub powodują blokowanie porów) popiół wymywa się z węgla aktywnego za pomocą wody lub roztworów kwasów mineralnych [30–32]. Biorąc pod uwagę powyższe, łatwo wywnioskować, że celowa może być odpowiednia modyfikacja powierzchni węgla aktywnych w celu nadania im pożądanych właściwości, takich jak zwiększona pojemność adsorpcyjna bądź podwyższona selektywność w stosunku do wybranych adsorbatów. Węgle aktywne zawierające substancje obce to materiał powszechnie używany do produkcji filtrów chemicznych stosowanych do otrzymywania ultra-czystego powietrza do komór czystych i produkcji sprzętu ochrony dróg oddechowych (maski przeciwgazowe) [8, 33]. Takie materiały są stosowane w szczególności w przypadkach, gdy siły adsorpcji są słabe, a reaktywne dodatki powodują wzrost skuteczności usuwania zanieczyszczeń gazów. W takich przypadkach węgiel aktywny odgrywa podwójną rolę:

- stanowi nośnik o wysoce rozwiniętej powierzchni dla reagenta lub katalizatora,
- uczestniczy w procesie chemisorpcji, immobilizując usuwany gaz lub parę z powietrza.

Dobrym przykładem materiałów węglowych zawierających celowo wprowadzone pierwiastki inne niż węgiel mogą być również włókna węglowe (CF) i kompozyty zawierające CF z naniesioną powłoką ochronną, elektrody akumulatorów litowych opartych na związkach litu zainterkalowanych w graficie [34–37], czy też katalizatory osadzone na węglu aktywnym jako nośniku. Typowymi technikami stosowanymi do otrzymywania węgla aktywnych zawierających pierwiastki obce są:

- impregnacja gotowych adsorbentów odpowiednimi związkami chemicznymi i wymiana jonowa,
- zwęglanie, a następnie aktywacja jednorodnej mieszaniny prekursora węgla i domieszki (tzw. metoda blending),
- modyfikacja węgla aktywnych gazami i cieczami.

2.2.1. Metoda impregnacji

Impregnacja związkami chemicznymi jest najłatwiejszą i najczęściej stosowaną techniką wprowadzania do węgla aktywnego substancji obcych [16–19]. Polega na nasycaniu węgla aktywnego roztworem (stosowanym w nadmiarze) odpowiednich związków chemicznych, a następnie odparowaniu rozpuszczalnika, w wyniku czego substancja rozpuszczona w roztworze impregnującym zostaje osadzona na powierzchni nośnika. Substancje wprowadzane do węgla aktywnego metodą impregnacji mogą być związane z węglem chemicznie (wymiana jonowa) lub fizycznie (adsorpcja), przy czym siła wiązania chemicznego

jest silniejsza. Na drodze impregnacji uzyskuje się m.in. wysoce efektywne sorbenty stosowane jako wypełnienie masek przeciwgazowych lub do produkcji filtrów chemicznych. W podobny sposób otrzymywane są katalizatory na bazie węgla aktywnego jako nośnika. Niekiedy jest wymagana dodatkowa obróbka mająca na celu zmianę postaci chemicznej odczynnika wprowadzonego do struktury węgla, jak np. redukcja, przeprowadzana często podczas preparatyki katalizatorów (Pt, Pd na węglu aktywnym) czy rozkład termiczny soli miedzi do tlenków (jeden z etapów wytwarzania sorbentu do usuwania HCN z powietrza). Kilka przykładów zastosowania impregnowanych węgli aktywnych do oczyszczania gazów i w procesach katalitycznych przedstawiono w tab. 2 i tab. 3.

Tab. 2. Impregnowane węgle aktywne i ich zastosowanie do oczyszczania gazów [38—41]

Impregnat	Typowa zawartość w węglu aktywnym [% wag.]	Substancje usuwane z fazy gazowej
H ₂ SO ₄	2—25	amoniak, aminy, rtęć
H ₃ PO ₄	5—30	amoniak, aminy
KOH, NaOH	3—12	gazy kwaśne (HCl, SO ₂ , H ₂ S, Cl ₂)
K ₂ CO ₃	10—20	gazy kwaśne (HCl, HF, SO ₂ , H ₂ S, NO ₂), CS ₂
Fe ₂ O ₃	10	H ₂ S, tiole, COS
KI	1—5	H ₂ S, PH ₃ , Hg, AsH ₃ , radioaktywny CH ₃ I
S	10—20	pary rtęci
AgNO ₃ , CuNO ₃	0,1—3	fosfiny, arseniak
ZnO, CuO	10	cyjanowodór
Sole Cr-Cu-Ag-Mo	10—20	fosgen, chlor, arsenowodór, chloropikryna, sarin

Tab. 3. Niektóre zastosowania węgla aktywnego jako nośnika katalizatorów [19, 30]

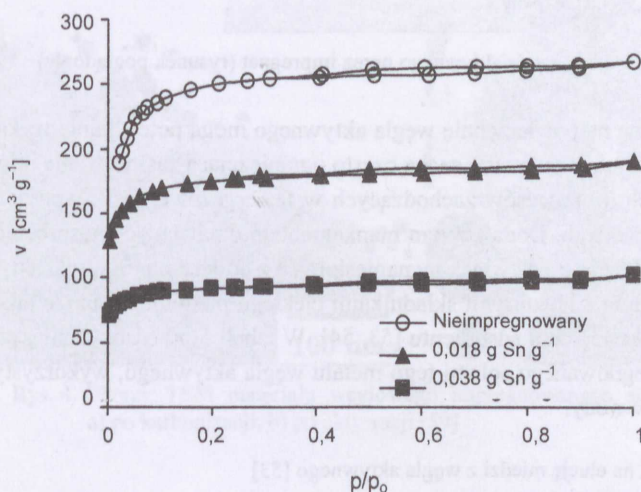
Katalizator	Zastosowania
Żelazo	synteza Fischera-Tropscha
Związki kobaltu	odsiarczanie paliw
Metale szlachetne	synteza organiczna (uwodornienie, utlenianie)

Pomimo niewątpliwych zalet, takich jak prostota metody preparatyki, wysoka aktywność i selektywność produktu końcowego, sorbenty uzyskane w opisany sposób wykazują również pewne wady. Jak wykazano, skutkiem ubocznym impregnacji węgli aktywnych związkami chemicznymi jest zwykle zmiana struktury porowatej uzyskiwanego materiału [42], często spowodowana obniżeniem objętości mikro- i mezoporów [43—45]. Przykładowy wpływ impregnacji (przeprowadzonej po procesie aktywacji) węgla aktywnego na strukturę porowatą przedstawiono w tab. 4.

Zmiany w strukturze porowatej pociągają za sobą także często znaczne obniżenie powierzchni właściwej sorbentu [46—49]. Ilustracją tego efektu mogą być przebiegi izoterm adsorpcji/desorpcji azotu (77 K) uzyskane dla węgli aktywnych przed impregnacją związkami cyny i po (rys. 2).

Tab. 4. Wpływ zawartości CoO [44] i Sn [46] na powierzchnię właściwą BET i objętość mikro- i mezoporów

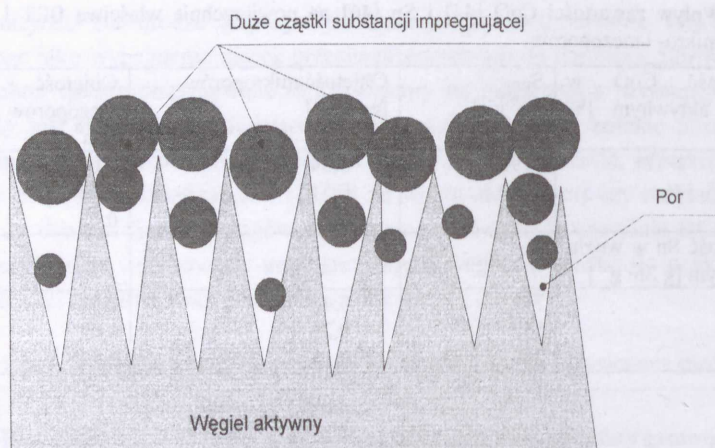
Zawartość CoO w węglu aktywnym [%]	S_{BET} [$m^2 \cdot g^{-1}$]	Objętość mikroporów [$cm^3 \cdot g^{-1}$]	Objętość mezoporów [$cm^3 \cdot g^{-1}$]
0	1190	0,54	0,03
1,5	1100	0,51	0,03
3,0	1060	0,49	0,03
Zawartość Sn w węglu aktywnym [$g \text{ Sn} \cdot g^{-1}$]			
0	784	0,40	0,02
0,018	552	0,28	0,02
0,038	289	0,15	0,01



Rys. 2. Izotermy adsorpcji/desorpcji azotu (77 K) na węglach aktywnych impregnowanych i surowych [46]

Powyższe różnice powodowane są naturalnym efektem nierównomiernego rozproszenia impregnatu na powierzchni węgla aktywnego powodującym z kolei blokowanie wejść porów adsorbentu przez impregnat [48, 50]. Schematycznie zilustrowano to na rys. 3.

Istotny jest również fakt, że z powodu efektu blokowania wejść porów obniżeniu ulega objętość porów dostępnych dla adsorbatów, a związki naniesione na powierzchnię węgla aktywnego zwykle nie wnikają w głąb porów o małych rozmiarach [51, 52], pozostając osadzone preferencyjnie na powierzchni zewnętrznej adsorbentu. Wynika z tego, że niecała powierzchnia adsorbentu jest pokrywana impregnatem, a co za tym idzie, powierzchnia kontaktu impregnatu z fazą gazową poddawaną oczyszczaniu lub katalitycznej reakcji jest ograniczona. Taki efekt z kolei może być powodem częściowego obniżenia wartości parametrów (skuteczność usuwania zanieczyszczeń, aktywność katalityczna) impregnowanego węgla aktywnego.



Rys. 3. Blokowanie porów węgla aktywnego przez impregnat (rysunek poglądowy)

Związki naniesione na powierzchnię węgla aktywnego mogą potencjalnie wykazywać różny charakter fizykochemiczny. Istotną cechą często ograniczającą zastosowanie impregnowanych węgli aktywnych do procesów zachodzących w fazie gazowej jest rozpuszczalność impregnatu w mediach ciekłych. Dodatkowym mankamentem omawianych adsorbentów jest stosunkowo niewielka siła wiązania związków naniesionych z powierzchnią węgla aktywnego oraz możliwość reagowania z niektórymi składnikami ciekłego medium, co może prowadzić do elucji impregnatu z powierzchni adsorbentu [53, 54]. W tabeli 5 przedstawiono wpływ pH na elucję miedzi z impregnowanego solami tego metalu węgla aktywnego, wykorzystywanego do usuwania arsenu w wody.

Tab. 5. Wpływ pH na elucję miedzi z węgla aktywnego [53]

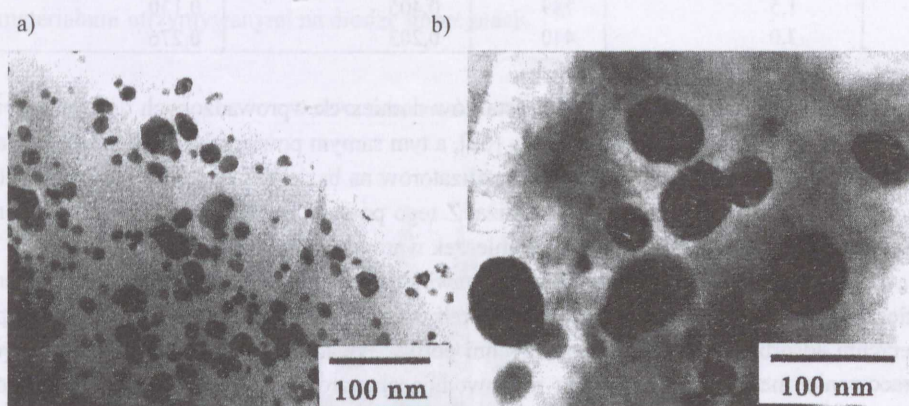
pH	Ilość wymywanej miedzi [% wag.]
1,5	92,2
6,0	2,2
12,0	3,5

Zauważono także znaczne obniżenie powierzchni właściwej impregnowanego adsorbentu stosowanego w fazie ciekłej, spowodowane wzrostem rozmiaru kryształitów impregnatu [55—57]. Pomimo wielu słabych stron impregnowanych węgli aktywnych, mają one szerokie zastosowanie, szczególnie w technologiach związanych z otrzymywaniem ultraczystego powietrza oraz jako katalizatory w syntezie organicznej.

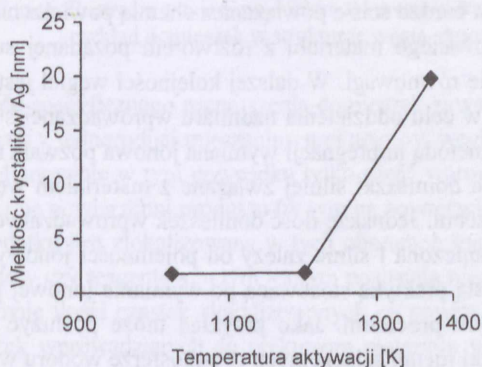
Odmianą techniki impregnacji jest metoda, w której stosuje się roztwór zawierający taką ilość impregnatu, która w całości jest osadzana na powierzchni nośnika. Metoda ta, wymagająca znajomości objętości porów nośnika, polega na stopniowym dodawaniu roztworu impregnatu do uzyskania gęstej zawiesiny z materiałem impregnowanym. W porównaniu z klasyczną impregnacją taki sposób postępowania pozwala na uzyskanie lepszego rozproszenia katalizatora oraz bardziej równomiernego rozkładu wielkości jego cząstek na nośniku.

Jednakże — podobnie jak w przypadku impregnacji w nadmiarze roztworu — i w tym przypadku pokrycie powierzchni katalizatorem nie jest równomierne [19].

Pewne próby preparowania katalizatorów na bazie węgla aktywnego podjęto również, stosując impregnację surowców (np. węgla kamiennego lub paku), które następnie poddawano tradycyjnym procesom karbonizacji i aktywacji [58, 59]. Jak zaobserwowano, wielkość cząstek katalizatora wzrasta podczas procesu aktywacji (rys. 4). Podobne efekty obserwowano także w innych przypadkach, np. podczas otrzymywania węgla aktywnego zawierającego srebro, kiedy podwyższenie temperatury aktywacji skutkowało znacznym wzrostem rozmiarów krystalitów wprowadzonego metalu (rys. 5) [54, 60].



Rys. 4. Obrazy TEM materiału węglowego impregnowanego acetyloacetonianem palladu: a) po karbonizacji; b) po aktywacji [59]



Rys. 5. Wpływ temperatury aktywacji na wielkość krystalitów srebra w węglu aktywnym [60]

Ogólnie można stwierdzić, że wzrost wielkości krystalitów jest związany z długotrwałym utrzymywaniem materiałów z wprowadzonymi domieszkami w warunkach wysokiej temperatury (proces zwęglania i aktywacji). Domieszki wprowadzane do prekursora węgla aktywnego wpływają również na strukturę porowatą produktu i w konsekwencji na jego powierzchnię właściwą [44, 61], co przykładowo przedstawiono w tab. 6.

Tab. 6. Wpływ zawartości CoO wprowadzanego do prekursora na powierzchnię właściwą BET i objętość mikro- i mezoporów węgla aktywnego [44]

Zawartość CoO w węglu aktywnym [% wag.]	S_{BET} [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]	Objętość mikroporów [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$]	Objętość mezoporów [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$]
0	1190	0,538	0,032
1,5	789	0,405	0,130
3,0	440	0,203	0,276

W wyniku wzrostu wielkości krystalitów domieszek wprowadzonych do węgla obniżeniu ulega ich sumaryczna powierzchnia [62], a tym samym powierzchnia ich kontaktu z adsorbatami lub reagentami (w przypadku katalizatorów na bazie węgla aktywnego). Na skutek tego aktywność materiału zwykle się obniża. Z tego powodu ogólnie zaleca się uzyskiwanie możliwie wysokiego stopnia dyspersji domieszek wprowadzanych do węgla [30, 63].

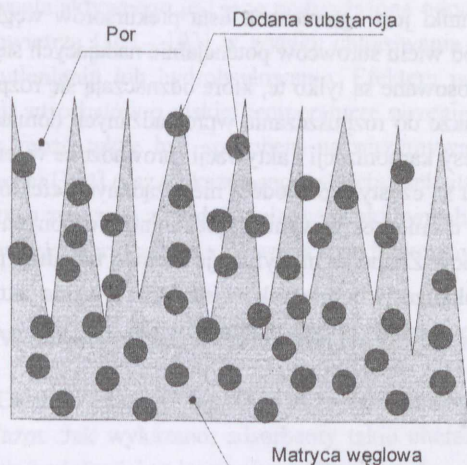
Biorąc pod uwagę informacje przedstawione powyżej, celowe wydaje się uzyskanie takiego węgla impregnowanego, który zawierałby aktywne substancje osadzone na całej powierzchni adsorbentu, w tym na powierzchni porów. Ponadto wiele uwagi należy poświęcić opracowaniu metody otrzymywania niepowodującej wzrostu cząstek wprowadzanego dodatku oraz pozwalającej na trwałe osadzenie dodatku na powierzchni materiału węglowego.

2.2.2. Wymiana jonowa

W bliskim związku z metodą impregnacji pozostaje wymiana jonowa. Ta technika wprowadzania domieszek do węgla jest bardzo ściśle powiązana z chemią powierzchni węgla, a polega na kontaktowaniu modyfikowanego materiału z roztworem pożądanej substancji w czasie pozwalającym na ustalenie się równowagi. W dalszej kolejności węgiel jest oddzielany na drodze filtracji, przemywany w celu oddzielenia nadmiaru wprowadzanej substancji aktywnej i suszony. W porównaniu z metodą impregnacji wymiana jonowa pozwala na otrzymanie węgla aktywnych zawierających domieszki silniej związane z materiałem węglowym i bardziej rozproszone na jego powierzchni. Jednakże ilość domieszek wprowadzanych węgla aktywnego tą metodą jest bardzo ograniczona i silnie zależy od pojemności jonowymiennej nośnika (węgla aktywnego) [19]. Częstą praktyką stosowaną po wymianie jonowej jest poddawanie węgla aktywnych dodatkowym procesom. Jako przykład może posłużyć obróbka węgla aktywnych zawierających związki metali szlachetnych w atmosferze wodoru w celu ich redukcji do metalu. Metodę wymiany jonowej można także stosować jako sposób wprowadzania domieszek do węgla aktywnych na etapie wstępnej obróbki ich prekursorów [64].

2.2.3. Metoda blending

Swoistym sposobem uniknięcia niektórych wad metody impregnacji jest stosowanie metody blending [54, 65, 66]. W tym przypadku domieszki (np. Ag, Co, Pt) są wprowadzane do prekursora (zwykle polimery, żywice lub paki) na etapie wstępnym. Prekursor i domieszki rozpuszcza się we wspólnym rozpuszczalniku, który następnie oddziela się na drodze destylacji. Po usunięciu rozpuszczalnika uzyskany stały materiał jest poddawany odpowiedniej obróbce (karbonizacja i aktywacja) oraz ewentualnie procesom mającym na celu przemianę prekursora substancji wprowadzanej w formę pożądaną. Stosowanie tej metody, z racji jej specyfiki, prowadzi do otrzymywania materiałów, zawierających domieszki homogenicznie rozproszone w całej ich objętości [67] (rys. 6). Stanowi to zasadniczą różnicę w porównaniu z materiałami otrzymywanymi na drodze impregnacji.



Rys. 6. Ilustracja poglądowa efektu stosowania tradycyjnej metody blending ze względu na rozkład domieszek w strukturze węgla aktywnego [68]

Ze specyficznego rozproszenia domieszek zawartych w materiałach węglowych, otrzymywanych z jednorodnej mieszaniny prekursorów węgla i domieszek, wynika ich podstawowa wada. Mianowicie w tym przypadku tylko część wprowadzonych domieszek może być zlokalizowana na powierzchni produktu (w tym na powierzchni porów), a znaczna ilość wprowadzonego dodatku jest zlokalizowana w tych obszarach masy węglowej, które nie są dostępne dla adsorbatów czy reagentów, a tym samym pozostają nieaktywne [65, 69]. Prostym sposobem na zwiększenie ilości cząstek zlokalizowanych na powierzchni jest zwiększenie całkowitej ilości domieszek wprowadzanych do prekursora materiału węglowego. Jednakże w pewnych przypadkach może to powodować niepożądane skutki uboczne. Jako przykład może posłużyć stosunkowo łatwy do przeprowadzenia proces nadawania kształtu (np. przedzenia surowego włókna z materiału polimerowego lub paku) surowym prekursorom węgla. Typowym efektem towarzyszącym wprowadzaniu domieszek do prekursora materiału węglowego są narastające

z ilością domieszek trudności w przedzeniu włókna. W skrajnym przypadku, od pewnych granicznych zawartości domieszek w prekursorze węgla, swobodne formowanie materiałów węglowych może stać się niemożliwe [70]. Oprócz tego domieszkowanie prekursorów węgla według tradycyjnej metody blending może istotnie wpływać na parametry wytrzymałościowe produktu [67, 71] lub niepotrzebnie podwyższać koszty produkcji (np. preparatyka katalizatorów Pt, Pd osadzonych na węglu aktywnym). Należy jednak zauważyć, że w odróżnieniu od metody impregnacji, technika omawiana w tym punkcie prowadzi do bardziej stabilnego osadzenia domieszek w strukturze węgla aktywnego [72], co pozwala na jej potencjalne wykorzystanie do adsorpcji z fazy ciekłej (pod warunkiem że domieszki nie są rozpuszczalne w rozpuszczalniku i nie reagują z nim). Istotny jest także wpływ metody otrzymywania na strukturę porowatą produktu. W przypadku metody blending struktura porowata zostaje ostatecznie wytworzona podczas procesu aktywacji, a w metodzie impregnacji po usunięciu rozpuszczalnika z adsorbentu, powodując zmiany będące konsekwencją blokowania porów. Poważnym mankamentem omawianej techniki jest ograniczona lista prekursorów węgla, które można z powodzeniem stosować. Spośród wielu surowców potencjalnie nadających się do preparatyki węgla aktywnych w praktyce stosowane są tylko te, które odznaczają się rozpuszczalnością w rozpuszczalnikach zdolnych także do rozpuszczania wprowadzanych domieszek lub ich prekursorów. Należy dodać, że procesy karbonizacji i aktywacji (prowadzone w temperaturach 1073—1173 K) i w tym przypadku są częstym powodem niepożądanych efektów w postaci tworzenia większych aglomeratów domieszek w wyniku spiekania się drobnych cząstek, co opisano w podrozdziale 2.2.1 tej pracy. Znane są modyfikacje metodą blending pozwalające na częściową kontrolę miejsca lokalizacji domieszek w strukturze węgla aktywnego. Metodę blending można potencjalnie stosować do innych materiałów [68, 73—75].

2.2.4. Modyfikacja cieczami i gazami

Opcjonalnym, a zarazem popularnym sposobem stosowanym do modyfikacji materiałów węglowych jest ich obróbka w odpowiednio dobranym medium ciekłym lub gazowym [76] w celu modyfikacji budowy chemicznej powierzchni materiału i w konsekwencji zmiany jego właściwości. Dla przykładu częste praktyki, którymi są poddawanie utlenianiu tlenem powietrza, kwasem azotowym, kwasem siarkowym, nadtlenkiem wodoru i innymi utleniaczami [77—84], są stosowane w celu wprowadzenia do węgla aktywnego tlenowych grup funkcyjnych. Skutkiem takiej modyfikacji jest podwyższona hydrofilowość adsorbentu, co z kolei powoduje obniżenie adsorpcji adsorbatów niepolarnych [85] przez modyfikowany adsorbent. W zależności od użytego utleniacza powierzchniowe tlenowe grupy funkcyjne wykazują charakter kwasowy lub zasadowy [86—88]. Z racji podwyższonej zdolności jonowymiennej węgla aktywnych poddanych modyfikacji utleniającej materiały takie wykorzystywane są do preparatyki wysoce selektywnych katalizatorów na drodze wymiany jonowej [84—91] oraz jako adsorbenty jonów metali [86, 92, 93]. Ponadto obecność tlenowych grup funkcyjnych ma istotny wpływ na właściwości elektrochemiczne węgla aktywnych [94].

W odróżnieniu od modyfikacji utleniającej ogrzewanie w atmosferze gazu inertnego lub wodoru stosuje się do zwiększenia charakteru hydrofobowego węgla aktywnego przez

częściowe lub całkowite usunięcie tlenu z powierzchni węgla aktywnego [95—97]. Wyrzeganie w atmosferze wodoru jest szczególnie efektywne z powodu stabilizacji powierzchni węgla aktywnego w wyniku tworzenia stabilnych wiązań C—H i/lub gazyfikacji reaktywnych atomów węgla zawartych na krawędziach krystalitów. Węgłe aktywne poddane takiej obróbce wykazują znacznie obniżoną reaktywność w stosunku do tlenu i innych reagentów [98]. Oprócz wymienionych wyżej efektów podczas obróbki w wysokich temperaturach struktura porowata, a tym samym zdolność adsorpcji węgla aktywnych może się znacznie zmienić [99]. Jak wykazano, zmiany struktury porowatej w postaci istotnego obniżenia objętości mikroporów i mezoporów są powodowane grafityzacją węgla [100].

Halogenowanie chlorem pozwala na uzyskanie adsorbentu o nieznacznie zmienionej strukturze porowatej, ale wykazującego zmienione właściwości w sensie hydrofobowości i hydrofilowości w zależności od temperatury modyfikacji. Jak wykazano, zmiany te są skutkiem wypierania tlenowych grup funkcyjnych przez chlor [101]. Innym efektem chlorowania węgla aktywnego jest jego podwyższona odporność na starzenie w atmosferze wilgotnego powietrza [101—103] w wyniku chlorowania centrów aktywnych węgla łatwo ulegających utlenianiu lub hydroksylowaniu. Efektem procesu starzenia jest obniżona zdolność adsorpcji adsorbatów o niskiej temperaturze wrzenia [85]. Halogenowanie węgla aktywnego chlorem może także być sposobem na otrzymywanie węgla aktywnego o podwyższonej kwasowości [104] oraz wykazującego właściwości sita molekularnego [105]. Rzadziej spotykaną praktyką związaną z modyfikacją węgla aktywnych jest obróbka w atmosferze innych gazów lub par w celu wprowadzenia do węgla grup funkcyjnych zawierających np. siarkę [26, 106].

2.2.5. Wzbogacanie adsorbentów węglowych w azot

Ostatnio daje się zauważyć duże zainteresowanie adsorbentami węglowymi zawierającymi azot. Jak wykazano, adsorbenty takie charakteryzują się m.in. podwyższoną selektywnością i zdolnością adsorpcyjną w stosunku do związków o charakterze kwaśnym, usuwanych tak z mediów ciekłych, jak i z gazów. Wprowadzanie azotu do struktury węgla aktywnych przeprowadza się na kilka sposobów. Najczęściej stosuje się następujące praktyki:

- obróbkę adsorbentu węglowego w atmosferze gazowego amoniaku (lub jego pochodnych) w podwyższonej temperaturze (773—1073 K) [48, 77, 107—110],

- użycie jako prekursorów węgla aktywnych polimerów zawierających azot (najczęściej poliakrylonitrylu) [111—114].

Oprócz wymienionych adsorbenty wzbogacone w azot otrzymywano na drodze aktywacji włókna węglowego (CF) mieszaniną pary wodnej i amoniaku [115, 116]. Bezpośredniej aktywacji w atmosferze amoniaku poddawano także karbonizaty otrzymane podczas zwęglania żywicy fenolowej [117] lub sztucznego jedwabiu [118]. Ponadto skuteczną metodą wbudowywania azotu do sorbentów węglowych było osadzanie pirydyny techniką CVD (chemiczne osadzanie z fazy gazowej) na aktywnym włóknie węglowym [109]. Podwyższoną zawartość azotu uzyskano także w węglach aktywnych otrzymanych przez konwencjonalną karbonizację i aktywację materiału uzyskanego w wyniku ogrzewania różnych prekursorów węgla (drewno, węgle kopalne, torf) z amoniakiem (lub jego pochodnymi: $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, hydra-

zyną, mocznikiem) pod zwiększonym ciśnieniem [119—121]. Największą zawartość azotu oraz najwyższą stabilność azotowych grup funkcyjnych uzyskano w przypadku prekursorów poddanych działaniu mocznika. Inne metody, jak obróbka w cyjanowodorze czy karbonizacja i/lub aktywacja prekursorów węgla zmieszanych z pochodnymi amoniaku, pomimo podobnego efektu końcowego (podwyższona zawartość N w adsorbencie), nie są często stosowane. Typowym efektem stosowania wymienionych technik jest otrzymanie węgla aktywnych zawierających do kilku procent azotu. Bardzo istotnymi czynnikami wpływającymi na zawartość tego pierwiastka w produkcie są temperatura i czas modyfikacji, czego przykład przedstawiono w tab. 7.

Tab. 7. Zawartości azotu w aktywowanych włóknach węglowych w zależności od temperatury i czasu modyfikacji amoniakiem [117]

Materiał	Temperatura modyfikacji [K]	Czas modyfikacji [min]	Zawartość N [% wag.]
ACF1	niemodyfikowany	—	0,16
	1073	10	4,06
	1073	60	6,06
ACF2	niemodyfikowany	—	0,29
	500	60	0,94
	600	60	1,14
	700	60	2,42
	1073	10	3,46
ACF3	1073	60	4,25
	niemodyfikowany	—	0,24
	1073	10	2,78
	1073	60	3,99

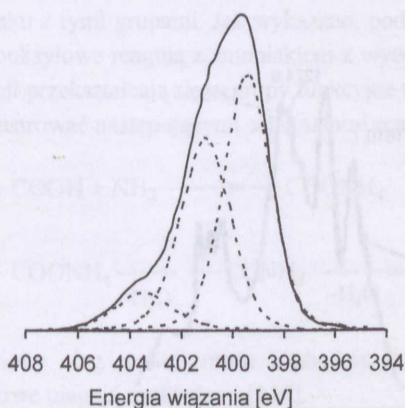
Zastosowanie odpowiedniej modyfikacji do materiałów (np. ACF) otrzymanych z surowca bogatego w azot (np. poliakrylonitrylu, PAN), może być sposobem na otrzymanie adsorbentu o jeszcze wyższej zawartości azotu (tab. 8).

Tab. 8. Skład chemiczny aktywowanych włókien węglowych otrzymanych z poliakrylonitrylu po chemicznej modyfikacji w kierunku zwiększenia zawartości azotu [113]

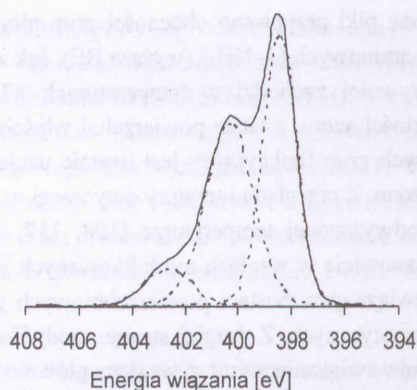
Sposób modyfikacji	Analiza elementarna [% wag.]				
	C	H	N	S	O
Surowe	83,8	0,56	2,2	0,04	12,5
NH ₃	84,8	0,32	4,8	0,02	10,5
Amoksydacja	84,3	1,26	5,4	0,03	9,5
Aminowanie	83,7	1,28	7,0	0,04	7,9

Azot wprowadzany do struktury węgla jest z nim związany chemicznie i występuje w postaci powierzchniowych grup funkcyjnych o różnej budowie. Na podstawie analizy widm XPS w węglach modyfikowanych amoniakiem stwierdzono występowanie azotu w różnych grupach, co potwierdzały dwa główne piki N1s przy energii wiązania (BE)

398—399 eV i ok. 400 eV [122]. Wskazane piki przypisano obecności grup pirydynowych i/lub akrydynowych (niższa BE) oraz grup aminowych ($-\text{NH}_2$) (wyższa BE). Jak zauważono [123], modyfikacja amoniakiem najefektywniej zachodzi w temperaturach 873—973 K, czego wyrazem jest znaczny wzrost zawartości azotu, a także powierzchni właściwej i objętości porów. Charakter chemiczny azotowych grup funkcyjnych jest istotnie uzależniony od warunków, w których modyfikację prowadzono. Z przeglądu literatury dotyczącej węgla aktywnych modyfikowanych amoniakiem w podwyższonej temperaturze [108, 117, 124—129] można wysnuć pewne ogólne wnioski. Mianowicie w węglach modyfikowanych w niższych temperaturach (poniżej 973 K) azot jest związany w postaci powierzchniowych grup funkcyjnych typu amidów, nitryli lub amin aromatycznych. Z drugiej strony, modyfikacja węgla w temperaturach powyżej 1073 K powoduje związanie azotu z węglem głównie w postaci ugrupowań cyklicznych typu pirydyny i amin aromatycznych. Ilustracją tych różnic mogą być widma XPS (rys. 7 i rys 8) zarejestrowane dla węgla aktywnych poddanych modyfikacji amoniakiem odpowiednio w niskiej (773 K) i wysokiej (1073 K) temperaturze. Węgle modyfikowane w niższej temperaturze zawierają grupy funkcyjne typu amidów (399,5 eV), amin aromatycznych i/lub imin (400,5 eV) i protonowanych amidów (403,2 eV). Z kolei efektem wyższej temperatury modyfikacji było utworzenie grup pirydynowych (398,4 eV), amin aromatycznych (400,5 eV) i grup zawierających azot czwartorzędowy (402,6 eV) [118, 130, 131]. Z racji łatwej desorpcji z powierzchni węgla, wspomaganej przez bombardujące elektrony, w widmie XPS nie obserwuje się odpowiednich pasm pochodzących od grup nitrylowych [131].

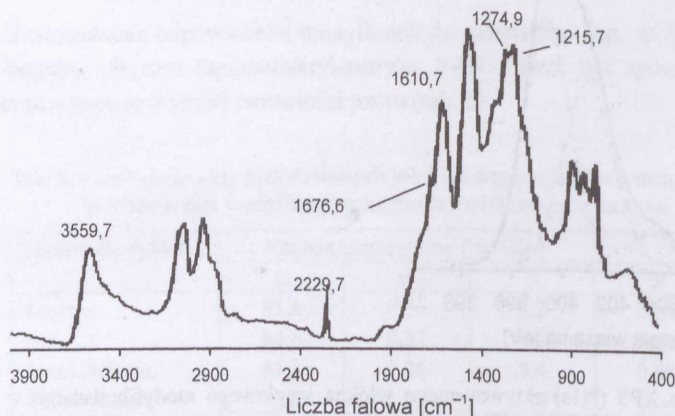


Rys. 7. Widmo XPS (N1s) aktywowanego włókna węglowego modyfikowanego w niskiej temperaturze (773 K) [117]

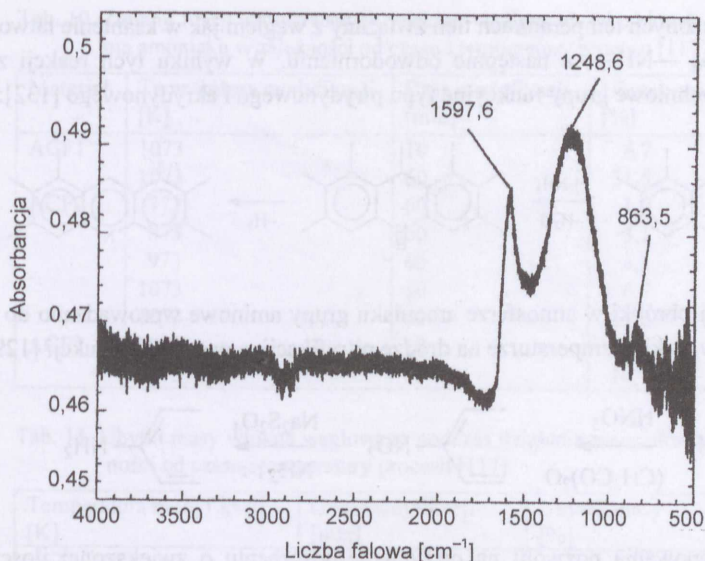


Rys. 8. Widmo XPS (N1s) aktywowanego włókna węglowego modyfikowanego w wysokiej temperaturze (1073 K) [117]

Cennych informacji dotyczących różnic w składzie chemicznym powierzchni węgla modyfikowanych amoniakiem w różnych temperaturach dostarczają również widma FTIR (rys. 9 i rys. 10). W obu widmach można zauważyć pasma pochodzące od drgań rozciągających grup C—C i C—N w pierścieniu aromatycznym (ok. 1600 cm^{-1}). W odróżnieniu od modyfikacji wysokotemperaturowej modyfikacja w niskiej temperaturze prowadzi do utworzenia ugrupowań typu amidów cyklicznych (1676 cm^{-1} i 3560 cm^{-1} od OH) i nitryli (2230 cm^{-1}). Obydwa widma wykazują pasma przy ok. 1250 cm^{-1} powodowane przez rozciągające drgania grup C—N (modyfikacja wysokotemperaturowa) oraz C—N i C—O (dublet: 1275 i 1216 cm^{-1} , modyfikacja niskotemperaturowa).

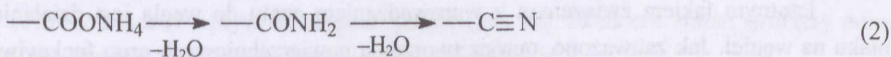


Rys. 9. Widmo FTIR aktywowanego włókna węglowego modyfikowanego w niskiej temperaturze (773 K) [117]



Rys. 10. Widmo FTIR aktywowanego włókna węglowego modyfikowanego w wysokiej temperaturze (1073 K) [117]

Przedstawione widma XPS i FTIR mogą być podstawą zaproponowania mechanizmu wprowadzania azotu do węgla. Zazwyczaj węgle aktywne zawierają na powierzchni m.in. grupy karboksylowe, hydroksylowe i eterowe, podatne na reakcję z amoniakiem. Można zatem postulować, że tworzenie azotowych grup funkcyjnych na powierzchni węgla wiąże się z reakcją amoniaku z tymi grupami. Jak wykazano, podczas obróbki w temperaturach 873—1173 K grupy karboksylowe reagują z amoniakiem z wytworzeniem soli amonowych, które w wyniku dehydratacji przekształcają się w grupy funkcyjne typu amidowego, aminowego oraz nityli, co można zilustrować następującymi schematami reakcji [128]:

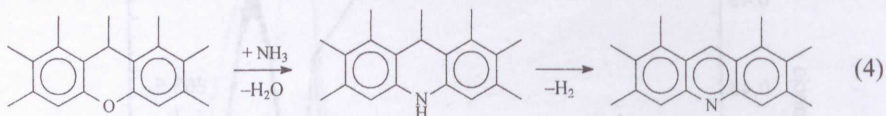


Przedstawiony ciąg reakcji może zachodzić do temperatury ok. 873 K, w której grupy karboksylowe ulegają rozkładowi [117].

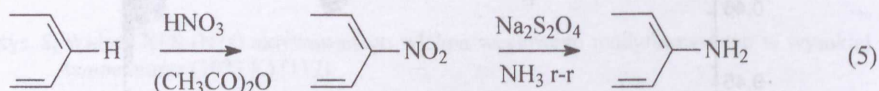
Grupy funkcyjne typu aminowego mogą się łatwo tworzyć na drodze podstawienia grup hydroksylowych:



Z kolei w podwyższonych temperaturach tlen związany z węglem jak w ksantenie łatwo ulega podstawieniu grupą —NH— , a następnie odwodornieniu. W wyniku tych reakcji zostają utworzone powierzchniowe grupy funkcyjne typu pirydynowego i akrydynowego [132]:



Oprócz tradycyjnej obróbki w atmosferze amoniaku grupy aminowe wprowadzano do węgla aktywnego także w niskiej temperaturze na drodze nitryfikacji, a następnie redukcji [129]:



Taki sposób postępowania pozwolił na otrzymanie adsorbentu o zwiększonej ilości grup funkcyjnych zasadowych (—NH_2) i kwasowych (wprowadzanych na etapie nitrowania), niewykazującego znacznych różnic w powierzchni właściwej i objętości porów w stosunku do surowego węgla aktywnego (tab. 9).

Tab. 9. Właściwości węgla aktywnego po różnych etapach otrzymywania [129]

Węgiel aktywny	Zasadowość [mmol·g ⁻¹]	Kwasowość [mmol·g ⁻¹] *			S _{BET} [m ² ·g ⁻¹]	Objętość porów [cm ³ ·g ⁻¹]	Średnica porów [nm]	Zawartość N [% wag.]
		I	II	III				
Surowy	0,21	0,05	0,28	0,33	1524	0,855	1,2	0,0
Nitrowany	0,11	0,80	0,80	0,76	—	—	—	1,6
Po redukcji	0,51	0,71	0,71	0,45	1502	0,832	1,2	1,8

* I — grupy karboksylowe, II — grupy laktonowe, III — grupy hydroksylowe (fenolowe); wszystkie oznaczone metodą Boehma [133].

Istotnym faktem związanym z wprowadzaniem azotu do węgla jest działanie amoniaku na węgiel. Jak zauważono, oprócz tworzenia powierzchniowych grup funkcyjnych zawierających azot, gaz ten działa trawiąco na węgiel, co jest szczególnie wyraźne w wyższych temperaturach (973—1173 K). Widocznym skutkiem procesu trawienia jest ubytek masy materiału poddawanego działaniu amoniaku [117, 123], szczególnie zauważalny dla dłuższych czasów i wyższych temperatur modyfikacji, co zilustrowano (tab. 10) dla kilku przypadków aktywowanych włókien węglowych. Podobne tendencje zauważono podczas otrzymywania aktywowanych włókien węglowych na drodze bezpośredniej aktywacji amoniakiem włókien węglowych (CF) (tab. 11).

Tab. 10. Zmiany masy aktywowanych włókien węglowych jako skutek działania amoniaku w zależności od czasu i temperatury procesu [117]

Materiał	Temperatura modyfikacji [K]	Czas modyfikacji [min]	Ubytek masy [%]
ACF1	1073	10	6,7
	1073	60	31,5
ACF2	773	60	1,9
	873	60	3,1
	973	60	4,2
	1073	10	6,7
ACF3	1073	60	25,0
	1073	10	5,7
	1073	60	14,7
	1073	60	14,7

Tab. 11. Ubytki masy włókna węglowego podczas działania amoniaku w zależności od czasu i temperatury procesu [117]

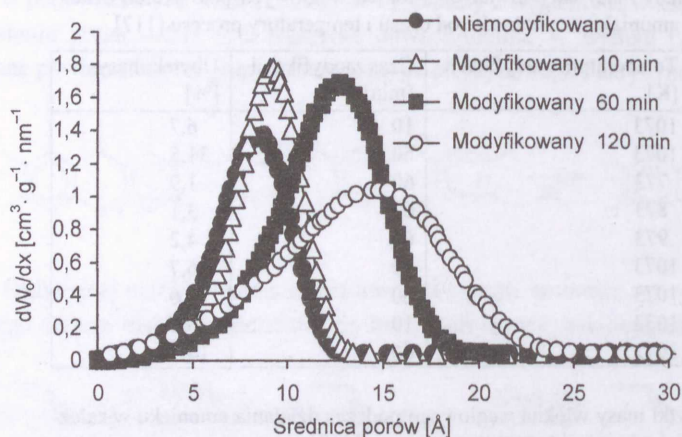
Temperatura modyfikacji [K]	Czas modyfikacji [min]	Ubytek masy [%]
673	60	16,0
773	120	39,2
873	60	44,5
973	60	48,0
1073	60	66,3
1073	120	87,7

Opisane działanie trawiące (gazyfikacja) jest spowodowane reakcją pomiędzy węglem, a wolnymi rodnikami (NH_2 , NH) powstającymi podczas rozkładu amoniaku w wyższych temperaturach. Produktami procesu trawienia są metan, cyjanowodór i dicyjan [122, 134].

Typowym efektem ubocznym towarzyszącym trawiącemu działaniu amoniaku na węgiel w podwyższonych temperaturach są znaczne zmiany w strukturze porowatej materiału. Dla przykładu wykazano, że obróbce ACF amoniakiem w temperaturze 1073 K towarzyszył efekt w postaci zwiększenia średniej średnicy porów i poszerzenia krzywej ich rozkładu, przy czym efekt ten nasilał się wraz z czasem prowadzenia procesu modyfikacji (rys. 11) [117]. Oprócz rozkładu wielkości porów temperatura i czas modyfikacji są czynnikami wywierającymi również znaczny wpływ na objętość porów (tab. 12). Skutkiem zmian struktury porowatej są odpowiednie zmiany powierzchni właściwej (tab. 13).

Tab. 12. Wpływ temperatury modyfikacji amoniakiem (przy stałym czasie procesu, 60 min) na objętość mikroporów i mezoporów w węglu aktywnym [123]

Węgiel aktywny	Objętość mikroporów [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$]	Objętość mezoporów [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$]
Surowy	0,252	0,055
Modyfikowany		
773 K	0,273	0,067
873 K	0,321	0,071
973 K	0,334	0,078
1073 K	0,321	0,075



Rys. 11. Wpływ czasu modyfikacji amoniakiem (1073 K) na rozkład wielkości porów w aktywowanych włóknach węglowych [117]

Tab. 13. Wpływ czasu i temperatury modyfikacji amoniakiem na powierzchnię właściwą aktywowanych włókien węglowych [117]

Materiał	Temperatura modyfikacji [K]	Czas modyfikacji [min]	S_{BET} [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]
ACF1	niemodyfikowany	—	730
		10	886
		60	1356
ACF2	niemodyfikowany	—	1585
		773	1594
		873	1602
		973	1598
		1073	1711
ACF3	niemodyfikowany	10	2044
		60	1890
		10	1999
		60	2195

Wyraźne zmiany objętości porów i powierzchni właściwej zaobserwowano również podczas ogrzewania węgla aktywnego w mieszaninie pary wodnej i amoniaku w 1073 K (tab. 14) [116].

Tab. 14. Wpływ modyfikacji mieszaniną NH_3 /para wodna (1073 K, 40 min) na objętość porów i powierzchnię właściwą węgla aktywnego [116]

Materiał	Objętość porów [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$]		Powierzchnia właściwa [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]	
	0,4—2 (mikropory)	2—50 (mezopory)	mezopory	całkowita
Surowy	0,317	0,036	16,7	784
Modyfikowany	0,472	0,046	28,5	1185

Ponieważ zwiększona powierzchnia właściwa często sprzyja podwyższeniu efektywności adsorpcji czy aktywności katalizatorów, przedstawione powyżej zmiany struktury porowatej mogą stanowić zaletę. Z drugiej strony, wymienione efekty mogą być przyczyną dużych trudności w uzyskaniu powtarzalności parametrów modyfikowanych węgla aktywnych otrzymywanych w różnych partiach. Konsekwencją tego jest zmienne zachowanie produktu otrzymywanego według takiej samej procedury. Ponadto sam proces trawienia węgla przez amoniak powoduje niepotrzebne straty materiału. Jednakże, jak wykazano w innej pracy [135], modyfikacja węgla aktywnego amoniakiem lub mieszaniną NH_3 /para wodna w temperaturach niższych (473—693 K) nie powodowała istotnych zmian w strukturze porowatej adsorbentu, budowa chemiczna tworzonych powierzchniowych grup funkcyjnych zależała od temperatury procesu modyfikacji, a sam proces zachodził bardzo wolno do temperatury ok. 773 K [123].

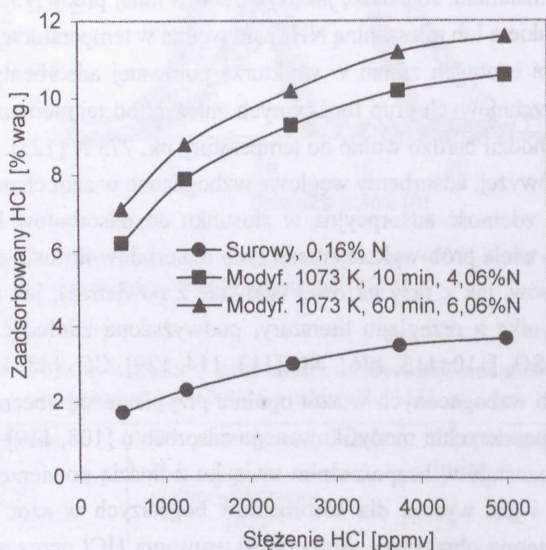
Jak już wspomniano powyżej, adsorbenty węglowe wzbogacone w azot charakteryzuje podwyższona selektywność i zdolność adsorpcyjna w stosunku do adsorbatów kwaśnych. Z tego powodu podejmowano wiele prób wykorzystania tych materiałów do usuwania wielu związków o charakterze kwasów, tak z fazy gazowej (głównie z powietrza), jak i z ciekłej (najczęściej z wody). Jak wynika z przeglądu literatury, podwyższoną zdolność adsorpcji gazów kwaśnych (H_2S [119], SO_2 [110, 113, 136], NO [113, 114, 129], CO_2 [48, 137]) z powietrza na węglach aktywnych wzbogaconych w azot ogólnie przypisuje się obecności zasadowych grup funkcyjnych na powierzchni modyfikowanego adsorbentu [108, 119]. Efektywność usuwania tych gazów pozostaje w bezpośrednim związku z ilością powierzchniowych azotowych grup funkcyjnych i jest wyższa dla adsorbentów bogatszych w azot. Ilustracją takiej tendencji mogą być izotermy obrazujące skuteczność usuwania HCl przez adsorbenty wzbogacone w azot na drodze modyfikacji amoniakiem (rys. 12) w porównaniu z węglem aktywnym niemodyfikowanym [117]. Warto podkreślić, że adsorpcja HCl na węglach aktywnych o podwyższonej zawartości azotu jest procesem odwracalnym. Ogrzewanie do temperatury rzędu 373—423 K pozwala na odtworzenie aktywności adsorbentu i jego ponowne użycie. Możliwość taka wynika ze stabilności termicznej azotowych grup funkcyjnych w podanym zakresie temperatur [117].

Ważnym potencjalnym wykorzystaniem adsorbentów węglowych wzbogaconych w azot jest redukcja tlenków azotu w obecności amoniaku i tlenu. W porównaniu przemysłową technologią, znaną jako selektywna redukcja katalityczna (*Selective Catalytic Reduction*, SCR) [138], wykorzystującą V_2O_5 (katalizator) osadzony na TiO_2 , użycie modyfikowanych węgla aktywnych pozwala na obniżenie temperatury procesu z 573—673 K do poniżej 573 K [139, 140]. Podwyższoną aktywność w procesie redukcji NO w niskich temperaturach stwierdzono w przypadku włókien węglowych otrzymanych z poliamidu [141], aktywowanych włókien węglowych poddanych działaniu kwasu siarkowego VI [142] i utlenionych ACF (O_2/He , 673 K) wstępnie modyfikowanych chemicznie [113] przez:

— prostą obróbkę amoniakiem (1073 K),

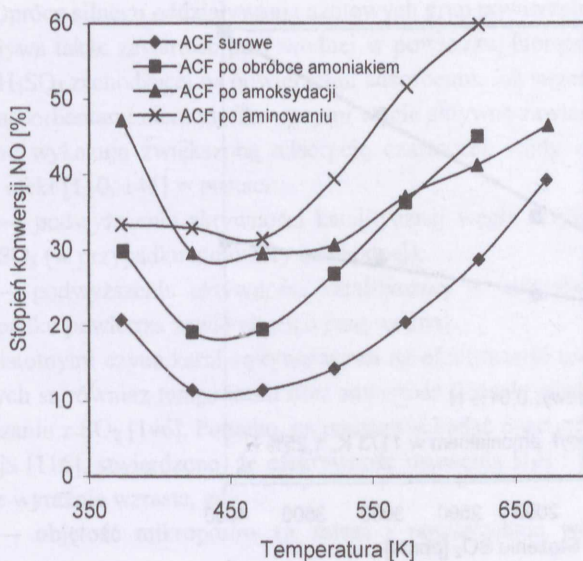
— amoksydację (modyfikacja mieszaniną powietrza i amoniaku, 523 K), a następnie wygrzewanie w atmosferze obojętnej (1073 K),

— aminowanie polegające na wstępnym utlenieniu aktywowanego włókna węglowego z użyciem wrzącego kwasu azotowego, a następnie kontaktowaniu z gazowym amoniakiem (523 K) i końcowym wygrzewaniu w atmosferze obojętnej (1073 K).

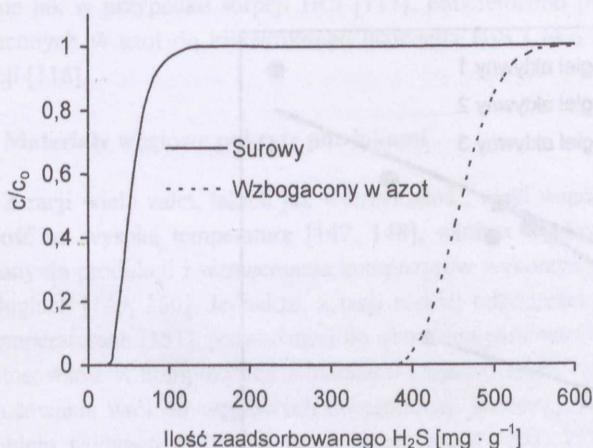


Rys. 12. Izotermę adsorpcji HCl (298 K) na aktywowanych włóknach węglowych niemodyfikowanych i modyfikowanych amoniakiem — wpływ zawartości azotu [117]

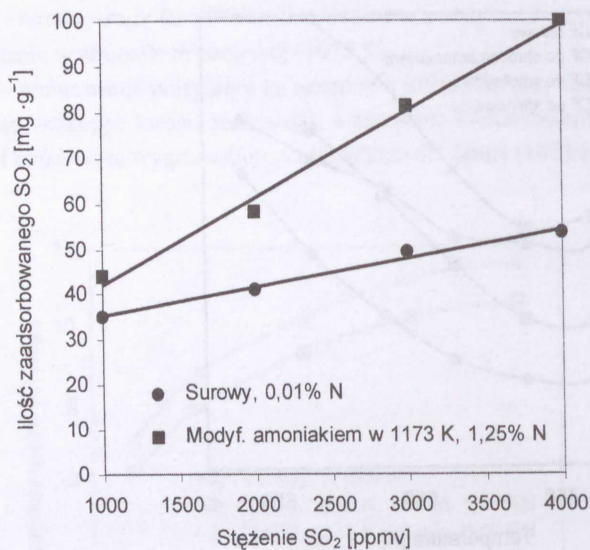
Przykładowy wpływ modyfikacji adsorbentu na zmiany stopnia konwersji NO do N_2 w funkcji temperatury przedstawiono na rys. 13. Wzrost stopnia konwersji NO w obecności węgla przypisano obecności na ich powierzchni heteroatomów i grup funkcyjnych [143] odpowiedzialnych za adsorpcję reagentów w temperaturach 373—473 K i odgrywających rolę centrów aktywnych w katalitycznym procesie redukcji NO w temperaturach 473—673 K [141, 144]. Podobnie jak w przypadku HCl i NO, węgle aktywne wzbogacone w azot wykazywały większą efektywność usuwania z powietrza H_2S i SO_2 [115], co wyraźnie ilustrują odpowiednie przebiegi krzywych na rys. 14 i rys. 15. Stwierdzono, że efektywność usuwania SO_2 wzrasta w przybliżeniu liniowo wraz z zawartością azotu w modyfikowanym adsorbencie (rys. 16).



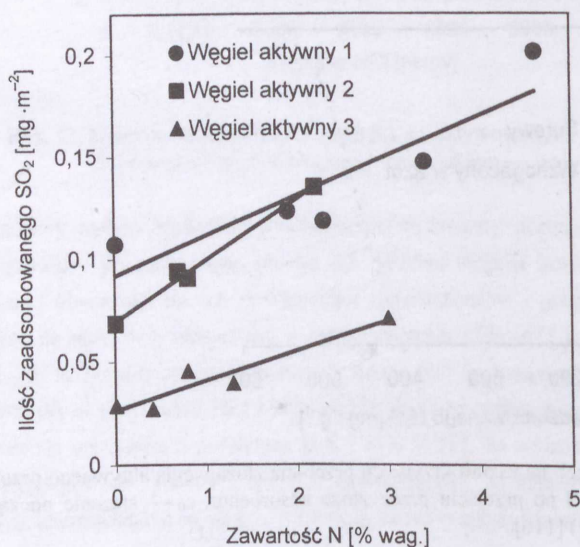
Rys. 13. Wpływ rodzaju zastosowanej modyfikacji aktywowanego włókna węglowego na redukcję NO w różnych temperaturach [113]



Rys. 14. Wpływ modyfikacji na kształt krzywych przebiecia złoża węgla aktywnego przez H_2S ; c — stężenie H_2S po przejściu przez złożo adsorbentu, c_0 — stężenie początkowe H_2S (5000 ppmv) [116]



Rys. 15. Adsorpcja SO₂ (373 K) z mieszaniny SO₂-O₂-H₂O-N₂ na węglu aktywnym surowym i modyfikowanym amoniakiem [117]



Rys. 16. Wpływ zawartości azotu w węglu aktywnym na ilość SO₂ zaadsorbowanego na jednostkowej powierzchni adsorbentu — przykłady [110]

Oprócz silnego oddziaływania azotowych grup powierzchniowych na proces usuwania SO_2 wpływa także zawartość pary wodnej w powietrzu, biorącej udział w reakcji utleniania SO_2 do H_2SO_4 zachodzącej na powierzchni adsorbentu. Jak sugerowano [109, 118], w porównaniu z adsorbentami niemodyfikowanymi węgle aktywne zawierające polarne azotowe grupy funkcyjne wykazują zwiększoną adsorpcję cząsteczek wody i SO_2 , co z kolei powoduje dwojaki efekt [110, 145] w postaci:

- podwyższenia aktywności katalitycznej węgla aktywnego w kierunku utleniania SO_2 do SO_3 (w przypadku atmosfery bezwodnej),

- podwyższenia aktywności katalitycznej w kierunku utleniania SO_2 do H_2SO_4 (w przypadku powietrza zawierającego parę wodną).

Innymi istotnymi czynnikami wpływającymi na efektywność usuwania SO_2 z użyciem węgla aktywnych są również temperatura oraz zawartość tlenu w mieszaninie gazowej poddawanej oczyszczaniu z SO_2 [146]. Ponadto, na podstawie badań opartych na wielu cyklach adsorpcja-desorpcja [116], stwierdzono, że efektywność usuwania H_2S i SO_2 z powietrza przez węgle aktywne wyraźnie wzrasta, gdy:

- objętość mikroporów (a zatem i powierzchnia właściwa) w adsorbencie jest większa,

- z powierzchni adsorbentu zostają usunięte kwasowe grupy funkcyjne,

- w węglu aktywnym zostanie zwiększona zawartość grup funkcyjnych zasadowych i polarnych (typu pirydynowego i pironowego).

Podobnie jak w przypadku sorpcji HCl [117], potwierdzono przydatność węgla aktywnych wzbogaconych w azot do kilkakrotnego usuwania H_2S i SO_2 z powietrza po procesie regeneracji [116].

2.2.6. Materiały węglowe pokryte powłokami

Z racji wielu zalet, takich jak wytrzymałość, niski współczynnik rozszerzalności czy odporność na wysoką temperaturę [147, 148], włókna węglowe stanowią ważny materiał stosowany do produkcji i wzmacniania kompozytów wykorzystywanych w zaawansowanych technologiach [149, 150]. Jednakże, z racji niskiej odporności na utlenianie w podwyższonych temperaturach [151], prowadzącej do obniżenia parametrów mechanicznych [152, 153], ich zastosowanie w kompozytach z metalami i ceramiką jest ograniczone. Oprócz tego podczas stosowania włókien węglowych do produkcji kompozytów typu węgiel-metal pojawia się problem trudnego zwilżania węgla przez metal [154, 155], czego konsekwencją jest pogorszenie parametrów w wyniku nieciągłości kompozytu na granicy faz węgiel-metal. Dlatego też konieczne jest stosowanie zabiegów, których celem jest zapobieżenie wspomnianym problemom. Zwiększenie odporności na utlenianie uzyskuje głównie dwoma sposobami [156, 157], przez:

- dodawanie do materiału inhibitorów utleniania (np. B, Si lub ich związków),

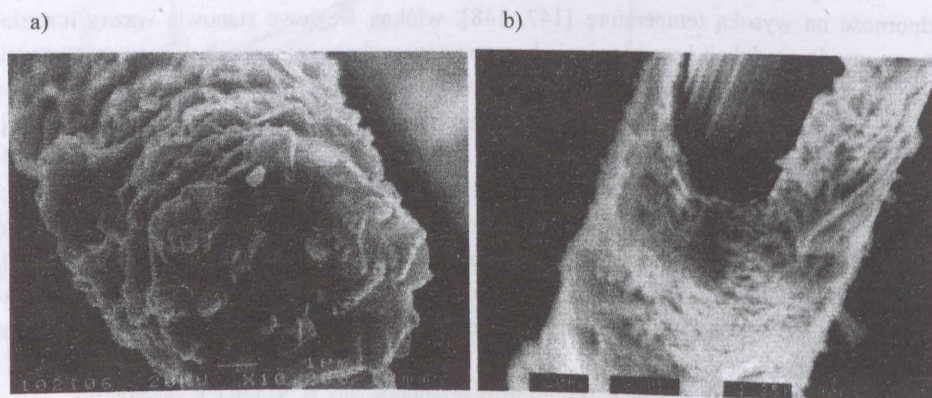
- tworzenie powłok ochronnych z materiału odpornego na utlenianie i kompatybilnego z kompozytami C/C (głównie SiC) [158, 159].

Z kolei częstym zabiegiem używanym dla polepszenia zwilżalności włókna węglowego przez metal jest nanoszenie na powierzchnię włókna powłoki metalicznej. Nanoszenie odpowiednio

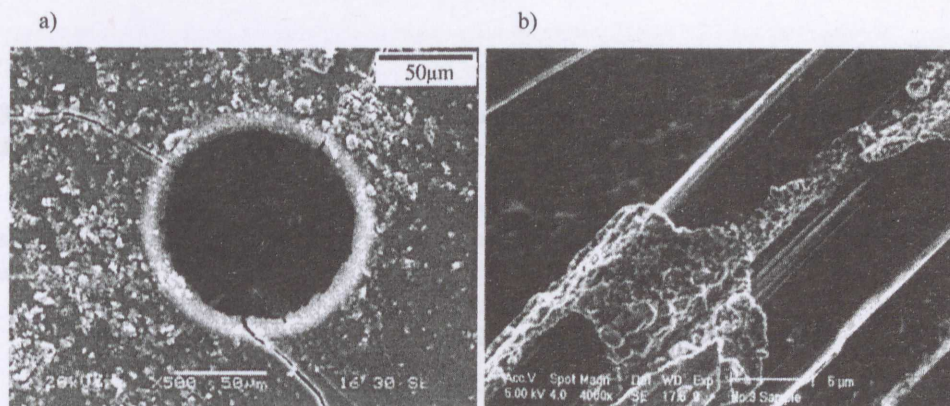
dobrych powłok stosuje się również w celu podwyższenia wytrzymałości mechanicznej włókien węglowych oraz ich odporności na ścieranie i korozję. Ponadto włókna węglowe pokryte powłoką miedziową lub niklową stosuje się do wypełniania tworzyw używanych do prefabrykacji obudów urządzeń elektronicznych ekranujących zjawisko interferencji elektromagnetycznej [160—162].

Istnieje wiele metod nanoszenia powłok (w tym często wielowarstwowych) na materiały węglowe, z których najczęściej stosowanymi są: CVD, powlekanie galwaniczne i napyłanie plazmowe [163, 164]. Wśród innych metod osadzania powłok na materiałach węglowych ważne miejsce zajmują również procesy cementacji, nasączenia prekursorów zolami, a także impregnacja [165—169]. Niezależnie od rodzaju procesów fizycznych i chemicznych wykorzystywanych do tworzenia powłok cechą wspólną wszystkich wymienionych technik jest to, że substancja powlekająca jest наносzona na materiał powlekany z zewnątrz.

Pomimo licznych sposobów i stosunkowo dobrego rozpoznania, procesy nanoszenia powłok na materiały węglowe nie są pozbawione słabych punktów. Dla przykładu powłoka z SiC zawiera zazwyczaj mikropęknięcia powstające wskutek naprężeń spowodowanych różnymi współczynnikami rozszerzalności termicznej węgla i materiału powłoki. To z kolei wymusza stosowanie dodatkowych zabiegów, jak np. pokrywanie warstwą szklaną w celu uszczelnienia miejsc, w których pęknięcia nastąpiły [170—172]. Innym częstym defektem powłok metalicznych nanoszonych na węgiel jest ich nierównomierność lub słabe związanie z węglem, czego efektem może być odrywanie się warstewki metalu od węgla (rys. 17). To z kolei stwarza możliwość reagowania materiału matrycy z węglem (nieosłoniętymi fragmentami włókna) i w konsekwencji obniżenia parametrów włókien i kompozytów [162, 173, 174]. Uszkodzenia powłok ochronnych mogą następować także podczas normalnego użytkowania materiału, szczególnie w obecności substancji mogących reagować z materiałem powłoki, węglem czy materiałem wypełniacza, lub podczas szybkiego schładzania (rys. 18).



Rys. 17. Obrazy SEM włókna węglowego pokrytego metodą cementacji: a) miedzią; b) niklem [162]



Rys. 18. Obrazy SEM powłok naniesionych na włókna węglowe: a) SiC po szybkim schłodzeniu od 1773 K do temperatury pokojowej [171]; b) Ni po działaniu roztworu NaOH przez siedem dni (343 K) [155]

3. Cel pracy w świetle przedstawionego przeglądu literatury

3.1. Efekty uboczne towarzyszące procesom modyfikacji materiałów węglowych

Jak wykazano w poprzednich rozdziałach tej pracy, opisane techniki wprowadzania substancji obcych do materiałów węglowych mają pewne słabe punkty, które podsumowano w tab. 15.

Tab. 15. Metody wprowadzania domieszek do materiałów węglowych i towarzyszące im negatywne efekty

Metoda	Efekt
Impregnacja adsorbentu	niepełna penetracja porów węgla aktywnego blokowanie porów obniżona powierzchnia właściwa produktu mała siła wiązania impregnatu na powierzchni materiału ograniczone zastosowanie (głównie do procesów w fazie gazowej)
Metoda blending	ograniczona ilość wprowadzanych domieszek znikoma część domieszek zlokalizowana na powierzchni materiału wzrost wielkości aglomeratów domieszki w trakcie procesów karbonizacji i aktywacji
Impregnacja prekursora	znaczny wzrost krystalitów domieszek w trakcie procesu otrzymywania (karbonizacja, aktywacja) możliwość katalizowania gazyfikacji węgla przez wprowadzone substancje
Modyfikacja amoniakiem w podwyższonej temperaturze	znaczne zmiany w strukturze porowatej adsorbentu straty materiału podczas procesu modyfikacji
Nanoszenie powłok typowymi metodami	słabe związanie powłoki z powierzchnią węgla nierównomierność powłok podatność na uszkodzenia mechaniczne

Na podstawie dokonanej przeglądu literatury można stwierdzić, że brakuje doniesień traktujących o możliwościach skutecznego zapobiegania niepożądanym efektom towarzyszącym modyfikacjom materiałów węglowych, powodowanym wprowadzaniem do ich struktury niektórych pierwiastków czy związków chemicznych. Z tego powodu autor podjął kilka wątków badawczych z zamiarem opracowania nowych sposobów modyfikacji materiałów węglowych (lub ulepszenia metod konwencjonalnych), których stosowanie mogłoby wyeliminować lub ograniczyć występowanie wspomnianych (tab. 15) efektów ubocznych. Zdecydowano, że interesujące będą:

- badanie węgla aktywnych (na bazie węgla naturalnych) zawierających ditlenek tytanu, wprowadzany na etapie prekursora,
- modyfikacja materiałów węglowych (otrzymywanych z prekursorów syntetycznych) miedzią wprowadzaną na etapie prekursora według techniki blending,
- modyfikacja materiałów węglowych dostępnych na rynku przez obróbkę amoniakiem w różnych warunkach temperatury i ciśnienia.

3.2. Próby wprowadzania domieszek na etapie przygotowania prekursora węgla aktywnych

Autor pracy podjął próby uzyskania materiałów węglowych zawierających domieszki wprowadzane na etapie surowca (prekursora węgla). Do realizacji tego punktu pracy stosowano dwie techniki, wykorzystujące różne prekursory i warunki preparatyki, w celu osiągnięcia różnych celów.

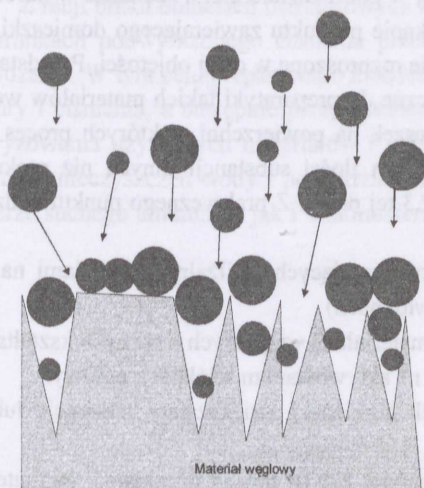
3.2.1. Preparatyka węgla aktywnych z zastosowaniem szybkich wzrostów temperatury

Celem tego etapu badań było otrzymanie adsorbentu wykazującego wysoką zawartość mikroporów i mezoporów oraz zawierającego stabilnie osadzone drobne krystality fotokatalizatora. Na tym etapie badań otrzymywano węgle aktywne zawierające TiO_2 . Wybór obiektu badań podyktowany był jego potencjalną przydatnością jako materiału hybrydowego, łączącego cechy typowego adsorbentu zanieczyszczeń wody z aktywnością fotokatalityczną powodowaną obecnością TiO_2 . Wysoka zawartość mikroporów i mezoporów jest ważna z punktu widzenia adsorpcji z wody odpowiednio małych (np. trihalogenometanów, THM) i dużych (np. kwasy humusowe) cząsteczek. Dla osiągnięcia celów proces otrzymywania zaplanowano tak, aby ograniczyć do minimum możliwość wzrostu krystalitów TiO_2 . Ograniczenie czasu obróbki w wysokiej temperaturze jest trudne do zastosowania z racji specyfiki procesów karbonizacji i aktywacji (muszą być prowadzone w wysokich temperaturach). Jednakże możliwe jest skrócenie czasu osiągania temperatury końcowej, co zaplanowano uzyskać przez zastosowanie ultraszybkich wzrostów temperatury, zarówno w trakcie prowadzenia procesu karbonizacji, jak i aktywacji. Ponadto, oczekiwano, że wprowadzenie domieszki na etapie prekursora węgla pozwoli na ich trwałe osadzenie w strukturze otrzymanego adsorbentu. Z racji tego, że węgle aktywne są szeroko stosowane w procesach oczyszczania wody, autor uznał, że oprócz aktywności bardzo ważnym, a często pomijanym w literaturze parametrem, jest elucja nanoszonego fotokatalizatora w środowisku wodnym. Z tego względu autor zajął się także badaniem wpływu metody otrzymywania węgla aktywnych zawierających TiO_2 na stopień wymywania fotokatalizatora w środowisku wodnym.

3.2.2. Nowe spojrzenie na metodę blending i możliwości jej zastosowania do tworzenia powłok

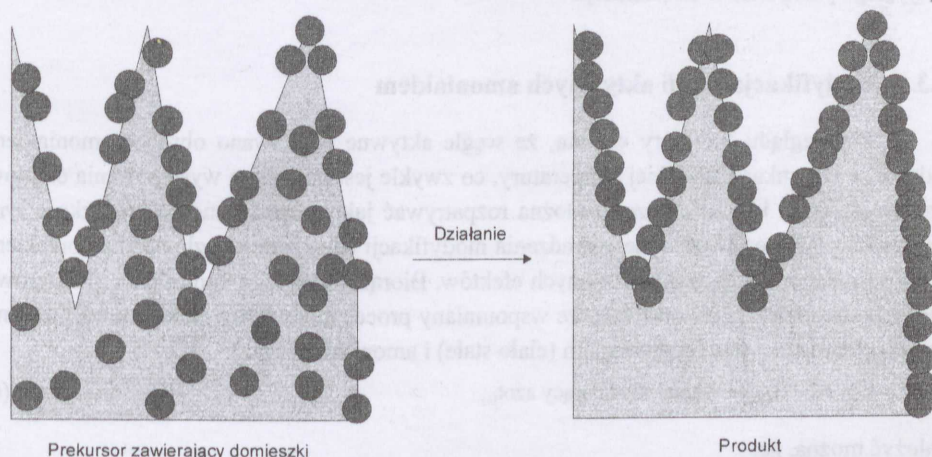
Na podstawie dokonanego przeglądu literatury można stwierdzić, że większość metod stosowanych do wprowadzania domieszek do materiałów węglowych ma wspólną cechę, którą jest wprowadzanie substancji obcych do struktury węgla po przetworzeniu prekursora węgla w produkt węglowy. Taki sposób postępowania wymusza wprowadzanie domieszek do materiału węglowego z otoczenia, w którym się znajduje, co schematycznie pokazano na rys. 19. Pewne aspekty odmiennego podejścia do problemu niesie ze sobą metoda zwęglania i aktywacji jednorodnej mieszaniny surowców opisana w podrozdziale 2.2.3. Wciąż jednak pozostają nierozwiązane problemy związane z bardzo ograniczoną ilością domieszki osadzonej na powierzchni materiału węglowego. Metoda wykorzystująca impregnację prekursora węgla

również ma słabe strony, szczególnie zaznaczone w przypadku konieczności stosowania długotrwałych procesów w podwyższonej temperaturze.



Rys. 19. Ilustracja typowej drogi wprowadzania domieszek do struktury węgla aktywnego

Z powodu wielu słabych stron metody impregnacji i jej pokrewnych oraz metod nanoszenia powłok rozważono możliwość opracowania metody nanoszenia domieszek na powierzchnię węgla w sposób niekonwencjonalny, zasadniczo różny od metod opisanych w części literaturowej. Na tym etapie badań za cel postawiono uzyskanie efektu osadzania domieszek na powierzchni materiału węglowego przez ich kontrolowane przemieszczenie w objętości modyfikowanego materiału, co schematycznie ilustruje rys. 20.



Rys. 20. Ilustracja koncepcji kontrolowanego przemieszczania domieszek w kierunku powierzchni materiału węglowego

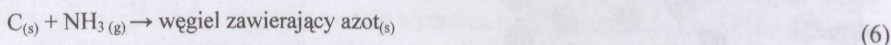
Takie podejście jest bardzo odmienne w stosunku do technik tradycyjnych, w których wykorzystuje się nanoszenie substancji obcych z otoczenia. Koncepcja takiej metody jest oparta częściowo na znanej technice blending, opisaney w podrozdziale 2.2.3. Jednakże w odróżnieniu od niej jako efekt końcowy założono uzyskanie produktu zawierającego domieszki zlokalizowane na powierzchni, a nie homogenicznie rozproszone w całej objętości. Przedstawiona koncepcja wydaje się być szczególnie użyteczna do preparatyki takich materiałów węglowych, które muszą zawierać duże ilości domieszek na powierzchni, a których proces produkcji wyklucza możliwość stosowania większych ilości substancji innych niż prekursor węgla, o czym wspomniano w podrozdziale 2.2.3 tej pracy. Z praktycznego punktu widzenia taka technologia może służyć m.in. do:

- tworzenia powłok ochronnych lub zwiększających zwilżalność metalami na materiałach węglowych o różnych kształtach (np. włóknach)
- tworzenia powłok dekoracyjnych na materiałach węglowych o różnych kształtach,
- preparowania katalizatorów opartych na aktywowanym włóknie węglowym,
- produkcji adsorbentów zawierających domieszki zwiększające adsorpcję lub selektywność (filtry chemiczne).

Podobnie jak opisano wcześniej (podrozdział 2.2.3), można oczekiwać, że materiały otrzymane według przedstawionej zmodyfikowanej metody blending, z racji potencjalnie silniejszego wiązania substancji wprowadzonej do struktury węgla, mogłyby być stosowane w fazie ciekłej. W celu realizacji założonego celu należy stworzyć odpowiednie warunki obróbki prekursora węgla zawierającego domieszki, które spowodowałyby przemieszczanie się domieszki w sposób przedstawiony na rys. 20. Jak szeroko opisano w rozdziale 7, efekt taki jest możliwy do uzyskania przez zastosowanie odpowiednio dobranych substratów (prekursor węgla, domieszka), reagentów pomocniczych oraz programu temperaturowego procesu. Brak doniesień literaturowych na ten temat wskazuje na oryginalność pomysłu przyjętego przez autora do realizacji.

3.3. Modyfikacja węgla aktywnych amoniakiem

Z przeglądu literatury wynika, że węgle aktywne poddawano obróbce amoniakiem jedynie w warunkach wysokiej temperatury, co zwykle jest powodem występowania efektów ubocznych (tab. 15), które często można rozpatrywać jako niepożądane. W związku z tym autor rozważył możliwość przeprowadzenia modyfikacji adsorbentu węglowego amoniakiem w sposób niepowodujący wymienionych efektów. Biorąc pod uwagę doniesienia literaturowe (patrz podrozdział 2.2.5) oraz fakt, że wspomniany proces modyfikacji polega w zasadzie na reakcji chemicznej pomiędzy węglem (ciało stałe) i amoniakiem (gaz):



założyć można, że:

- obniżenie intensywności procesów trawienia materiału węglowego można uzyskać przez obniżenie temperatury obróbki,

— zwiększenie ciśnienia procesu modyfikacji powinno skutkować zwiększoną wydajnością wprowadzenia azotu do struktury materiału węglowego.

Z racji braku doniesień literaturowych na temat obróbki węgla aktywnych amoniakiem w warunkach podwyższonego ciśnienia przedstawione założenia wydawały się być warte sprawdzenia. W tym celu preparowano modyfikowane adsorbenty w różnych warunkach temperatury i ciśnienia, a następnie przeprowadzono badania w celu weryfikacji założeń, scharakteryzowania uzyskanych materiałów i określenia ich aktywności jako adsorbentów wybranych zanieczyszczeń wody i powietrza. Procesy modyfikacji prowadzono zarówno w atmosferze suchego amoniaku, jak i w atmosferze amoniaku i pary wodnej otrzymywanych in situ.

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

4. Preparatyka materiałów

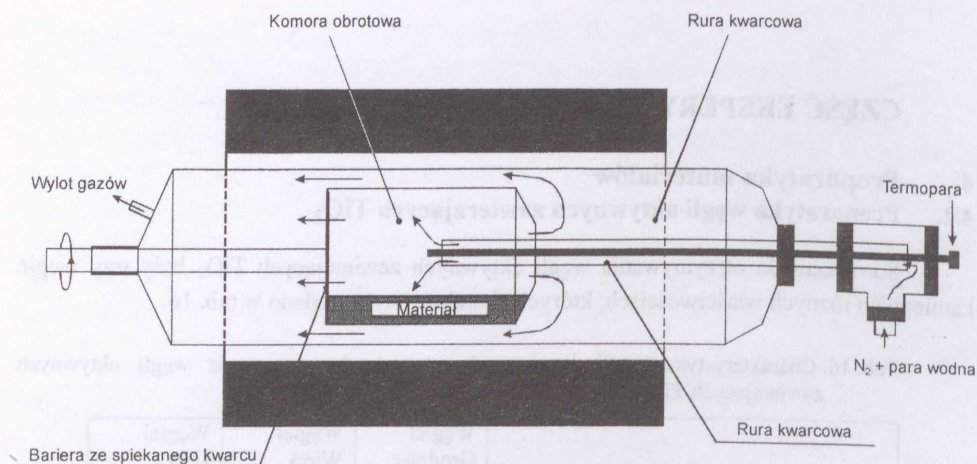
4.1. Preparatyka węgla aktywnych zawierających TiO_2

Surowcem do otrzymywania węgla aktywnych zawierających TiO_2 były trzy węgle kamienne o różnych właściwościach, których charakterystykę podano w tab. 16.

Tab. 16. Charakterystyka węgla kamiennych użytych do otrzymania węgla aktywnych zawierających TiO_2 [58]

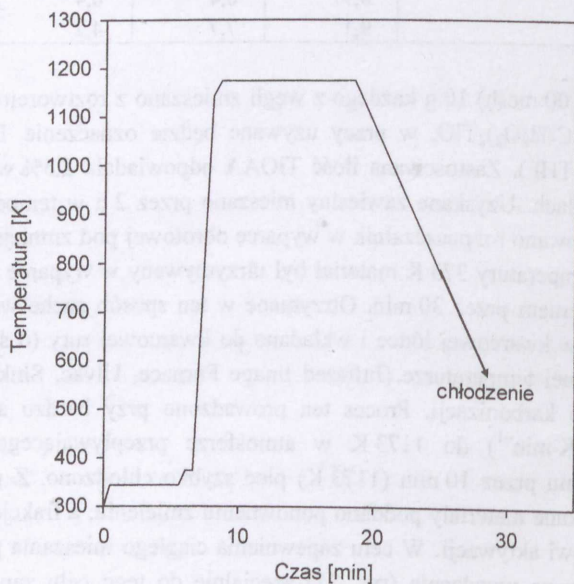
	Węgiel Grodziec	Węgiel Wirek	Węgiel Uhli
Analiza techniczna [% wag.]			
Węgiel związany	52,5	61,5	69,7
Zawartość frakcji lotnych	37,7	33,7	26,0
Zawartość wilgoci	3,2	1,9	1,3
Zawartość popiołu	6,6	2,9	3,0
Analiza elementarna [% wag.]			
Węgiel	83,1	85,2	89,2
Wodór	5,3	5,3	4,9
Azot	1,7	1,4	1,4
Siarka	0,9	0,4	0,4
Tlen	9,1	7,7	4,2

Po sproszkowaniu (< 100 mesh) 10 g każdego z węgla zmieszano z roztworem 1,37 g acetyloacetonianu tytanu ($(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{TiO}$, w pracy używane będzie oznaczenie TiOAA) w 500 cm^3 tetrahydrofuranu (THF). Zastosowana ilość TiOAA odpowiadała 2,5% wag. zawartości Ti w surowych węglach. Uzyskane zawiesiny mieszano przez 2 h w temperaturze pokojowej, po czym oddestylowano rozpuszczalnik w wyparce obrotowej pod zmniejszonym ciśnieniem. Po osiągnięciu temperatury 373 K materiał był utrzymywany w wyparce obrotowej pod zmniejszonym ciśnieniem przez 30 min. Otrzymane w ten sposób suche węgle po sproszkowaniu umieszczano w kwarcowej łódce i wkładano do kwarcowej rury (o średnicy 40 mm) pieca o programowanej temperaturze (Infrared Image Furnace, Ulvac, Sinku-Rico, E410, Japonia) i poddawano karbonizacji. Proces ten prowadzono przy bardzo szybkim wzroście temperatury ($400 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$) do 1173 K w atmosferze przepływającego azotu ($1,5 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$). Po ogrzewaniu przez 10 min (1173 K) piec szybko chłodzono. Z powodu częściowego spieczenia uzyskane materiały poddano ponownemu zmieleniu, a frakcję ziarna poniżej 100 mesh — procesowi aktywacji. W celu zapewnienia ciągłego mieszania podczas tego etapu używano obrotowego urządzenia (rys. 21) specjalnie do tego celu zaprojektowanego przez autora.



Rys. 21. Obrotowy zasobnik używany do karbonizacji i aktywacji [58]

Podobnie jak w przypadku karbonizacji, proces aktywacji prowadzono tak, aby zminimalizować czas przetrzymywania materiału aktywowanego w wysokiej temperaturze. Około 1,3 g karbonizatu umieszczano w kwarcowej obrotowej części urządzenia zlokalizowanej w centralnej części rury pieca i poddawano szybkiemu ogrzewaniu w przepływającej mieszaninie aktywującej według programu przedstawionego na rys. 22.



Rys. 22. Program temperaturowy stosowany podczas aktywacji [175]

Jako medium aktywacyjnego używano wytwarzanej w oddzielnym urządzeniu mieszaniny pary wodnej i azotu (RH 100%, $T = 343 \text{ K}$), dostarczanej do pieca w ilości $0,7 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Mieszaninę N_2 /para wodna wprowadzano w początkowej fazie procesu, w temperaturze 373 K , a właściwy proces aktywacji prowadzono w temperaturze 1173 K przez różny czas (tab. 17). Po zakończeniu ogrzewania układ chłodzono. Podczas tego etapu, przy temperaturze 573 K w miejsce mieszaniny aktywującej wprowadzano azot. Jako materiał odniesienia w podobny sposób preparowane były również próbki niezawierające Ti. Efektem stosowania różnych czasów aktywacji były różne ubytki masy karbonizatów (tab. 17).

Tab. 17. Ubytki masy karbonizatów podczas aktywacji w zależności od czasu prowadzenia procesu [58]

Węgiel	Czas aktywacji [min]	Ubytek masy [%]	
		węgiel bez wprowadzonego TiOAA	węgiel zawierający związek Ti
Grodziec	60	52,5	43,6
	90	66,2	63,5
	120	76,7	73,4
Wirek	80	38,2	49,1
	110	51,0	59,3
	140	56,4	69,8
Uhli	100	40,3	44,6
	130	50,4	53,6
	160	61,3	67,9

Dla celów porównawczych przygotowano także materiał otrzymany na drodze impregnacji gotowych węgla aktywnych niezawierających Ti. W tym celu próbki węgla aktywnego (1g) umieszczano w roztworze TiOAA (0,69 g) w THF (500 cm^3), a uzyskane zawiesiny mieszało przez 2 h w temperaturze pokojowej, po czym oddestylowano rozpuszczalnik w wyparce obrotowej pod zmniejszonym ciśnieniem. Po uzyskaniu temperatury 373 K mieszaninę utrzymymano w wyparce pod zmniejszonym ciśnieniem przez 30 min. Otrzymane w ten sposób suche impregnowane adsorbenty umieszczano w kwarcowej łódce i wkładano do kwarcowej rury (o średnicy 40 mm) pieca o programowanej temperaturze (Infrared Image Furnace, Ulvac, Sinku-Rico, E410, Japonia) i poddawano ogrzewaniu, stosując bardzo szybki wzrost temperatury ($400 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$) do 1173 K w atmosferze przepływającego azotu ($1,5 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$). Po ogrzewaniu przez 10 min (1173 K) system był szybko chłodzony.

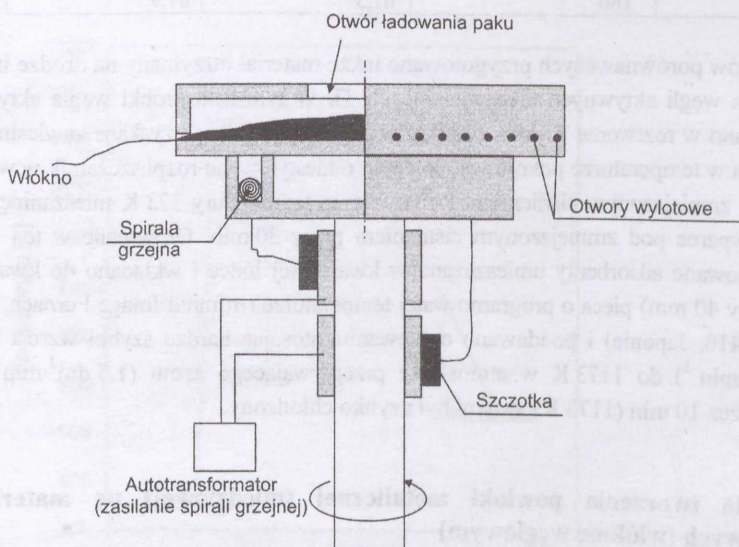
4.2. Metoda tworzenia powłoki metalicznej (miedziowej) na materiałach węglowych (włóknie węglowym)

Prekursorem węgla użytym do otrzymania włókna węglowego był pak izotropowy otrzymany od Nippon Carbon, Co. Ltd. (Japonia). Parametry tego materiału przedstawiono w tab. 18. CuBr_2 i rozpuszczalniki (chinolina i metanol) były klasy czystości „czysty”.

Tab. 18. Właściwości paku używanego do preparatyki włókien węglowych [70]

Temperatura mięknięcia	523 K
Lepkość w temperaturze 563 K	100 P
Frakcja nierozpuszczalna w chinolinie	< 1%
Frakcja nierozpuszczalna w ksylenie	62% wag

0,72 g CuBr_2 oraz 20 g izotropowego paku węglowego rozpuszczono odpowiednio w 100 cm^3 metanolu i 100 cm^3 chinoliny. Uzyskane roztwory połączono i mieszano przez 4 h. Mieszanie prowadzono w łaźni ultradźwiękowej, z użyciem mieszadła mechanicznego. Następnie z uzyskanej homogenicznej mieszaniny oddestylowano rozpuszczalniki pod zmniejszonym ciśnieniem do temperatury 463 K, stosując wyparkę obrotową. W celu usunięcia śladowych ilości rozpuszczalników utrudniających przedzenie włókna, uzyskany stały materiał sproszkowano w młynku i dodatkowo suszono w laboratoryjnej suszarce próżniowej w temperaturze 463 K ($8,0 \cdot 10^{-2} \sim 1,5 \cdot 10^{-1} \text{ Pa}$) przez 3 doby. Dla uniknięcia ewentualnego procesu stabilizacji (utleniania) paku przed rozpoczęciem suszenia powietrze w suszarce wymieniono na czysty azot. Po zakończeniu suszenia suszarkę napełniono azotem (do ciśnienia atmosferycznego), po czym podniesiono temperaturę do 533 K w celu stopienia paku. Po ostudzeniu uzyskaną masę rozdrobniono do kawałków o wymiarach do kilku milimetrów. Z rozdrobnionego paku zawierającego domieszki wyprzedzono włókna metodą odśrodkową, wykorzystując urządzenie przędzalnicze (rys. 23), specjalnie zaprojektowane przez autora pracy



Rys. 23. Schemat obrotowego urządzenia wykorzystanego do przedzenia włókna

W celu dalszej obróbki ok. 0,3 g uzyskanego surowego włókna umieszczono w poziomej ceramicznej rurze (o średnicy wewnętrznej 50 mm) pieca wyposażonego w programator temperaturowy. Na pierwszym etapie włókna poddawano procesowi stabilizacji przez po-

wolne ogrzewanie ($0,7 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$) do temperatury 603 K w atmosferze przepływającego powietrza. Po osiągnięciu tej temperatury w miejsce powietrza wprowadzano azot. Zmiana gazów była konieczna ze względu na kolejne procesy, podczas których atmosfera tlenu mogłaby powodować nadmierne utlenianie włókien lub niebezpieczeństwo wybuchu (reakcja z wodorem). Włókna przemywano azotem przez 15 min, przy czym podnoszono temperaturę ze stałą szybkością do 733 K. Po osiągnięciu tej temperatury przepływ azotu zatrzymano, a w jego miejsce do rury wprowadzono wodór. W atmosferze tego gazu włókna ogrzewano do temperatury 1043 K ($3,0 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$). Celem wprowadzenia wodoru do systemu było zredukowanie związków miedzi zawartych w obrabianym włóknie do metalu. Bardzo istotny jest fakt, że obróbka wodorem prowadzona była w zakresie temperatur, w którym CuBr_2 (T_f 771 K) powinien pozostawać w stanie stopionym, a tworząca się metaliczna miedź (T_f 1357,6 K) w stanie stałym. Po uzyskaniu temperatury 1043 K piec schłodzono do temperatury otoczenia w ciągu ok. 90 min, a wodór usunięto z rury reakcyjnej przez przepuszczenie przez nią azotu. Przepływy wszystkich gazów podczas opisanej wyżej procedury utrzymywano na poziomie $0,5 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

Z powodu małej zawartości i/lub niskiego stopnia krystaliczności związków miedzi trudno było uzyskać wyraźne refleksy w dyfraktogramach próbek włókien po różnych etapach procesu preparowania. Dlatego autor sporządził sproszkowaną pomocniczą próbkę paku zawierającą większą ilość soli miedzi. W tym przypadku do sporządzenia materiału użyto 4 g CuBr_2 i 16 g paku rozpuszczonych odpowiednio w 600 cm^3 metanolu i 100 cm^3 chinoliny. Pozostałe warunki przygotowania tej mieszaniny były jak w przypadku opisanym dla preparatyki włókien. Niestety, zbyt duża ilość CuBr_2 w uzyskanej mieszaninie nie pozwoliła na wyprzedzenie włókien. Jednakże możliwe było uzyskanie dobrej jakości dyfraktogramów uzyskanego materiału.

4.3. Modyfikacja węgla aktywnych amoniakiem

Do preparatyki węgla aktywnych modyfikowanych amoniakiem używano węgla aktywnych CWZ11, CWZ30, i CWZ35, otrzymanych od firmy „Gryfskand”, Sp. z o.o. (Polska). Modyfikację prowadzono według dwóch procedur, stosując różne reagenty oraz warunki (ciśnienia i temperatury) obróbki. Z racji faktu, że do badań używano węgla aktywnych wyprodukowanych przez wytwórcę w różnych partiach, w niektórych przypadkach ich parametry różniły się. Z tego powodu niektóre dane i wyniki przedstawione w pracy mogą się różnić w różnych rozdziałach pracy. Pomimo tej niedogodności nie powodowało to trudności podczas realizacji badań.

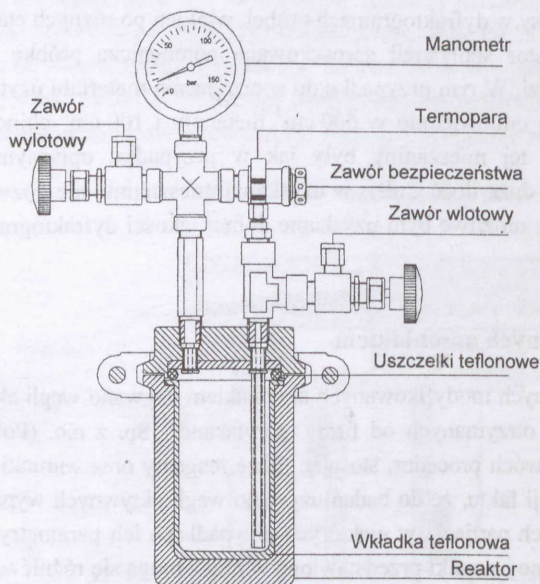
4.3.1. Obróbka pod ciśnieniem atmosferycznym

Naważkę węgla aktywnego (ok. 100 mg) umieszczano w grafitowej łódce, którą następnie wkładano do kwarcowej rury (o średnicy 40 mm) pieca programowalnego (R40/250/12-C40 (Nabertherm, Niemcy). Na początkowym etapie przez rurę przepuszczano argon ($50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) (Messer, Austria, klasa czystości 5,0) przy wzrastającej temperaturze

($7,5 \text{ K min}^{-1}$). W momencie gdy temperatura osiągnęła wartość zadaną (w przedziale 473 K — 1273 K), odcinano dopływ argonu, a w jego miejsce wprowadzano amoniak ($50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) (Messer, Austria, klasa czystości 3,8). W każdym przypadku końcowe temperatury utrzymywano przez 2 h. Po tym czasie piec chłodzono do temperatury otoczenia, co zajmowało 3—5 h w zależności od zadanej temperatury modyfikacji. Podczas tego etapu, przy temperaturze 373 K przepływ amoniaku zatrzymywano, a w jego miejsce ponownie wprowadzano argon ($50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$). W atmosferze tego gazu temperatura obróbki osiągała temperaturę otoczenia. W celu zgromadzenia ilości materiału wystarczającej do dalszych badań próbki węgla aktywnych poddawano opisaney procedurze w kilku partiach, które uśredniano, starannie mieszając.

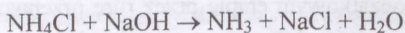
4.3.2. Obróbka w warunkach podwyższonego ciśnienia

Modyfikację węgla aktywnych pod zwiększonym ciśnieniem przeprowadzano w reaktorze ciśnieniowym HR100 (Berghof, Niemcy) (rys. 24).



Rys. 24. Reaktor ciśnieniowy HR 100, Berghof

1 g węgla aktywnego mieszano z NH_4Cl (12,6 g) i sproszkowanym NaOH (16,8 g) (reagenty te dodano w stosunku stechiometrycznym, 1:1). Temperaturę reaktora ustawiano na 473 K , a ogrzewanie prowadzone było przez 2 h. Gazowy amoniak uzyskiwano in situ według równania reakcji:



(7)

Ciśnienie w reaktorze kontrolowano, usuwając ewentualny nadmiar gazu przez zawór wylotowy, i utrzymywano na poziomie 3,6 lub 7,6 MPa. Po zakończeniu procesu całość chłodzono do temperatury otoczenia i wypuszczano gazową zawartość reaktora. Mieszaninę uzyskaną w opisany sposób starannie przemycano wodą destylowaną i ostatecznie suszono w temperaturze 378 K przez 4 h.

5. Metodyka pomiarów i aparatura użyta w badaniach

1. Składy fazowe badanych materiałów (analiza XRD). Dyfraktogramy włókien węglowych zawierających miedź uzyskano z użyciem aparatu RAD-C (Rigaku, Japonia) wyposażonego w lampę miedziową (Cu-K α , filtr Ni). W przypadku pomiarów XRD węgla zawierających TiO₂ używano sprzętu RU-300 (Rigaku, Japonia) (Cu-K α , filtr Ni).

2. Mikroanaliza rentgenowska miedzi w preparowanych materiałach węglowych. Mapy obrazujące rozkład miedzi we włóknach węglowych uzyskano metodą mikroanalizy rentgenowskiej EPMA (*Electron Probe Microanalysis*, mikroanalizator Electron Probe X-ray Microanalyser EPMA-1400, Shimadzu, Japonia). Napięcie przyspieszające wynosiło 15 kV, natężenie prądu próbkowania 30 mA, a średnica wiązki elektronów 1 μ m.

3. Analiza XPS miedzi i grup funkcyjnych zawierających azot. Pomiar widm metodą spektroskopii fotoelektronowej XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) przeprowadzono z użyciem aparatu Perkin-Elmer PHI ESCA-5600 (USA), ze źródłem wzbudzenia promieniowaniem X Mg-K α , pod ciśnieniem rzędu $2 \cdot 10^{-10}$ Tr.

4. Instrumentalna analiza ilościowa. Analizy składu węgla kamiennych użytych w badaniach przeprowadzono aparatem Leco CHN-1000 (analiza zawartości C, N i H) oraz Leco S-132 (analiza S). Analizę ilościową Ti wykonano za pomocą spektroskopu fluorescencji rentgenowskiej Geigerflex IKF (Rigaku, Japonia). Przybliżone wartości wilgotności, zawartości popiołu i związków lotnych oznaczano odpowiednio według polskich norm: PN-80/G-04511, PN-80/G-04512 oraz PN-81/G-04516.

5. Mikroskopia transmisyjna (TEM). Obserwacje TEM ditlenku tytanu wprowadzonego do węgla aktywnych prowadzono z użyciem mikroskopu transmisyjnego CM30 Philips (100 kV). Próbkę do obserwacji osadzano na siatce miedziowej.

6. Elektronowa mikroskopia skaningowa (SEM). Fotografie SEM włókien węglowych pokrytych powłoką miedziową wykonano z użyciem mikroskopu skaningowego JSM-6100 (Jeol, Japonia), przy napięciu przyspieszającym 20 kV.

7. Izotermy adsorpcji/desorpcji azotu, powierzchnia właściwa. Do pomiarów adsorpcji/desorpcji azotu (77 K) na węglach zawierających TiO₂ użyto aparatu BELSORP 28SA (Bel, Japonia). W przypadku węgla modyfikowanego amoniakiem używano sprzętu Micromeritics ASAP 2000 (USA). Uzyskane izotermy posłużyły do obliczenia powierzchni właściwej metodami Brunauera, Emmetta i Tellera (BET) oraz Dollimore'a i Heala (DH).

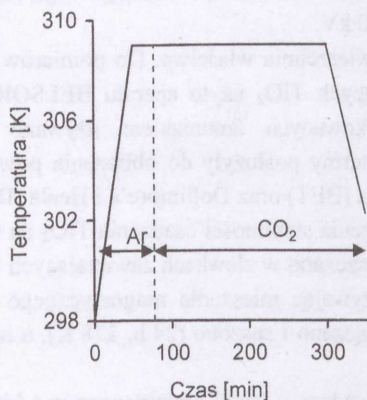
8. Test wymywania TiO₂. W celu stwierdzenia stabilności osadzenia TiO₂ na węglach aktywnych naważki 0,1 g węgla aktywnego umieszczano w zlewkach zawierających 500 cm³ wody destylowanej i poddawano mieszanii, używając mieszałki magnetycznej (293 K, 300 obr. $\cdot$ min⁻¹). Po określonym czasie węgle odsączano i suszono (24 h, 378 K), a następnie oznaczano w nich zawartość Ti.

9. Pomiary stężeń fenolu. Próbkę 50 mg każdego z węgla umieszczano w oddzielnych kolbach Erlenmeyera (100 cm³), po czym dodawano 50 cm³ roztworu fenolu o stężeniu początkowym (c₀) 150 mg $\cdot$ dm⁻³, 200 mg $\cdot$ dm⁻³ lub 300 mg $\cdot$ dm⁻³. Szczelnie zamknięte kolby ter-

mostatowano w łaźni wodnej (wytrząsarka termostatowana, 298 K) przez 3 h, a następnie zawartość kolb filtrowano w celu oddzielenia węgla aktywnego. Stężenie fenolu w uzyskanych filtratach mierzono spektrofotometrycznie (metoda krzywej wzorcowej), z wykorzystaniem spektrofotometru UV-VIS (V-530, Jasco, Japonia). Analityczną długość fali ($\lambda_{\max}=270$ nm) wyznaczono na podstawie zmierzonego widma jednego z roztworów wzorcowych.

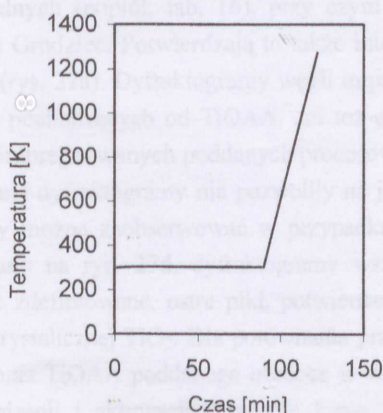
10. Spektroskopia FTIR. Pomiary jakościowe grup funkcyjnych w węglach aktywnych przeprowadzano metodą spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (aparat Jasco FT/IR 430, Japonia) z rozdzielczością 4 cm^{-1} . Użyto pastylek KBr (Merck, Niemcy) zmieszanego z badanym materiałem (ok. 0,2% wag.), uzyskiwanych przez jednoczesne prasowanie (30 MPa) i odpompowywanie (pompa próżniowa) powietrza. Jako próbek odniesienia używano pastylek z czystego KBr. Podczas rejestracji widm FTIR stosowano technikę transmisyjną (aparat Jasco FT/IR 430, Japonia) i odbiciową (DRS) z użyciem przystawki DRS (Harrick, USA). Uzyskane widma poddano obróbce metodami numerycznymi, obejmującymi: redukcję szumów, usunięcie charakterystycznych pasm (CO_2 w zakresie $2200\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$) oraz korekcję linii bazowej.

11. Pomiary adsorpcji CO_2 . Pomiary adsorpcji i CO_2 na węglach aktywnych prowadzono z zastosowaniem stałotemperaturowej analizy termogravimetrycznej, a do pomiarów wykorzystano aparat STA 449 C TGA (Netzsch, Niemcy). Podczas analiz CO_2 przepływał przez system TG ze stałą prędkością przepływu ($25\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$), w stałej temperaturze (309,15 K) i pod stałym ciśnieniem (1025 hPa). Przed wprowadzeniem CO_2 układ z umieszczoną próbką przepłukiwano gazem inertnym (Ar, $25\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$, 1025 hPa) w temperaturze adsorpcji CO_2 do uzyskania stałej masy (80 min). Program temperaturowy zastosowany do pomiarów adsorpcji CO_2 przedstawiono na rys. 25. Podczas badań adsorpcji używano gazów o stopniach czystości 5,0 (Ar) i 4,5 (CO_2) (obydwa wyprodukowane przez Messer, Austria). Ilości CO_2 zaadsorbowanego na poszczególnych węglach aktywnych wyznaczono na podstawie przyrostu masy próbki po 300 min prowadzenia adsorpcji.



Rys. 25. Program temperaturowy stosowany podczas pomiarów adsorpcji CO_2 na badanych węglach aktywnych [137]

12. Analiza termograwimetryczna połączona ze spektroskopią FTIR (TG-FTIR). Węgle aktywne modyfikowane amoniakiem poddano termoprogramowalnej desorpcji (TPD), wykorzystując układ połączony TG (STA 449C TGA, Netzsch, Niemcy)-FTIR (Vector 22, Bruker, Niemcy). Próbkę węgla aktywnego (ok. 25 mg) ogrzewano do temperatury 1273 K ($30 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$) w atmosferze argonu ($25 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) pod stałym ciśnieniem (1025 hPa) (rys. 26). Przed właściwym etapem ogrzewania komorę TG przepłukiwano argonem (303 K, 1025 hPa, $25 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) do uzyskania stałego wskazania masy (ok. 80 min). Gazy odlotowe z komory TG transportowano ogrzewaną (473 K) rurą transmisyjną do komory pomiarowej (kuweta gazowa) spektroskopu FTIR, za pomocą którego uzyskiwano widma w kilkunastosekundowych odstępach czasu.



Rys. 26. Program temperaturowy stosowany podczas TPD z węgla aktywnego modyfikowanego amoniakiem

13. Analiza stężeń SO_2 i NO_2 w powietrzu. Do badań zdolności adsorpcyjnej węgla aktywnego w kierunku usuwania SO_2 i NO_2 używano powietrza syntetycznego (mieszanina $79\% \text{ N}_2 + 21\% \text{ O}_2$) zawierającego SO_2 (20 ppm) lub NO_2 (30,4 ppm). Do szklanego pojemnika o pojemności 3 dm^3 wprowadzano powietrze zanieczyszczone odpowiednim gazem i termostatowano (293 K, 313 K, 333 K). Po uzyskaniu stałej temperatury do układu wprowadzano badany adsorbent (20 mg) i mierzono stężenie SO_2 lub NO_2 metodą kolorymetryczną z użyciem rurek wskaźnikowych (RAE Systems, USA). Po każdorazowym pobraniu próbki powietrza do analizy jego zawartość w układzie uzupełniano czystym powietrzem syntetycznym do ciśnienia atmosferycznego (w celu uniknięcia nadmiernego obniżenia ciśnienia w układzie).

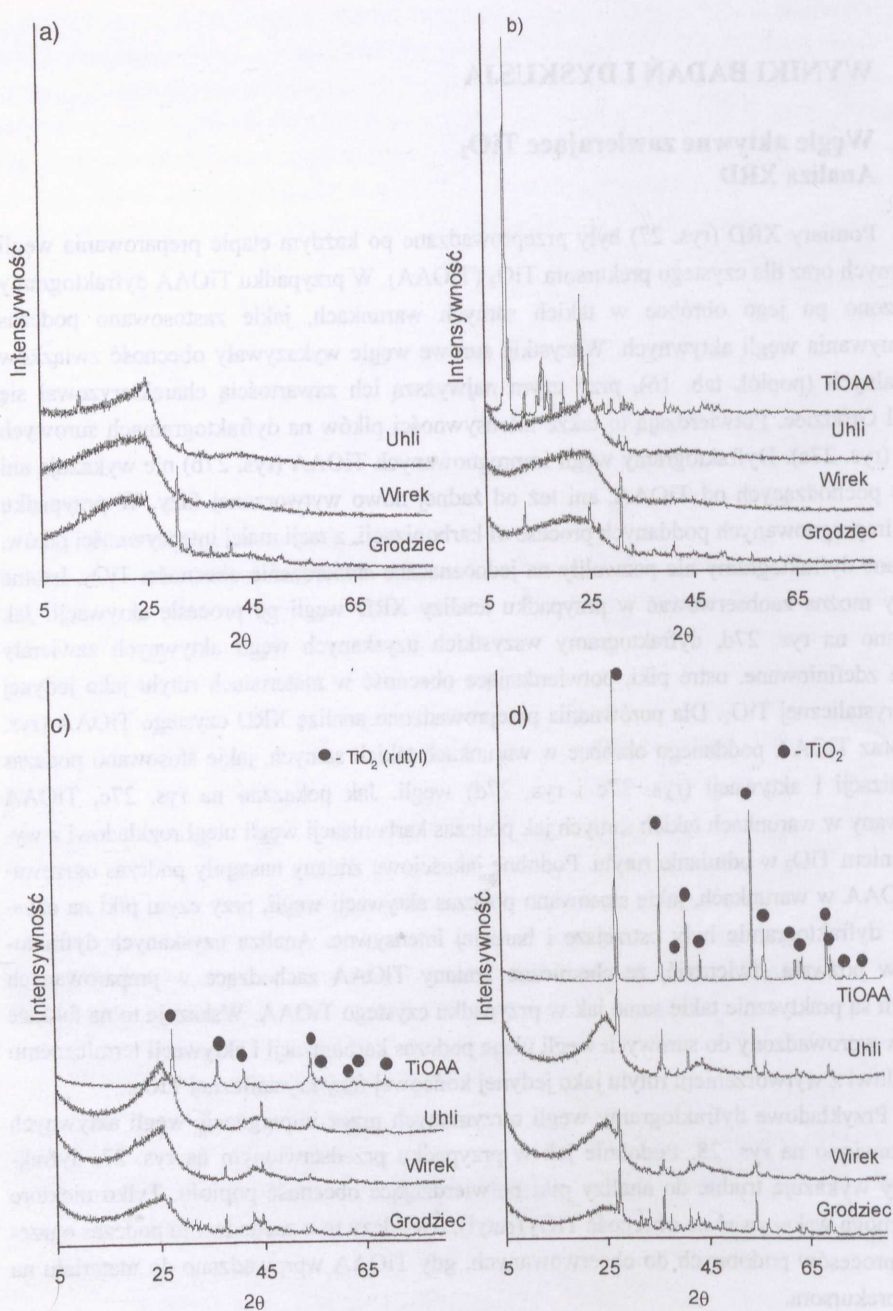
WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

6. Węgłe aktywne zawierające TiO_2

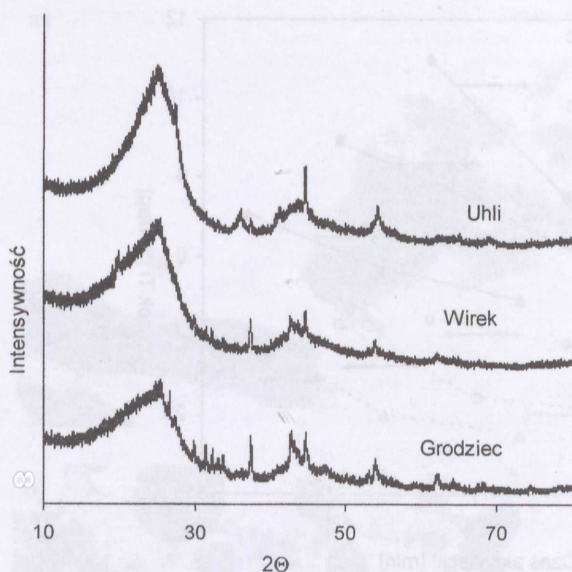
6.1. Analiza XRD

Pomiary XRD (rys. 27) były przeprowadzane po każdym etapie preparowania węgla aktywnych oraz dla czystego prekursora TiO_2 (TiOAA). W przypadku TiOAA dyfraktogramy zmierzono po jego obróbce w takich samych warunkach, jakie zastosowano podczas otrzymywania węgla aktywnych. Wszystkie surowe węgle wykazywały obecność związków mineralnych (popiół, tab. 16), przy czym najwyższą ich zawartością charakteryzował się węgiel Grodziec. Potwierdzają to także intensywności pików na dyfraktogramach surowych węgla (rys. 27a). Dyfraktogramy węgla impregnowanych TiOAA (rys. 27b) nie wykazują ani pików pochodzących od TiOAA , ani też od żadnej nowo wytworzonej fazy. W przypadku węgla impregnowanych poddanych procesowi karbonizacji, z racji małej intensywności pików, uzyskane dyfraktogramy nie pozwoliły na jednoznaczne stwierdzenie obecności TiO_2 . Istotne zmiany można zaobserwować w przypadku analizy XRD węgla po procesie aktywacji. Jak pokazano na rys. 27d, dyfraktogramy wszystkich uzyskanych węgla aktywnych zawierały dobrze zdefiniowane, ostre piki, potwierdzające obecność w materiałach rutylu jako jedynej fazy krystalicznej TiO_2 . Dla porównania przeprowadzono analizę XRD czystego TiOAA (rys. 27b) oraz TiOAA poddanego obróbce w warunkach takich samych, jakie stosowano podczas karbonizacji i aktywacji (rys. 27c i rys. 27d) węgla. Jak pokazano na rys. 27c, TiOAA ogrzewany w warunkach takich samych jak podczas karbonizacji węgla uległ rozkładowi z wytworzeniem TiO_2 w odmianie rutylu. Podobne jakościowe zmiany nastąpiły podczas ogrzewania TiOAA w warunkach, jakie stosowano podczas aktywacji węgla, przy czym piki na uzyskanym dyfraktogramie były ostrzejsze i bardziej intensywne. Analiza uzyskanych dyfraktogramów pozwala stwierdzić, że chemiczne zmiany TiOAA zachodzące w preparowanych węglach są praktycznie takie same jak w przypadku czystego TiOAA . Wskazuje to na fakt, że TiOAA wprowadzony do surowych węgla ulega podczas karbonizacji i aktywacji termicznemu rozkładowi z wytworzeniem rutylu jako jedynej końcowej fazy krystalicznej TiO_2 .

Przykładowe dyfraktogramy węgla otrzymanych przez impregnację węgla aktywnych przedstawiono na rys. 28. Podobnie jak w przypadku przedstawionym na rys. 27, dyfraktogramy wykazują trudne do analizy piki potwierdzające obecność popiołu. Tylko niektóre z nich mogą wskazywać na obecność TiO_2 (rutyl). Świadczy to o zachodzeniu podczas ogrzewania procesów podobnych do obserwowanych, gdy TiOAA wprowadzano do materiału na etapie prekursora.



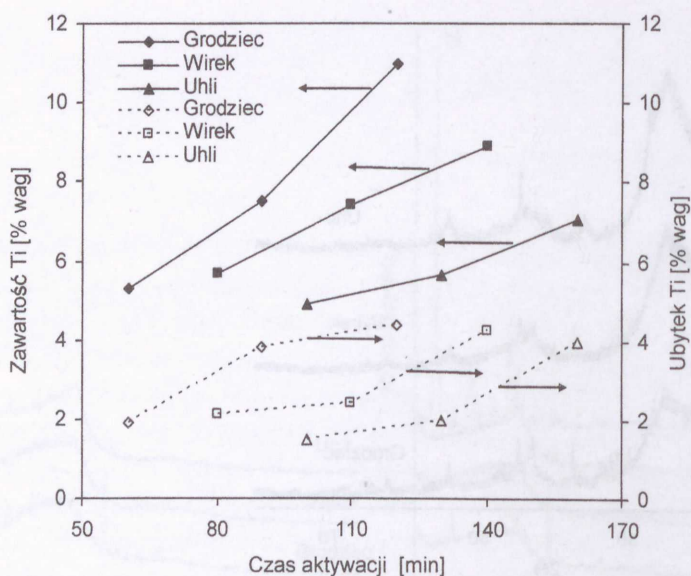
Rys. 27. Dyfraktogramy węgla i TiOAA przed obróbką i po: a) surowe węgle; b) czysty TiOAA i węgle po impregnacji; c) TiOAA i węgle po karbonizacji w temperaturze 1173 K przez 10 min; d) TiOAA i węgle po aktywacji w 1173 K przez 20 min [58]



Rys. 28. Dyfraktogramy węgla aktywnych po impregnacji roztworem TiOAA i ogrzewaniu w atmosferze azotu (1173 K, 10 min)

6.2. Zawartość tytanu

Zawartość tytanu oznaczona metodą fluorescencji rentgenowskiej (patrz podrozdział 5.4) w preparowanych węglach zawierała się w zakresie ok. 5% wag.—ok. 11% wag. (rys. 29). W odniesieniu do zawartości teoretycznych (obliczonych z całkowitego ubytku masy próbki podczas karbonizacji i aktywacji) zmierzone zawartości były o kilka procent wagowych niższe (przerywana linia na rys. 29). Obliczone różnice w zawartości tytanu w węglach wykazywały tendencję wzrostową wraz z wydłużającym się czasem aktywacji. Wyraźnie widać, że zawartość tytanu w badanych węglach aktywnych pozostaje w ścisłym związku ze składem chemicznym surowca i wydajnością procesu otrzymywania węgla aktywnych. Tak więc węgle zawierające więcej związków lotnych i poddawane aktywacji przez dłuższy czas wykazały wyższą zawartość tytanu, co było wynikiem większego ubytku węgla. Uzyskane mniejsze praktyczne zawartości tytanu niż teoretyczne można m.in. tłumaczyć stratami samego TiO_2 podczas otrzymywania węgla aktywnych. Podobnie ubytki zaobserwowano podczas otrzymywania adsorbentu metodą impregnacji węgla aktywnego (tab. 19). Należy jednak zwrócić uwagę, że w tym przypadku zaobserwowane straty Ti były znacznie większe.



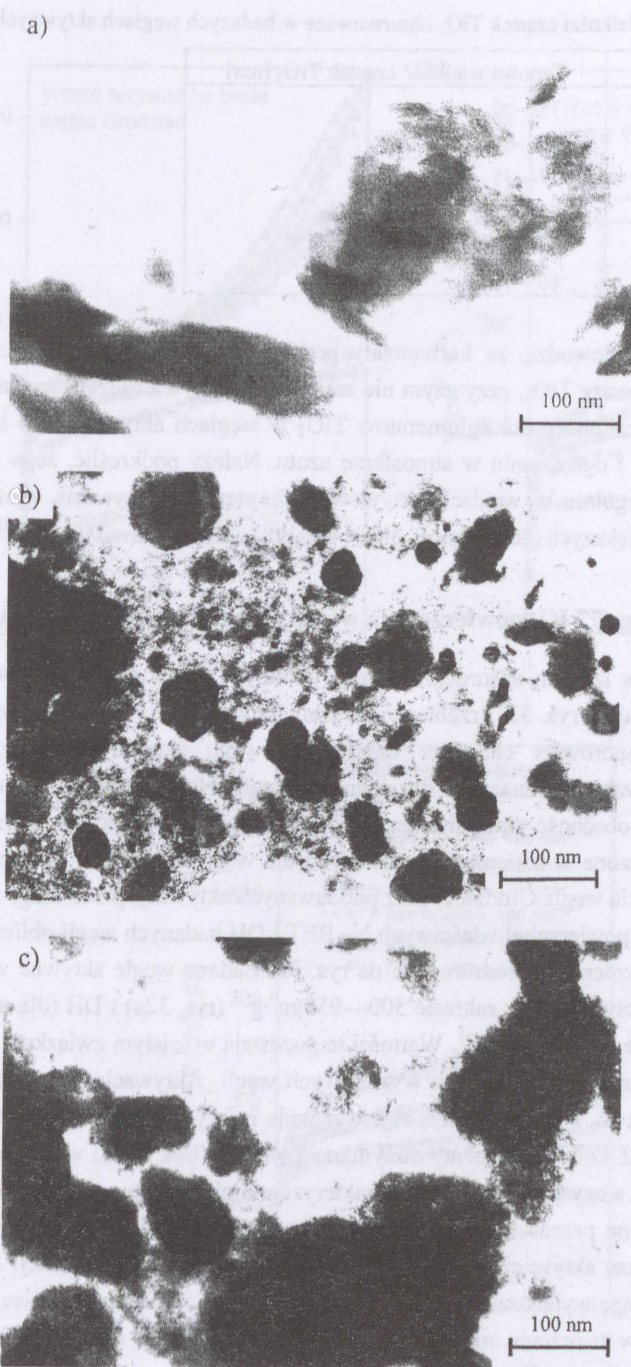
Rys. 29. Zawartości i ubytki tytanu w preparowanych węglach w zależności od czasu aktywacji [58]

Tab. 19. Obliczone teoretyczne zawartości Ti w węglach aktywnych impregnowanych i wartości zmierzone [58]

Materiał	Zawartość Ti [% wag.]		Ubytek względny [%]
	obliczona	zmierzona	
Grodziec, czas aktywacji 60 min	12,5	9,4	24,8
Wirek, czas aktywacji 110 min	12,5	10,1	19,2
Uhli, czas aktywacji 160 min	12,5	9,7	22,4

6.3. Obserwacje TEM

Na rysunku 30 przedstawiono obrazy TEM węgla Wirek zawierającego TiO_2 , poddanego karbonizacji oraz aktywacji w ciągu różnych czasów. Podczas gdy nie stwierdzono obecności zauważalnych aglomeratów TiO_2 w karbonizacji (rys. 30a), łatwo zauważyć ich tworzenie się w trakcie prowadzenia procesu aktywacji. Należy przy tym podkreślić wyraźną tendencję wzrostową wielkości cząstek wraz z czasem aktywacji (rys. 30b i rys. 30c). W przypadku pozostałych materiałów otrzymanych z węgli Grodziec i Uhli obserwowano podobne efekty. Więcej danych dotyczących wielkości cząstek TiO_2 w zależności od czasu aktywacji i rodzaju węgla zawiera tab. 20.



Rys. 30. Fotografie TEM węgla Wirek zawierającego tytan: a) po karbonizacji w temperaturze 1173 K; b) po aktywacji (1173 K) przez 80 min; c) po aktywacji (1173 K) przez 140 min [58]

Tab. 20. Typowe wielkości cząstek TiO_2 obserwowane w badanych węglach aktywnych [58]

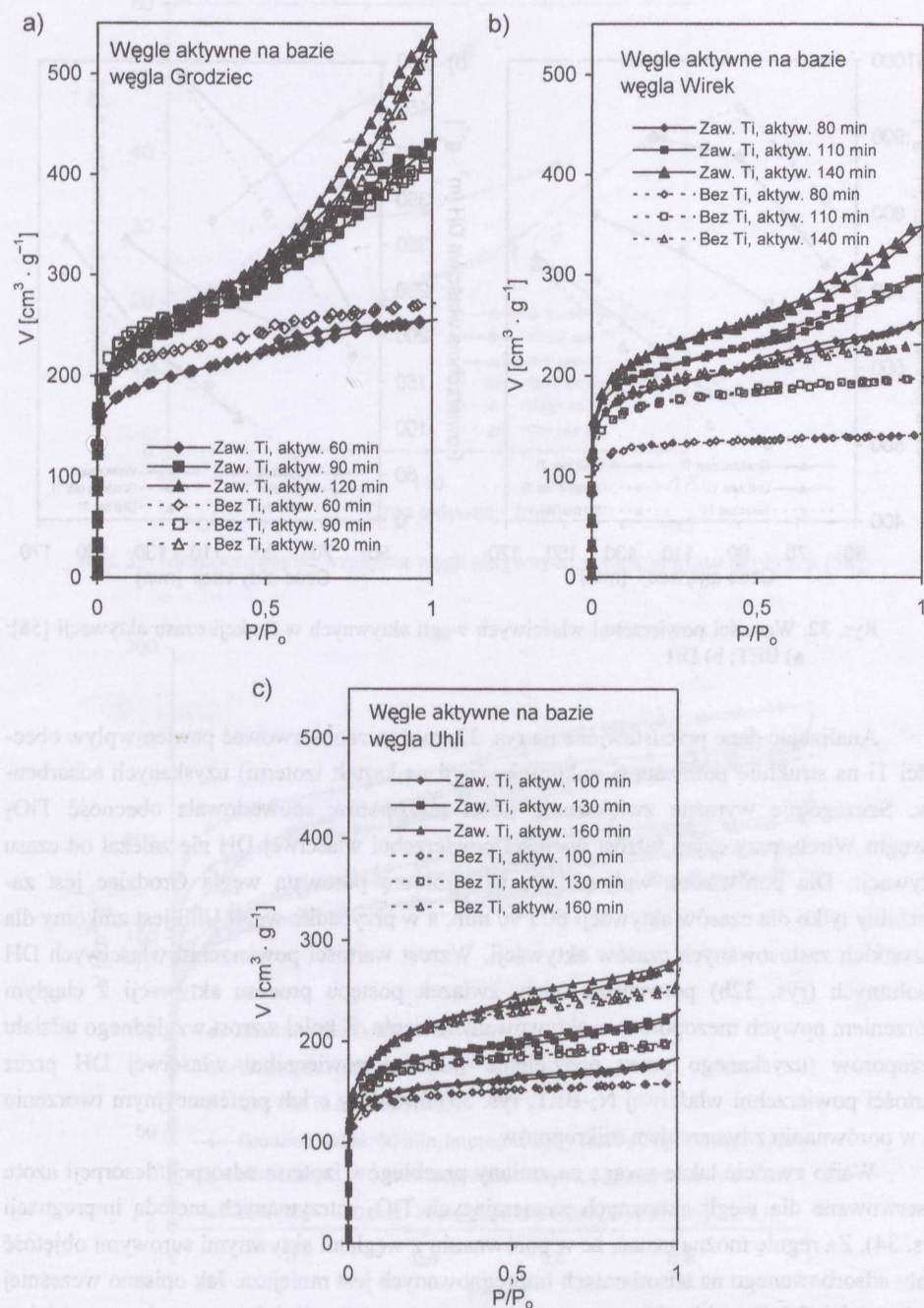
Węgiel	Typowa wielkość cząstek TiO_2 [nm]
GTi60	15—30
GTi120	40—60
WTi80	17—35
WTi140	75—90
UTi100	25—40
UTi160	80—100

Obserwacje TEM dowodzą, że karbonizaty poddane aktywacji przez dłuższy czas zawierają większe aglomeraty TiO_2 , przy czym nie zauważono wpływu rodzaju węgla na ten parametr. Nie stwierdzono obecności aglomeratów TiO_2 w węglach aktywnych po impregnacji roztworem TiOAA i ogrzewaniu w atmosferze azotu. Należy podkreślić, że w niektórych przypadkach, szczególnie w węglach aktywowanych przez dłuższy czas, można zaobserwować obecność większych (średnica ok. 300—400 nm) aglomeratów TiO_2 (rys. 30c).

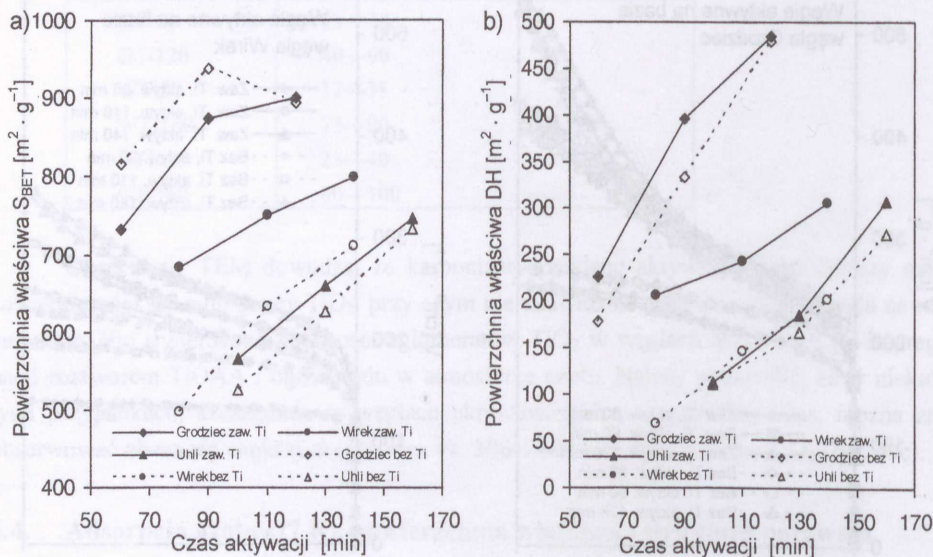
6.4. Adsorpcja azotu (77 K), powierzchnia właściwa i struktura porowata

Wyniki pomiarów izoterm adsorpcji/desorpcji azotu (77 K) na uzyskanych węglach aktywnych przedstawiono na rys. 31. Przebiegi przedstawionych izoterm adsorpcji wskazują na przeważający mikroporowaty charakter uzyskanych węgli aktywnych, a ilość zaadsorbowanego azotu waha się znacznie dla różnych węgli. Należy dodać, że izotermy charakteryzuje również obecność pętli histerezy potwierdzającej obecność mezoporów, co jest najwyraźniej zaznaczone w izotermach uzyskanych dla węgli aktywnych zawierających tytan (szczególnie na bazie węgla Grodziec) oraz poddawanych aktywacji przez długi czas.

Zmiany wartości powierzchni właściwych N_2 -BET i DH badanych węgli obliczono na podstawie uzyskanych izoterm i przedstawiono na rys. 32. Badane węgle aktywne wykazywały powierzchnię właściwą BET w zakresie 500—950 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (rys. 32a) i DH (dla mezoporów, rys. 32b) w zakresie 50—500 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Wartości te pozostają w ścisłym związku z czasem aktywacji (tendencja wzrostowa) i składem wyjściowych węgli. Aktywacja węgla Grodziec zachodzi stosunkowo łatwo, a produkt aktywacji wykazuje najwyższe wartości powierzchni właściwych BET i DH. Z kolei karbonizaty otrzymane z węgli Wirek i Uhli wymagają dłuższych czasów aktywacji, a uzyskane produkty charakteryzuje mniejsza zawartość mikro- i mezoporów. Analizując dane przedstawione w tab. 16, można wnioskować, że więcej mezoporów tworzy się podczas aktywacji węgli zawierających większą ilość substancji lotnych. Ponadto, biorąc pod uwagę wyjątkowo wysoką zawartość popiołu w węglu Grodziec, można uznać, że istotną rolę w tworzeniu mezoporów odgrywa katalityczne działanie związków nieorganicznych w procesie gazyfikacji węgla.



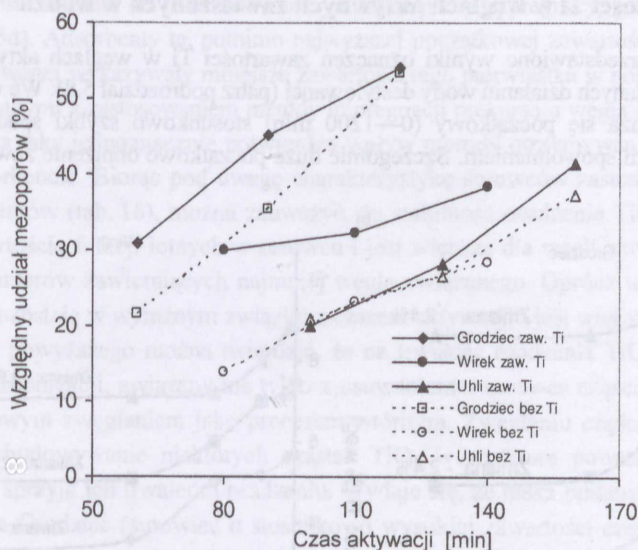
Rys. 31. Izotermi adsorpcji/desorpcji azotu (77 K) na badanych węglach aktywnych aktywowanych przez różny czas: a) Grodziec; b) Wirek; c) Uhli [58]



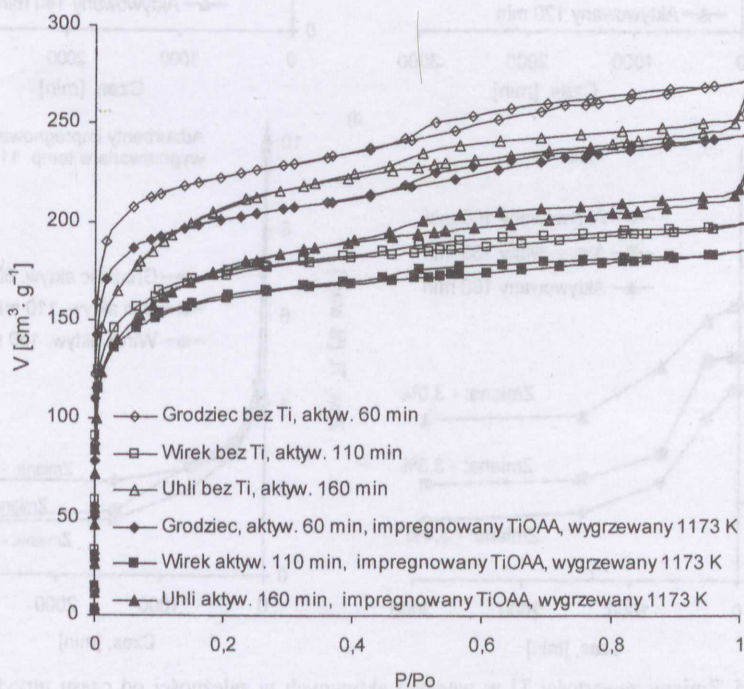
Rys. 32. Wartości powierzchni właściwych węgli aktywnych w funkcji czasu aktywacji [58]: a) BET; b) DH

Analizując dane przedstawione na rys. 32, można zaobserwować pewien wpływ obecności Ti na strukturę porowatą (i w konsekwencji na kształt izoterm) uzyskanych adsorbentów. Szczególnie wyraźne zwiększenie ilości mezoporów spowodowała obecność TiO_2 w węglu Wreki, przy czym wzrost wartości powierzchni właściwej DH nie zależał od czasu aktywacji. Dla porównania wpływ TiO_2 na strukturę porowatą węgla Grodziec jest zauważalny tylko dla czasów aktywacji 60 i 90 min, a w przypadku węgla Uhli jest znikomy dla wszystkich zastosowanych czasów aktywacji. Wzrost wartości powierzchni właściwych DH absolutnych (rys. 32b) potwierdza ścisły związek postępu procesu aktywacji z ciągłym tworzeniem nowych mezoporów w aktywowanym węglu. Z kolei wzrost względnego udziału mezoporów (uzyskanego przez podzielenie wartości powierzchni właściwej DH przez wartości powierzchni właściwej N_2 -BET, rys. 33) świadczy o ich preferencyjnym tworzeniu się w porównaniu z tworzeniem mikroporów.

Warto zwrócić także uwagę na zmiany przebiegów izoterm adsorpcji/desorpcji azotu obserwowane dla węgli aktywnych zawierających TiO_2 , otrzymanych metodą impregnacji (rys. 34). Za regułę można uznać, że w porównaniu z węglami aktywnymi surowymi objętość azotu adsorbowanego na adsorbentach impregnowanych jest mniejsza. Jak opisano wcześniej (podrozdział 2.2.1), taki efekt często towarzyszy impregnacji i jest powodowany blokowaniem wejść porów węgla aktywnego przez krystality impregnatów.

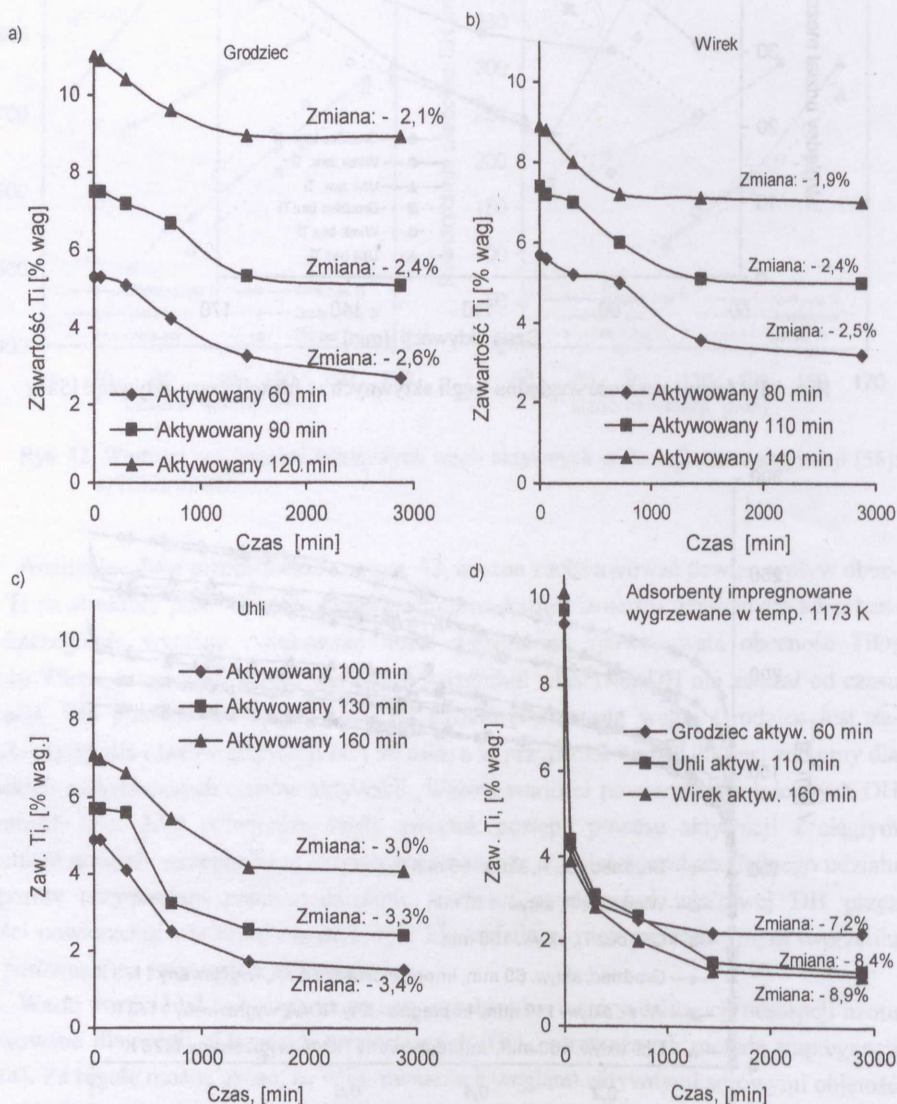


Rys. 33. Mezoporowatość względna węgla aktywnych w funkcji czasu aktywacji [58]

Rys. 34. Przykładowe przebiegi izoterm adsorpcji/desorpcji azotu (77 K) na węglach aktywnych niezawierających TiO_2 oraz poddanych impregnacji TiOAA i wygrzewaniu w atmosferze azotu (1173 K)

6.5. Zmiany zawartości Ti w węglach aktywnych zawieszonych w wodzie

Na rysunku 35 przedstawiono wyniki oznaczeń zawartości Ti w węglach aktywnych zawierających TiO_2 , poddanych działaniu wody destylowanej (patrz podrozdział 5.8). We wszystkich przypadkach zauważa się początkowy (0–1200 min) stosunkowo szybki spadek zawartości Ti z późniejszym spowolnieniem. Szczególnie duże początkowe obniżenie zawartości

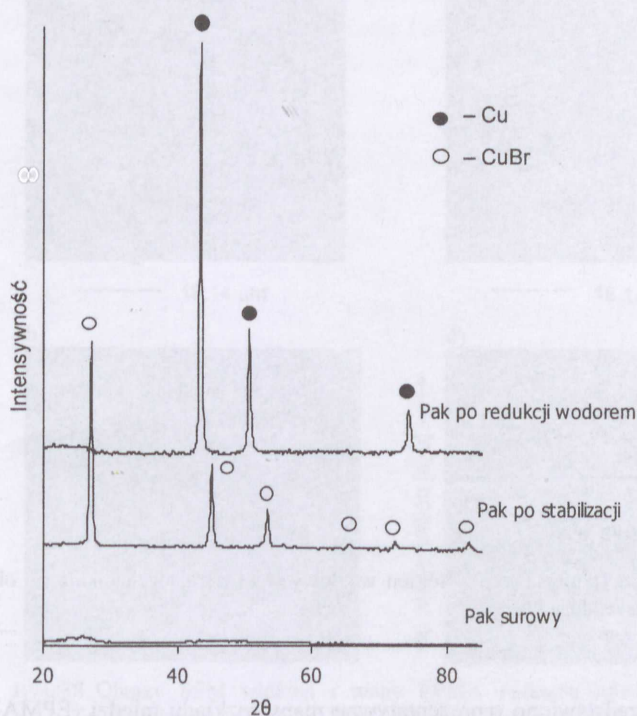


Rys. 35. Zmiany zawartości Ti w węglach aktywnych w zależności od czasu utrzymywania w zawieszinie wodnej (materiały otrzymane przez impregnację prekursora): a) Grodziec; b) Wirek; c) Uhli; d) materiały otrzymane przez impregnację węgli aktywnych

Ti zaobserwowano dla materiałów otrzymanych przez impregnację gotowych węgli aktywnych (rys. 35d). Adsorbenty te, pomimo najwyższej początkowej zawartości Ti, po działaniu wody destylowanej wykazywały mniejsze zawartości tego pierwiastka w porównaniu z adsorbentami otrzymanymi z zastosowaniem metody impregnacji prekursora węgla aktywnego (rys. 35a—c). Różnica taka jednoznacznie potwierdza wpływ metody otrzymywania na siłę wiązania TiO_2 w adsorbencie. Biorąc pod uwagę charakterystykę surowców zastosowanych do otrzymania adsorbentów (tab. 16), można zauważyć, że stabilność osadzenia TiO_2 pozostaje w związku z zawartością frakcji lotnych w surowcu i jest większa dla węgla aktywnych otrzymywanych z prekursorów zawierających najmniej węgla związanego. Oprócz tego stabilność osadzenia TiO_2 pozostaje w wyraźnym związku z czasem aktywacji i jest większa dla czasów krótszych. Wobec powyższego można twierdzić, że na trwałość osadzenia TiO_2 silny wpływ wywiera etap karbonizacji, związany nie tylko z usuwaniem z surowca części lotnych, ale także z ich częściowym zwęglaniem jako procesem wtórnym. Zwęglaniu części lotnych musi towarzyszyć wbudowywanie niektórych cząstek TiO_2 w strukturę powstającego karbonizatu, co z kolei sprzyja ich trwałemu osadzeniu. Wydaje się, że niska podatność na wymywanie TiO_2 z węgla Grodziec (surowiec o stosunkowo wysokiej zawartości części lotnych) jest spowodowana stosunkowo dużą ilością karbonizatu powstającego na skutek zwęglenia frakcji lotnych, trwale wiążącego większą ilość cząstek TiO_2 .

7. Włókna węglowe z powłoką miedziową

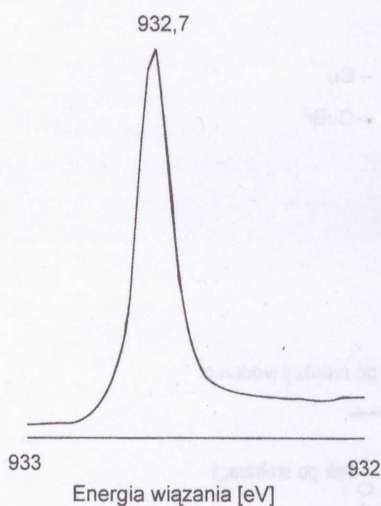
W celu zbadania, jakim przemianom chemicznym ulegają sole miedzi (wprowadzone do paku) podczas różnych etapów otrzymywania produktu (patrz podrozdział 4.2), przeprowadzono analizę składu fazowego techniką XRD. Dyfraktogramy uzyskane dla materiału surowego oraz poddanego procesowi stabilizacji i po obróbce wodorem przedstawiono na rys. 36.



Rys. 36. Dyfraktogramy sproszkowanego paku na różnych etapach obróbki [70]

Dyfraktogram uzyskany dla surowego paku z domieszką CuBr_2 nie zawiera zauważalnych pików. Przyczyną tego jest najprawdopodobniej amorficzna postać soli miedziowej wprowadzonej do paku. Analiza XRD materiału poddanego procesowi stabilizacji wskazała jednoznacznie na obecność CuBr w stabilizowanym paku, co wyraźnie potwierdza sześć pików w uzyskanym dyfraktogramie. Obecność bromku miedzi(I) po tym etapie preparowania wskazuje na zachodzącą reakcję redukcji bromku miedzi(II). Proces ten musi zachodzić albo podczas uzyskiwania materiału surowego (obecność paku i chinoliny, podwyższona temperatura), albo też podczas procesu stabilizacji. Kolejna zmiana chemiczna soli miedzi wprowadzonej do paku zachodzi podczas obróbki sproszkowanego paku wodorem. Analiza rentgenograficzna potwierdziła zachodzenie reakcji redukcji wprowadzonej CuBr do metalicznej miedzi,

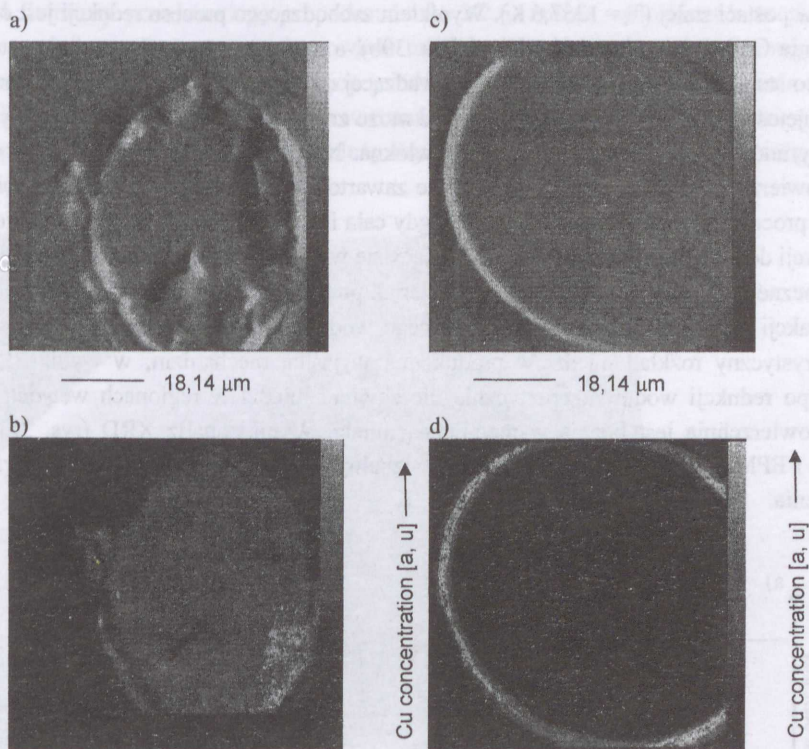
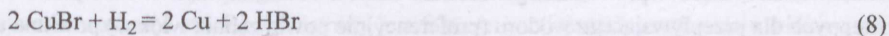
czego dowodem są trzy wyraźne piki na dyfraktogramie. Obecność metalicznej miedzi stwierdzono również w uzyskanych włóknach po etapie wygrzewania w atmosferze wodoru. Intensywny pik w widmie XPS (Cu2p, energia wiązania 932,7 eV, rys. 37) jest dodatkowym potwierdzeniem wydzielania się miedzi [176] podczas obróbki redukcyjnej w atmosferze wodoru. Należy dodać, że opisana obróbka wodorem spowodowała zmianę koloru obrabianego włókna z czarnego na charakterystyczny czerwony, porównywalny z kolorem metalicznej miedzi. Fakt ten, oprócz analiz XRD i XPS, może także potwierdzać obecność miedzi na powierzchni preparowanego włókna.



Rys. 37. Widmo XPS (region Cu2p) włókien węglowych zawierających miedź po obróbce w atmosferze wodoru [70]

Na rysunku 38 przedstawiono reprezentatywne mapy rozkładu miedzi (EPMA) oraz obrazy uzyskane z użyciem mikroskopu elektronowego (SEM) dla włókna surowego i poddanego redukcyjnej obróbce wodorem. Jak łatwo zauważyć, średnica próbek wybranych do obserwacji wynosiła 30–50 μm , przy czym obserwowano także włókna o średnicy znacznie odbiegającej od tego zakresu. Tak duża rozbieżność wynika z niedoskonałości metody zastosowanej do przędzenia włókna. Biorąc pod uwagę mapę EPMA (rys. 38b), można stwierdzić, że miedź (w postaci CuBr lub CuBr_2) w surowym włóknie jest rozproszona równomiernie w całej jego objętości. W przypadku włókna poddanego obróbce wodorem rozkład miedzi jest całkowicie odmienny. Wewnętrzne obszary włókna zawierają śladowe ilości tego metalu, podczas gdy intensywność sygnału pochodzącego od Cu zmierzonego w regionach zlokalizowanych w pobliżu powierzchni włókna jest bardzo wysoka. Wyniki pomiarów XRD, XPS i EPMA pozwalają na stwierdzenie, że procedura zastosowana do otrzymywania włókna (patrz podrozdział 4.2) prowadzi do przemieszczania się miedzi (CuBr) w objętości włókna podczas redukcyjnej modyfikacji wodorem włókna stabilizowanego.

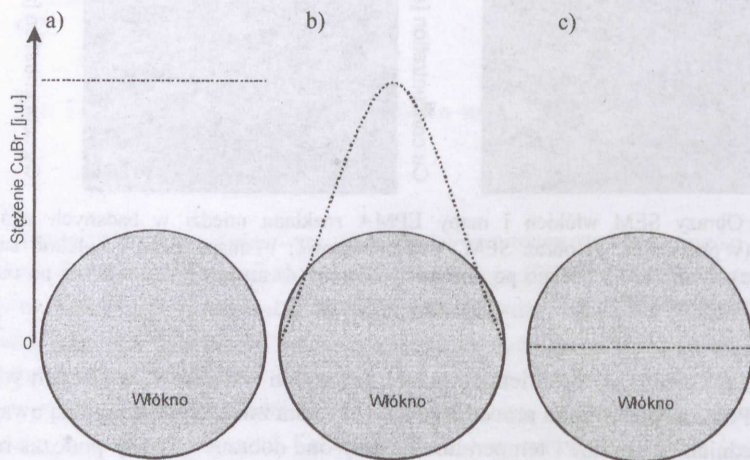
Przemieszczenie to następuje z wewnętrznych regionów włókna ze skutkiem osadzenia metalicznej miedzi w miejscach kontaktu włókna z wodorem (na powierzchni), gdzie zachodzi reakcja redukcji:



Rys. 38. Obrazy SEM włókien i mapy EPMA rozkładu miedzi w badanych włóknach (w przekroju): a) obraz SEM, włókno surowe; b) mapa EPMA, włókno surowe; c) obraz SEM, włókno po obróbce wodorem; d) mapa EPMA, włókno po obróbce wodorem [70]

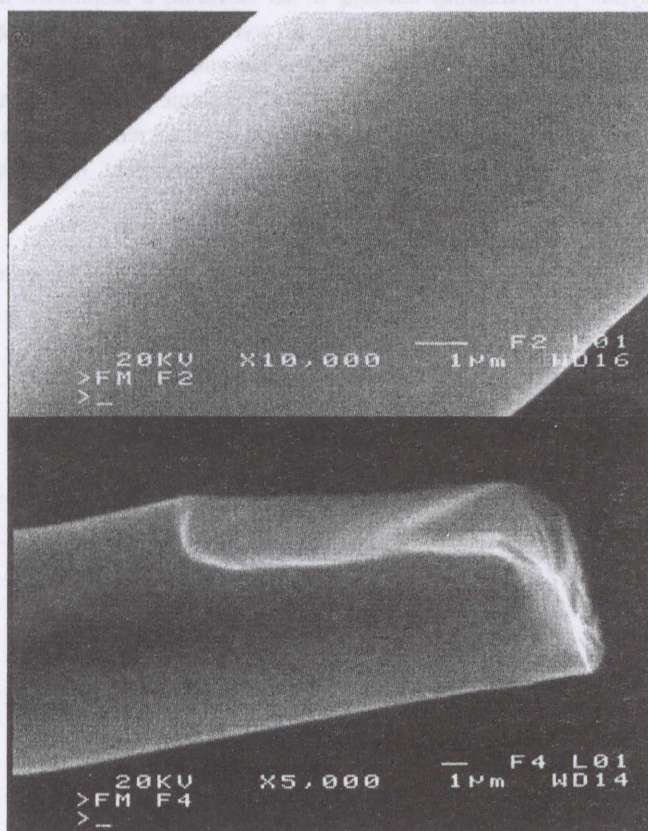
Opisane powyżej procesy są wynikiem starannie dobranych warunków, w których włókno preparowano. Podczas planowania procedury otrzymano szczególną uwagę na dobór odpowiednich reagentów i temperatur. Zostały one dobrane tak, aby podczas redukcyjnej obróbki wodorem wytworzyć gradient stężenia związku miedzi we włóknie. Ponieważ bromki miedzi charakteryzuje temperatura topnienia bliska 773 K (CuBr $T_f = 777$ K, CuBr_2 $T_f = 771$ K), we włóknie surowym muszą one występować w postaci stałej. Ponadto warunki, w których przeprowadzano proces stabilizacji włókna (temperatura do 603 K) i ogrzewanie w atmosferze azotu do $T = 733$ K, nie powinny spowodować zmiany stanu skupienia soli miedzi zawartej we włóknie na ciekły. Jednakże podczas kontaktowania włókna z wodorem

(przy wzroście temperatury od 733 K do 1043 K) w pewnym momencie musi nastąpić topnienie soli miedzi zawartej we włóknie. Co więcej, zakres temperatur stosowanych na tym etapie pozwala na utrzymanie substratu (CuBr zawartego we włóknie) w stanie stopionym. Konsekwentnie część wprowadzonego bromku miedzi zlokalizowana w obszarach włókna dostępnych dla przepływającego wodoru (preferencyjnie powierzchnia włókna) powinna ulegać reakcji redukcji z wydzieleniem metalicznej miedzi, pozostającej w warunkach prowadzenia procesu w postaci stałej ($T_f = 1357,6$ K). Wynikiem zachodzącego procesu redukcji jest obniżenie stężenia CuBr na powierzchni włókna (rys. 39b), a zatem wytworzenie gradientu stężenia tej soli, co stanowi siłę napędową dyfuzji prowadzącej do równomiernego rozkładu cząsteczek soli w objętości włókna. Równomierny rozkład może zostać osiągnięty tylko wtedy, gdy CuBr będzie dyfundował w kierunku powierzchni włókna. Naturalną konsekwencją dyfuzji w kierunku powierzchni włókna musi być obniżenie zawartości CuBr w innych obszarach włókna. Opisany proces powinien ustać w momencie, gdy cała ilość CuBr zawartego we włóknie ulegnie redukcji do metalu. Bromowodor wydzielający się w trakcie procesu redukcji nie wydaje się mieć ubocznego działania na preparowany materiał, ponieważ zostaje odprowadzany ze środowiska reakcji wraz z nadmiarem przepływającego wodoru. Powyższe rozumowanie tłumaczy charakterystyczny rozkład miedzi w produkcie i wyjaśnia mechanizm, w wyniku którego włókno po redukcji wodorem praktycznie nie zawiera miedzi w regionach wewnętrznych, a jego powierzchnia jest bogata w metaliczną miedź. Wyniki analiz XRD (rys. 36), XPS (rys. 37) i EPMA (rys. 38d) oraz obserwacji wizualnych potwierdzają słuszność powyższego wyjaśnienia.



Rys. 39. Rozkład stężeń CuBr we włóknie na różnych etapach otrzymywania (rysunek poglądowy): a) przed redukcją; b) w trakcie procesu redukcji; c) po zakończeniu procesu redukcji

Na rysunku 40 przedstawiono reprezentatywne obrazy SEM powierzchni włókien węglowych po redukcyjnej obróbce wodorem. Nietrudno zauważyć, że w porównaniu z metodami opisanymi wcześniej (podrozdział 2.2.6), zastosowana technika pozwala na uzyskanie powłoki, którą charakteryzuje gładkość, równomierność oraz brak widocznych defektów w rodzaju mikropęknięć etc. Bardzo istotny jest fakt, że w miejscach przełamania włókien nie zaobserwowano oddzielania się warstwy powłoki od włókna (węgla). Biorąc pod uwagę przegląd literatury przedstawiony w podrozdziale 2.2.6, można wnioskować, że przedstawiona metoda pozwala na tworzenie powłoki miedziowej związanej z włóknem węglowym silnie, bez tworzenia zauważalnej granicy miedź-węgiel i odpornej na uszkodzenia mechaniczne. Ponadto, z racji możliwości wprowadzania różnych ilości miedzi do prekursora węgla na wstępnych etapach otrzymywania, należy oczekiwać możliwości łatwej kontroli grubości powłoki, a także jej szczelności.

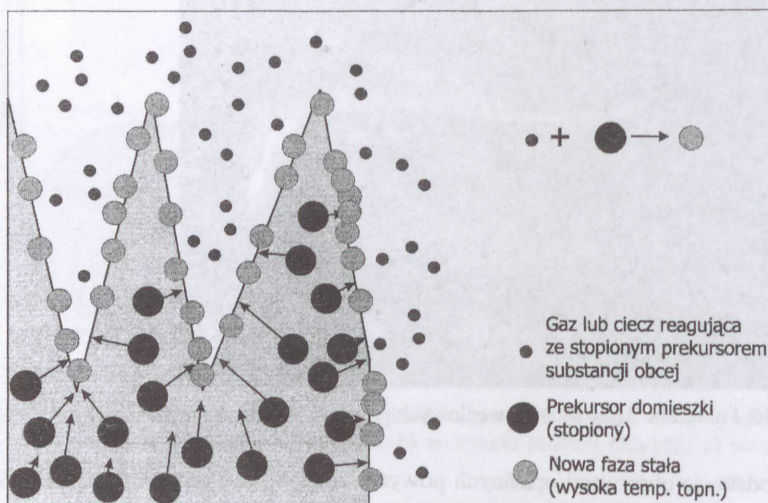


Rys. 40. Fotografie SEM włókien węglowych pokrytych warstwą miedzi

Na podstawie obserwacji opisanych powyżej możliwe jest zaproponowanie ogólnego sposobu nanoszenia powłok na materiały węglowe. Migrację substancji obcej (lub jej prekursora) przez prekursor węgla można wymusić, stwarzając odpowiednie warunki. Analiza ukła-

du prekursor substancji obcej (PSO)-prekursor węgla (PW) prowadzi do wniosku, że racjonalne jest uzyskanie gradientu stężenia pierwszego w drugim. Aby osiągnąć ten cel, w pierwszej kolejności należy rozproszyć PSO w PW. Cel ten łatwo można osiągnąć przez rozpuszczenie obu składników we wspólnym rozpuszczalniku, a następnie oddestylowanie rozpuszczalnika [54, 65, 66, 69, 177]. Otrzymany w ten sposób prekursor węgla powinien zawierać równomiernie rozproszony PSO (porównaj rys. 38b), podobnie jak w przypadku stosowania tradycyjnej metody blending (podrozdział 2.2.3). Otrzymany materiał należy z kolei poddać operacji nadania pożądanego kształtu (np. włókna, rurki, płytki itd.), a następnie odpowiedniej obróbce, w wyniku której nastąpi przemieszczenie rozproszonego PSO w kierunku powierzchni obrabianego elementu. Efekt taki można uzyskać, kontaktując ukształtowany materiał (w temperaturze powyżej punktu topnienia PSO) z gazem lub cieczą reagującą z PSO z wytworzeniem produktu stałego jako nowej fazy, co schematycznie zilustrowano na rys. 41. Regiony, gdzie reaguje stopiony PSO (preferencyjnie powierzchnia) ubożają w ten składnik, a stopniowo narasta ilość nowo wytworzonego stałego produktu. Powoduje to wytworzenie gradientu stężenia PSO, co stanowi siłę napędową powodującą dyfuzję PSO w kierunku powierzchni. W idealnym przypadku można oczekiwać, że cały wprowadzony PSO zostanie przemieszczony według takiego mechanizmu na powierzchnię materiału, z końcowym skutkiem w postaci stałej powłoki, którą tworzy produkt reakcji. Jednakże aby osiągnąć opisany efekt, należy spełnić kilka warunków:

- musi istnieć wspólny rozpuszczalnik PSO i PW,
- temperatura procesu musi być wystarczająco wysoka, aby nastąpiło stopienie PSO rozproszonego w PW,
- PSO musi wykazywać zdolność przemieszczania się w objętości PW,
- PSO powinien być stabilny chemicznie w warunkach prowadzenia procesu.



Rys. 41. Ilustracja procesu zachodzącego podczas obróbki prekursora węgla zawierającego prekursor substancji obcej [68]

Należy podkreślić, że spełnienie wszystkich warunków w wielu przypadkach może być trudne lub wręcz niemożliwe. Ponadto PSO i PW mogą ulegać licznym nieoczekiwanym reakcjom z wytworzeniem produktów, które nie spełnią wymienionych warunków. Mimo wszystko, jak wykazał autor rozprawy, wytworzenie powłoki z zastosowaniem metody blending jest możliwe. Dlatego też można oczekiwać, że opisane wyżej uogólnienie może być rozszerzone na inne substraty. Ta niekonwencjonalna metoda wydaje się być bardzo interesująca i konkurencyjna wobec technik tradycyjnych używanych do otrzymywania katalizatorów na bazie węgla aktywnych, powłok czy też sorbentów do specjalnych zastosowań. Ponieważ do obróbki materiału należy używać odpowiednich reagentów gazowych lub ciekłych, istnieje możliwość zastosowania metody do otrzymywania materiałów o różnych, nawet skomplikowanych kształtach, w tym innych niż węglowe.

Tabela 21. Przewodność elektryczna włókien węglowych z powłoką miedziową

Materiał	Przewodność (Ω)		
	CW21	CW23	CW25
Samy	—	—	—
Modyfikowany, 473 K, ciekła miedź	0,15	0,47	0,45
Modyfikowany, 473 K, ciekła miedź	0,10	0,39	0,39
Modyfikowany, 473 K, 1% H_2SO_4	0,10	0,37	0,34
Modyfikowany, 473 K, 1% H_2SO_4	0,10	0,42	0,47

Tabela 22. Powierzchnie właściwe S_{BET} badanych próbek

Materiał	Powierzchnia właściwa (m^2/g)		
	CW21	CW23	CW25
Samy	550	1434	1334
Modyfikowany, 473 K, ciekła miedź	6254,11	13913,37	13457,5
Modyfikowany, 473 K, ciekła miedź	62521,77	13727,22	13526,81
Modyfikowany, 473 K, 1% H_2SO_4	6054,23	13517,36	13457,37
Modyfikowany, 473 K, 1% H_2SO_4	5473,21	13554,71	13457,36

8. Węgle aktywne modyfikowane amoniakiem

8.1. Modyfikacja pod zwiększonym ciśnieniem jako nowy sposób wprowadzenia azotu do węgla aktywnego

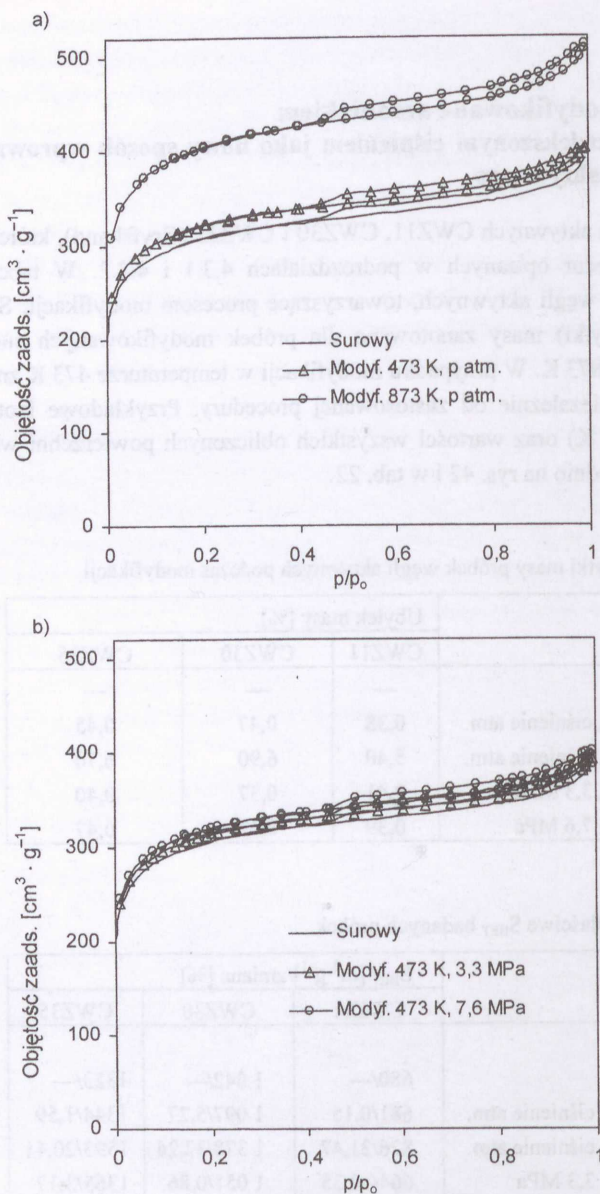
Do badań użyto węgla aktywnych CWZ11, CWZ30 i CWZ35 (Gryfskand), które poddano obróbce według procedur opisanych w podrozdziałach 4.3.1 i 4.3.2. W tabeli 21 przedstawiono zmiany masy węgla aktywnych, towarzyszące procesom modyfikacji. Szczególnie wyraźne zmiany (ubytki) masy zanotowano dla próbek modyfikowanych suchym amoniakiem w temperaturze 873 K. W przypadku modyfikacji w temperaturze 473 K zmiany te były bardzo niewielkie niezależnie od zastosowanej procedury. Przykładowe izotermi adsorpcji/desorpcji azotu (77 K) oraz wartości wszystkich obliczonych powierzchni właściwych przedstawiono odpowiednio na rys. 42 i w tab. 22.

Tab. 21. Procentowe ubytki masy próbek węgla aktywnych podczas modyfikacji

Materiał	Ubytek masy [%]		
	CWZ11	CWZ30	CWZ35
Surowy	—	—	—
Modyfikowany, 473 K, ciśnienie atm.	0,38	0,47	0,45
Modyfikowany, 873 K, ciśnienie atm.	5,40	6,90	6,70
Modyfikowany, 473 K, 3,3 MPa	0,41	0,37	0,40
Modyfikowany, 473 K, 7,6 MPa	0,39	0,42	0,47

Tab. 22. Powierzchnie właściwe S_{BET} badanych próbek

Materiał	$S_{\text{BET}} [\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}] / \text{zmiana} [\%]$		
	CWZ11	CWZ30	CWZ35
Surowy	680/—	1 042/—	1323/—
Modyfikowany, 473 K, ciśnienie atm.	681/0,15	1 097/5,27	1344/1,59
Modyfikowany, 873 K, ciśnienie atm.	826/21,47	1 378/32,24	1593/20,41
Modyfikowany, 473 K, 3,3 MPa	664/-2,35	1 051/0,86	1365/3,17
Modyfikowany, 473 K, 7,6 MPa	704/3,53	1 089/4,51	1345/1,66



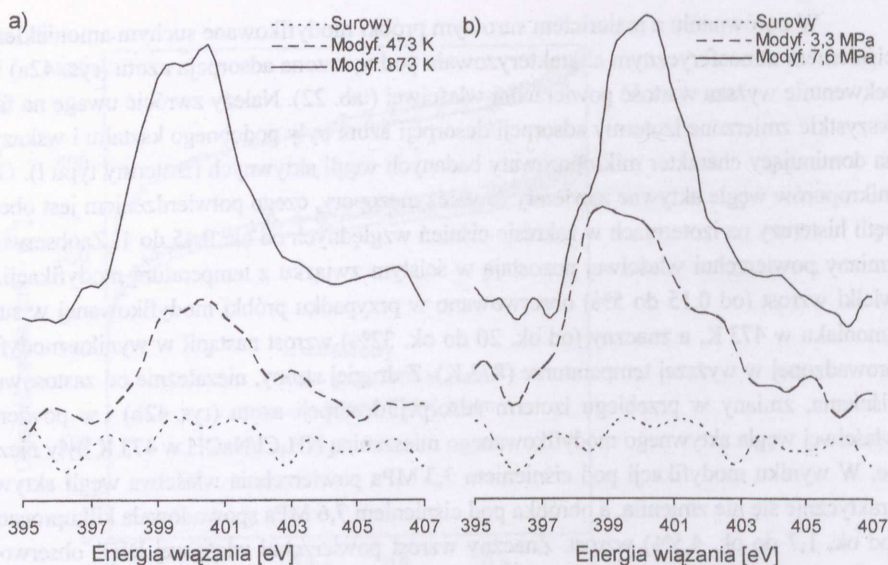
Rys. 42. Izotermy adsorpcji/desorpcji azotu (77 K) dla węgla aktywnego CWZ30 surowego i modyfikowanego: a) suchym amoniakiem pod ciśnieniem atmosferycznym w różnych temperaturach; b) amoniakiem generowanym w autoklawie w temperaturze 473 K z zastosowaniem różnych wartości ciśnienia

W porównaniu z materiałem surowym próbki modyfikowane suchym amoniakiem pod ciśnieniem atmosferycznym charakteryzowała podwyższona adsorpcja azotu (rys. 42a) i konsekwentnie wyższa wartość powierzchni właściwej (tab. 22). Należy zwrócić uwagę na fakt, że wszystkie zmierzone izotermy adsorpcji/desorpcji azotu były podobnego kształtu i wskazywały na dominujący charakter mikroporowaty badanych węgli aktywnych (izotermy typu I). Oprócz mikroporów węgle aktywne zawierały również mezopory, czego potwierdzeniem jest obecność pętli histerezy na izotermach w zakresie ciśnień względnych od ok. 0,45 do 1. Zaobserwowane zmiany powierzchni właściwej pozostają w ścisłym związku z temperaturą modyfikacji. Nie wielki wzrost (od 0,15 do 5%) obserwowano w przypadku próbki modyfikowanej w suchym amoniaku w 473 K, a znaczny (od ok. 20 do ok. 32%) wzrost nastąpił w wyniku modyfikacji prowadzonej w wyższej temperaturze (873 K). Z drugiej strony, niezależnie od zastosowanego ciśnienia, zmiany w przebiegu izoterm adsorpcji/desorpcji azotu (rys. 42b) i w powierzchni właściwej węgla aktywnego modyfikowanego mieszaniną $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NaOH}$ w 473 K były nieznaczne. W wyniku modyfikacji pod ciśnieniem 3,3 MPa powierzchnia właściwa węgli aktywnych praktycznie się nie zmieniła, a obróbka pod ciśnieniem 7,6 MPa spowodowała kilkuprocentowy (od ok. 1,7 do ok. 4,5%) wzrost. Znaczny wzrost powierzchni właściwej BET, obserwowany w przypadku węgli aktywnych modyfikowanych amoniakiem w 873 K, jest najprawdopodobniej wynikiem gazyfikacji materiału węglowego powodowanej przez wolne rodniki (NH_2 , NH , H), powstałe przez rozkład amoniaku, zachodzący w podwyższonych temperaturach (patrz podrozdział 2.2.5). Dla porównania niewielkie zmiany powierzchni właściwej węgli aktywnych modyfikowanych w temperaturze 473 K niezależnie od warunków prowadzenia procesu (ciśnienia) i użytych reagentów oraz małe zmiany masy próbek (tab. 21) sugerują mniejszą intensywność procesu gazyfikacji węgla. Taka sytuacja jest wyraźnie spowodowana zastosowaniem niskiej temperatury, niepowodującej rozkładu amoniaku.

Jak potwierdziły wyniki pomiarów XPS (przykład na rys. 43) i obliczone na ich podstawie zawartości azotu (tab. 23), wszystkie próbki modyfikowane amoniakiem (suchym lub generowanym in situ) charakteryzowała podwyższona zawartość azotu na powierzchni. Bardzo istotne są tendencje wzrostowe intensywności pasm XPS, wskazujące, że ilość azotu wprowadzanego do powierzchni modyfikowanych węgli aktywnych wzrasta zarówno z rosnącą zastosowaną temperaturą (rys. 43a), jak i z ciśnieniem, pod którym proces prowadzono (rys. 43b).

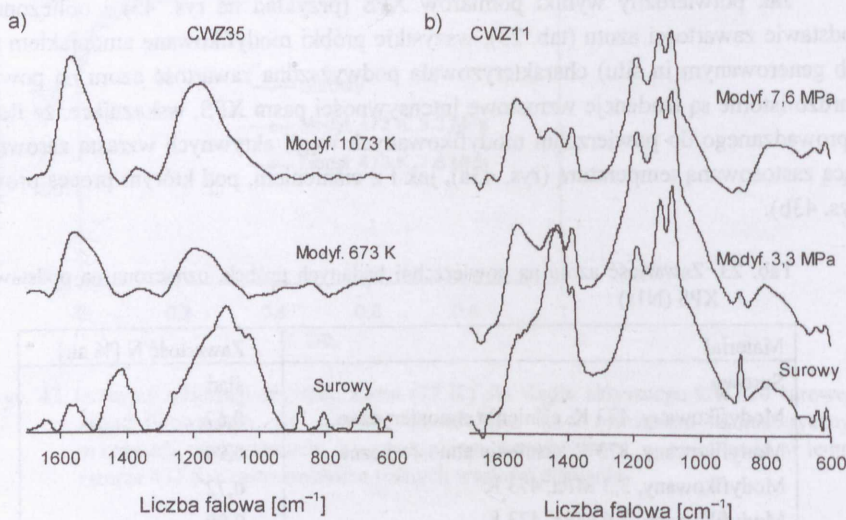
Tab. 23. Zawartość azotu na powierzchni badanych próbek, oznaczona na podstawie widm XPS (N1s)

Materiał	Zawartość N [% at.]
Surowy	śląd
Modyfikowany, 473 K, ciśnienie atmosferyczne	0,67
Modyfikowany, 873 K, ciśnienie atmosferyczne	0,94
Modyfikowany, 3,3 MPa, 473 K	0,72
Modyfikowany, 7,6 MPa, 473 K	0,90



Rys. 43. Widma XPS (N1s) węgla aktywnego CWZ30 surowego i poddanego modyfikacji:
a) suchym amoniakiem pod ciśnieniem atmosferycznym w różnych temperaturach;
b) amoniakiem generowanym in situ, pod zwiększonym ciśnieniem (473 K)

Dodatkowym potwierdzeniem wprowadzenia azotu do struktury węgla aktywnych są widma FTIR, których reprezentatywne przykłady przedstawiono na rys. 44. Widma FTIR surowych węgla aktywnych CWZ35 i CWZ11 zawierają pasma, które pozwalają potwierdzić obecność kilku, głównie tlenowych grup funkcyjnych (tab. 24).



Rys. 44. Widma FTIR węgla aktywnych przed modyfikacją i po: a) CWZ35 surowy i modyfikowany suchym amoniakiem w temperaturach 673 i 1073 K; b) CWZ11 przed modyfikacją ciśnieniową i po

Tab. 24. Węgłe aktywne CWZ35 i CWZ11 surowe i modyfikowane: przyporządkowanie pasm FTIR

Liczba falowa	Rozpoznanie
1118 cm^{-1}	C—OH
1070 cm^{-1}	C—O—C
1600 cm^{-1} —1460 cm^{-1} , 802 cm^{-1}	pierścień aromat.
875 cm^{-1}	C—H
1458 cm^{-1} , 1558 cm^{-1}	C=O (kwas karboksylowy)
1590 cm^{-1}	C=C, C=N
1250 cm^{-1}	C—N
1275—1210 cm^{-1}	C—N, C—O

○Modyfikacja amoniakiem wpłynęła wyraźnie na kształt widm węgla aktywnych, przy czym łatwo można zauważyć, że skład chemiczny powierzchni produktów istotnie zależał od warunków obróbki. W przypadku materiałów poddanych działaniu suchego amoniaku widma adsorbentów modyfikowanych w obu temperaturach zawierają pasma pochodzące od drgań rozciągających grup C=C i C=N w pierścieniu aromatycznym (ok. 1590 cm^{-1}) oraz przy ok. 1300—1050 cm^{-1} , powodowane przez rozciągające drgania grup C—N (1250 cm^{-1}) (1073 K) oraz C—N i C—O (1275—1210 cm^{-1} , 673 K). Należy podkreślić, że porównaniu z widmem węgla aktywnego modyfikowanego amoniakiem w $T = 673 \text{ K}$, intensywność pasm pochodzących od ugrupowań zawierających azot na widmach FTIR węgla modyfikowanego w temperaturze 1073 K była wyższa. Taki trend obserwowano również, analizując widma FTIR innych węgli. Z tego powodu uznano, że wynik w postaci bardziej intensywnych pasm na widmie FTIR węgla modyfikowanych w wyższych temperaturach jest regułą. Dla porównania modyfikacja pod zwiększonym ciśnieniem spowodowała zwiększenie intensywności pasma przy ok. 1580 cm^{-1} , z jednoczesnym obniżeniem intensywności pasma przy ok. 1440 cm^{-1} od grup karboksylowych, co może świadczyć o tworzeniu grup iminowych w węglach.

Jak wynika z przedstawionych danych, w odróżnieniu od próbek modyfikowanych w suchym amoniaku pod ciśnieniem atmosferycznym i w stosunkowo wysokiej temperaturze (873 K), zwiększenie ciśnienia modyfikacji z jednoczesnym obniżeniem temperatury pozwoliło na uzyskanie materiałów wykazujących porównywalne zawartości azotu. Biorąc pod uwagę informacje zaczerpnięte z literatury (podrozdział 2.2.5) oraz warunki modyfikacji i użyte reagenty, można stwierdzić, że wbudowanie azotu do powierzchni węgla aktywnych mogło zachodzić według dwóch schematów. Po pierwsze, podwyższone ciśnienie może zwiększyć szybkość zachodzącej w niskich temperaturach reakcji amoniaku (generowanego *in situ*) z tlenowymi powierzchniowymi grupami funkcyjnymi (głównie karboksylowymi), obecnymi na powierzchni węgla aktywnego. Utworzone w wyniku reakcji ugrupowania typu soli amonowych łatwo ulegają termicznemu rozkładowi (dehydratacji), w konsekwencji czego na powierzchni węgla aktywnego zostają utworzone ugrupowania typu amidów i nityli będące produktami rozkładu. Po drugie, możliwe jest także tworzenie grup aminowych przez bezpośrednie podstawienie powierzchniowych grup hydroksylowych (początkowo obecnych

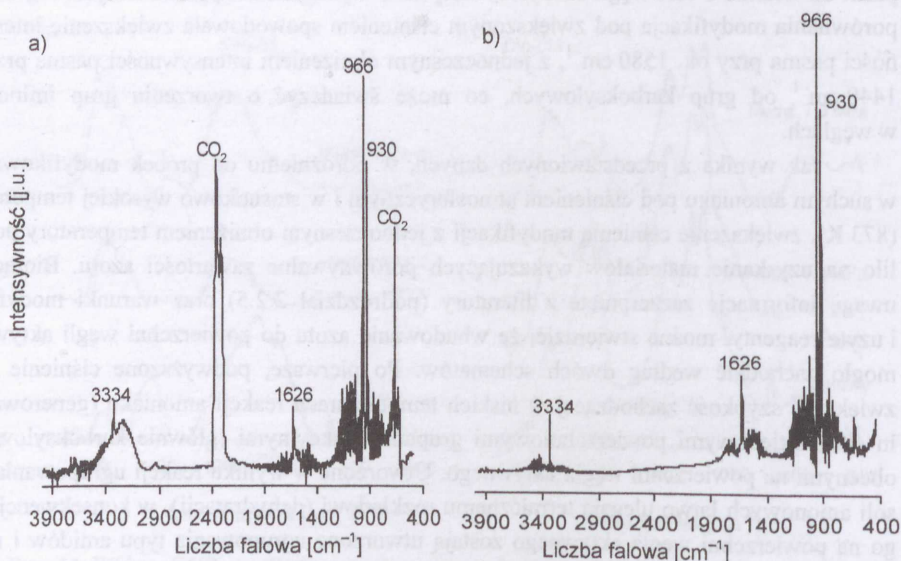
lub tworzonych podczas reakcji węgla z NaOH) amoniakiem. Inna możliwość, jak tworzenie powierzchniowych grup funkcyjnych typu pirydynowego lub akrydynowego, w wyniku reakcji grup powierzchniowych typu eterowego z amoniakiem nie wydaje się mieć znaczącego wpływu na całkowitą zawartość azotu w produkcie, ponieważ taki proces zachodzi w wyższych temperaturach.

Ponieważ ilość azotu wbudowanego do węgla aktywnego zwiększa się przez podwyższenie ciśnienia procesu modyfikacji, można oczekiwać, że dalszy wzrost ciśnienia powinien prowadzić do produktu jeszcze bogatszego w azot. Do weryfikacji tej hipotezy niezbędne jest odpowiednie wyposażenie aparaturowe. Trzeba zaznaczyć, że opisana metoda ciśnieniowa pozwala na otrzymanie modyfikowanych adsorbentów wykazujących wartości powierzchni właściwych bardzo zbliżone do wartości wykazywanych przez węgle surowe. Może to być bardzo istotne w przypadku potrzeby otrzymywania wzbogaconych w azot węgli aktywnych wykazujących powtarzalne parametry, produkowanych w wielu partiach. Za zaletę opisanej techniki można także uznać minimalne straty materiału węglowego w porównaniu z modyfikacją w wysokich temperaturach.

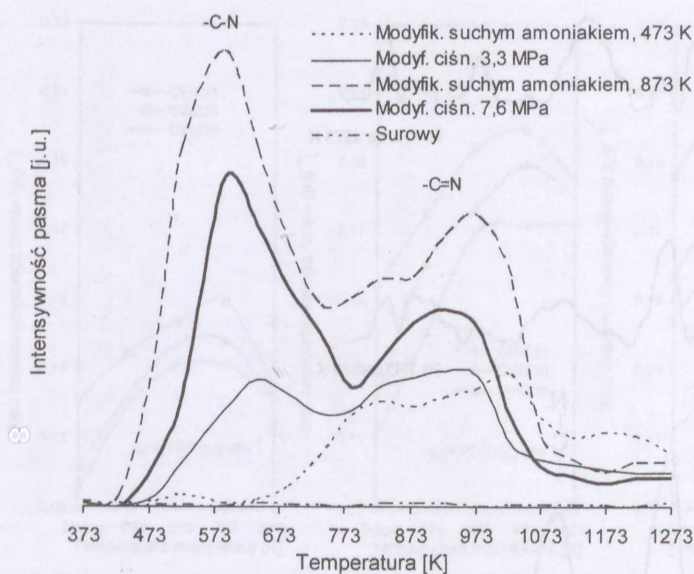
8.2. Właściwości modyfikowanych węgli aktywnych — analiza porównawcza

8.2.1. Analiza TPD-FTIR i FTIR/DRS

W celu zbadania stabilności termicznej grup funkcyjnych zawierających azot wprowadzonych do struktury węgla aktywnych podczas modyfikacji amoniakiem przeprowadzono analizę TPD w połączeniu z FTIR. Z racji małej intensywności innych pasm charakterystycznych dla amoniaku (rys. 45a) w widmie FTIR gazów emitowanych podczas termoprogramowalnej desorpcji TPD (rys. 46) analizowano intensywność pasma położonego przy

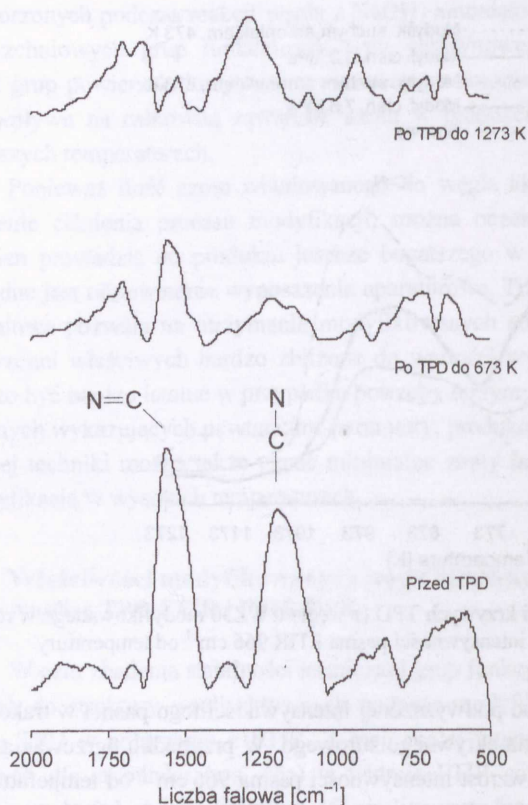


Rys. 45. Widma FTIR: a) gazów odlotowych tworzonych podczas termoprogramowalnej desorpcji z węgla modyfikowanego (reprezentatywne); b) czystego amoniaku



Rys. 46. Przykładowe przebiegi krzywych TPD (z węgla CWZ30 modyfikowanego w różnych warunkach): zależność intensywności pasma FTIR 966 cm^{-1} od temperatury

966 cm^{-1} (rys. 45b). Nie stwierdzono podwyższonej intensywności tego pasma w trakcie termoprogramowalnej desorpcji z węgla aktywnego surowego. W przypadku ogrzewania węgla modyfikowanych zauważyć można wzrost intensywności pasma 966 cm^{-1} od temperatury ok. 420 K . Krzywe TPD wykazują maksima dla temperatury ok. 573 K oraz ok. 970 K . Potwierdza to najintensywniejsze wydzielanie amoniaku z badanych próbek w tych temperaturach, przy czym zachowanie takie wykazywały wszystkie badane modyfikowane adsorbenty, niezależnie od sposobu ich otrzymywania. Większa intensywność śladu zarejestrowanego podczas termoprogramowalnej desorpcji z węgla modyfikowanych w wyższej temperaturze i pod wyższym ciśnieniem potwierdza dodatni wpływ tych parametrów na ilość azotu wprowadzanego do węgla. Dodatkowo, analizując przebiegi krzywych na rys. 46, można stwierdzić, że trwałość termiczna azotowych grup funkcyjnych wprowadzanych do węgla aktywnego na drodze modyfikacji „ciśnieniowej” i podczas modyfikacji w podwyższonej temperaturze (ciśnienie atmosferyczne) jest porównywalna. Przeprowadzone pomiary widm FTIR/DRS modyfikowanych węgla aktywnych po zakończeniu termoprogramowalnej desorpcji (przykład przedstawiony na rys. 47) wykazały mocno obniżoną intensywność pasm pochodzących od azotowych grup funkcyjnych (C—N i C=N) po ogrzewaniu w atmosferze argonu w temperaturze 673 K i praktycznie całkowite usunięcie tych grup podczas ogrzewania w 1273 K . Bardziej intensywne pasmo grup —C=N w węglach aktywnych po termoprogramowalnej desorpcji do temperatury 673 K może wskazywać na wyższą trwałość termiczną tych grup w porównaniu z trwałością grup C—N . Potwierdzeniem tego są odpowiednie przebiegi krzywych TPD na rys. 46, wskazujące na podwyższoną zawartość amoniaku w gazach odlotowych tworzących się w zakresie temperatur od ok. 400 K do ok. 750 K (rozkład grup —C—N) oraz od ok. 770 K do 1100 K (rozkład grup —C=N).

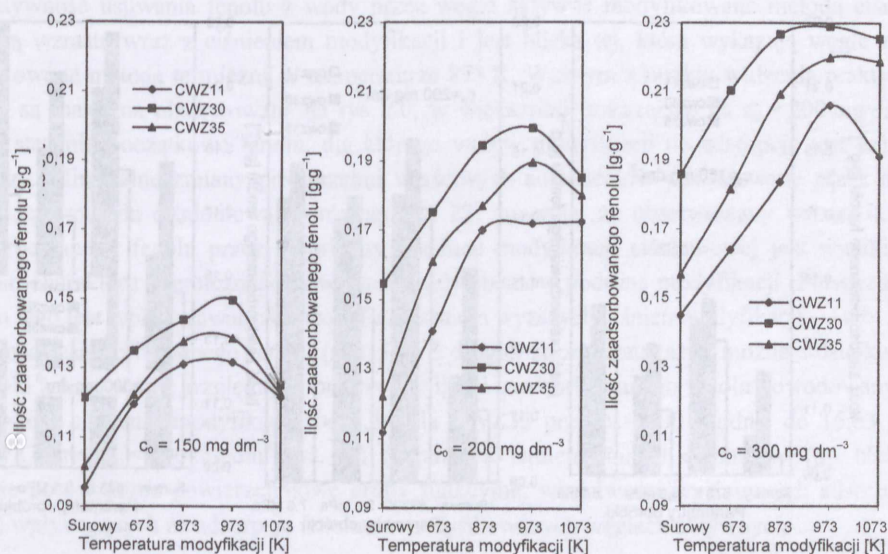


Rys. 47. Przykładowe widma FTIR-DRS węgli aktywnych modyfikowanych suchym amoniakiem zarejestrowane przed termoprogramowaną desorpcją i po

8.2.2. Adsorpcja fenolu z fazy ciekłej

Adsorpcję fenolu prowadzono na węglach aktywnych CWZ11, CWZ30, CWZ35 surowych i poddanych wzbogaceniu w azot według procedur opisanych dokładnie w podrozdziale 4.3 niniejszej pracy. Węgłe te charakteryzuje różna powierzchnia właściwa BET (tab. 22). Uzyskane wyniki adsorpcji fenolu ilustruje rys. 48. W porównaniu z węglami surowymi użycie każdego węgla aktywnego poddanego obróbce amoniakiem skutkowało efektywniejszym obniżaniem stężenia fenolu w roztworze, przy czym ilości zaadsorbowanego fenolu zależały od początkowego stężenia adsorbatu (c_0). Tak więc ilości usuwanego fenolu ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) były w następującym porządku:

$$c_0 = 150 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3} < c_0 = 200 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3} < c_0 = 300 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3},$$



Rys. 48. Zmiany stężenia fenolu powodowane przez adsorpcję na różnych węglach aktywnych: wpływ temperatury modyfikacji amoniakiem i początkowego stężenia fenolu [178]

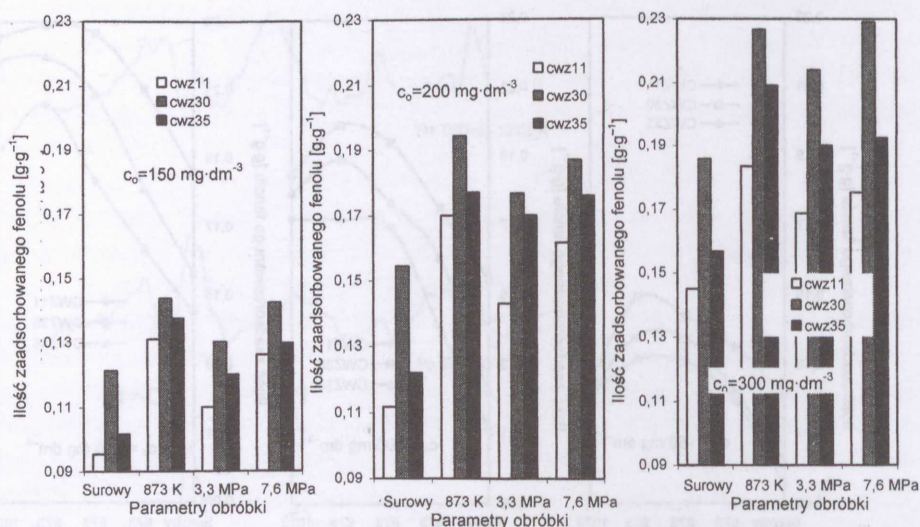
co pozostaje w zgodzie z modelami adsorpcji (Langmuira, Freundlicha). Lokalne maksima obserwowane na prezentowanych wykresach pozwalają stwierdzić, że najbardziej wyraźny wzrost adsorpcji fenolu z wody wykazują węgle aktywne poddane modyfikacji amoniakiem w temperaturze 873–973 K. Efektem dalszego zwiększenia temperatury modyfikacji było zmniejszenie ilości adsorbowanego fenolu, co wydaje się być związane z rozkładem grup amidowych (porównaj podrozdział 8.2.1). Ponadto najbardziej efektywne w obniżaniu stężenia fenolu okazały się węgle serii CWZ30, podczas gdy węgle CWZ11 usuwały fenol w najmniejszym stopniu. Taką tendencję obserwowano dla wszystkich badanych adsorbentów (modyfikowane i surowe), niezależnie od początkowego stężenia fenolu w wodzie. Z tego powodu, w celu przeprowadzenia pomiarów porównawczych, badano adsorpcję fenolu na węglach modyfikowanych ciśnieniowo w porównaniu z węglami otrzymanymi na drodze modyfikacji amoniakiem w temperaturze 873 K. Uzyskane wyniki przedstawiono na rys. 49. Graficzną ilustrację wpływu stężenia początkowego fenolu (c_0) na wartości względnych przyrostów stopni adsorpcji fenolu (obliczonych według równania (9)) na adsorbentach modyfikowanych w różnych warunkach stanowi rys. 50.

$$A_w = \frac{A_{\max} - A_0}{A_0} \cdot 100\% \quad (9)$$

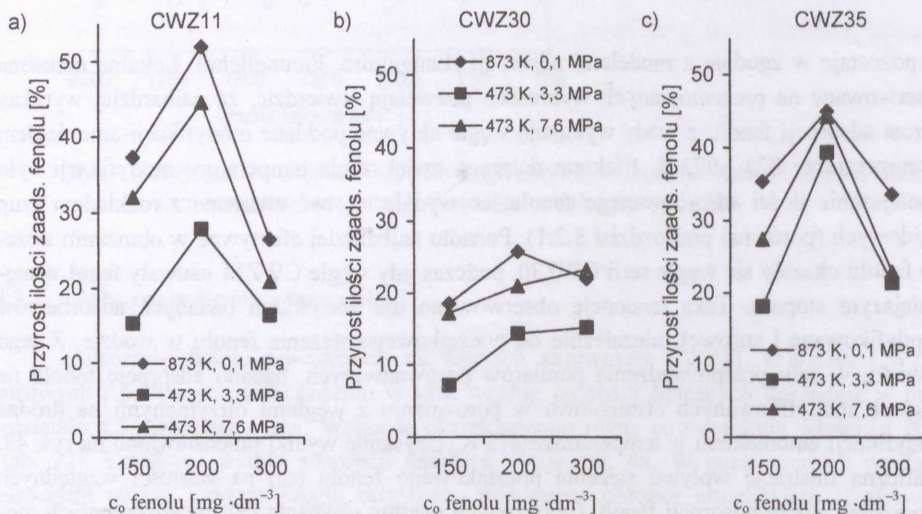
gdzie: A_w — względny przyrost usunięcia fenolu [%],

$A_{\max}$ — maksymalna adsorpcja fenolu przez węgiel modyfikowany [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$],

A_0 — adsorpcja fenolu przez surowy węgiel aktywny [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$].



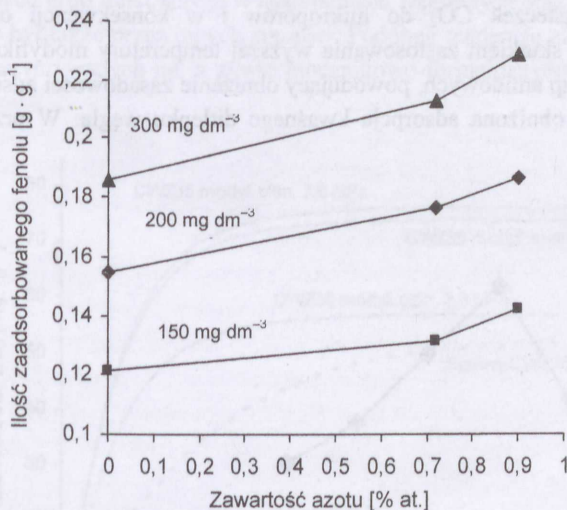
Rys. 49. Adsorpcja fenolu na węglach aktywnych modyfikowanych suchym amoniakiem w temperaturze 873 K w porównaniu z adsorpcją na węglach modyfikowanych pod zwiększonym ciśnieniem



Rys. 50. Wpływ stężenia początkowego fenolu na jego adsorpcję z roztworu wodnego przez badane węgle aktywne w stosunku do węgla surowych

W porównaniu z modyfikacją suchym amoniakiem w podwyższonej temperaturze obróbka pod zwiększonym ciśnieniem prowadzi do uzyskania adsorbentu ogólnie charakteryzującego się niewiele niższą efektywnością adsorpcji fenolu z wody (rys. 49). Jak wynika z rys. 50,

efektywność usuwania fenolu z wody przez węgle aktywne modyfikowane metodą ciśnieniową wzrasta wraz z ciśnieniem modyfikacji i jest bliska tej, którą wykazują węgle modyfikowane metodą termiczną w temperaturze 873 K. Ważnym z punktu widzenia praktycznego są maksima obserwowane na rys. 50, w większości wskazujące na $c_0 = 200 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ jako stężenie początkowe fenolu, dla którego wpływ modyfikacji na adsorpcję jest najsilniejszy. Minimalne zmiany powierzchni właściwych adsorbentów powodowane przez modyfikację metodą ciśnieniową (porównaj tab. 22) sugerują, że obserwowany wzrost ilości adsorbowanego fenolu przez adsorbenty poddane modyfikacji ciśnieniowej jest wynikiem zmian charakteru chemicznego powierzchni adsorbentów podczas modyfikacji. Potwierdzeniem tego jest wpływ zawartości azotu (większa dla wyższych ciśnień modyfikacji — tab. 23) na ilości zaadsorbowanego fenolu (rys. 51). Z drugiej strony, zauważyć można stosunkowo szeroki zakres różnic względnych przyrostów ilości zaadsorbowanego fenolu powodowanych wzrostem ciśnienia modyfikacji (od 1,54 dla CWZ35 przy $c_0 = 300 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ do 16,63 dla CWZ11 przy $c_0 = 200 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, rys. 50). Sugeruje to istnienie innych czynników (np. blokowanie porów przez powierzchniowe grupy funkcyjne, właściwości wyjściowych adsorbentów) wpływających na adsorpcję fenolu na modyfikowanych węglach aktywnych.



Rys. 51. Wpływ zawartości azotu na powierzchni modyfikowanego węgla CWZ30 na ilości zaadsorbowanego fenolu dla różnych stężeń początkowych fenolu

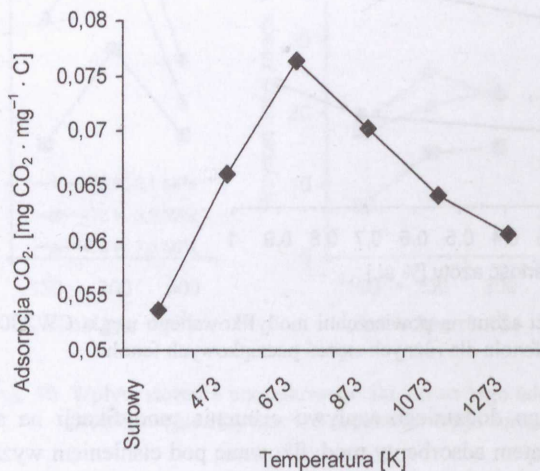
Z racji zaobserwowanego dodatniego wpływu ciśnienia modyfikacji na adsorpcję fenolu warto zbadać pod tym kątem adsorbenty modyfikowane pod ciśnieniem wyższym niż stosowane przez autora pracy.

8.2.3. Adsorpcja z fazy gazowej

Z racji potencjalnego zastosowania do adsorpcji z fazy gazowej uzyskane węgle aktywne poddano badaniom w kierunku adsorpcji zanieczyszczeń powietrza o charakterze kwaśnym. Pomiary prowadzono z użyciem CO_2 oraz modelowych mieszanin powietrza i odpowiedniego zanieczyszczenia gazowego (SO_2 i NO_2).

Adsorpcja CO_2

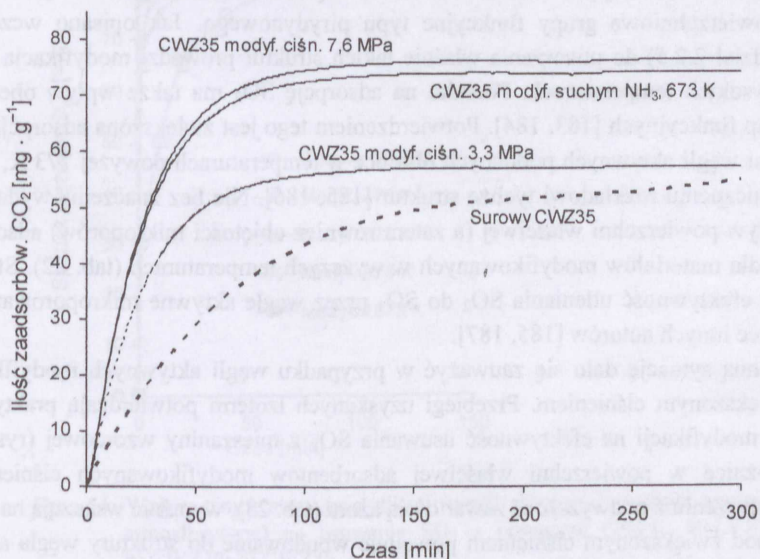
Materiałem wyjściowym do pomiarów adsorpcji ditlenku węgla był węgiel aktywny CWZ35. Pomiary adsorpcji prowadzono z użyciem węgla aktywnego surowego oraz adsorbentów uzyskanych przez jego modyfikację w różnych temperaturach i w warunkach zwiększonego ciśnienia. Na podstawie wyników pomiarów adsorpcji CO_2 na węglach modyfikowanych w różnych temperaturach (rys. 52) do pomiarów porównawczych (rys. 53) wybrano adsorbent modyfikowany w temperaturze 673 K, wykazujący największą pojemność adsorpcyjną w stosunku do ditlenku węgla. Szczególnie efektywna adsorpcja obserwowana na węglu aktywnym modyfikowanym w temperaturze 673 K może być spowodowana kilkoma zależnymi od siebie czynnikami. Z jednej strony wzrasta ilość azotu w adsorbencie, co powoduje zwiększenie efektywności adsorpcji CO_2 . Z kolei blokowanie wejść porów przez grupy funkcyjne tworzące się podczas obróbki w wyższych temperaturach może powodować ograniczenia w dostępie cząsteczek CO_2 do mikroporów i w konsekwencji obniżoną adsorpcję tego gazu. Ponadto skutkiem zastosowania wyższej temperatury modyfikacji jest rozkład powierzchniowych grup amidowych, powodujący obniżenie zasadowości adsorbentu, czego efektem wtórnym jest obniżona adsorpcja kwaśnego ditlenku węgla. W przypadku



Rys. 52. Ilość CO_2 zaadsorbowanego (po 300 min) na węglach aktywnych w funkcji temperatury modyfikacji suchym amoniakiem; warunki procesu adsorpcji: temperatura/ciśnienie/przepływ CO_2 : 309 K/1025 hPa/25 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$

węgla aktywnego modyfikowanego w temperaturze 673 K wpływ pierwszego z czynników w porównaniu z pozostałymi musi być korzystniejszy niż w przypadku węgla modyfikowanych w innych temperaturach, nawet pomimo większej powierzchni właściwej adsorbentów modyfikowanych w wyższych temperaturach (porównaj tab. 22).

Przebiegi krzywych przedstawionych na rys. 53, w połączeniu z danymi z tab. 23, wskazują jednoznacznie, że wzbogacenie adsorbentu w azot spowodowało istotne zwiększenie ilości adsorbowanego CO_2 . Adsorbenty otrzymane metodą ciśnieniową wykazują różną zdolność adsorpcji CO_2 , zależną od zastosowanych warunków otrzymywania. Efektem zastosowania ciśnienia modyfikacji 3,3 MPa była nieznacznie zwiększona ilość adsorbowanego CO_2 oraz znacznie szybsze zachodzenie procesu adsorpcji w porównaniu z węglem aktywnym niemodyfikowanym. W porównaniu z adsorbentem modyfikowanym w temperaturze 673 K tylko węgiel aktywny modyfikowany pod ciśnieniem 7,6 MPa wykazywał wyższy stopień usunięcia CO_2 , a proces zachodził znacznie szybciej w porównaniu z adsorpcją na węglu aktywnym niemodyfikowanym. Biorąc pod uwagę wyniki analiz przedstawione w podrozdziale 8.1, należy sądzić, że zwiększona adsorpcja CO_2 jest wynikiem obecności zasadowych grup funkcyjnych w modyfikowanych węglach aktywnych. Wzrost ciśnienia modyfikacji powoduje zwiększenie ilości grup amidowych obecnych na powierzchni adsorbentów i w konsekwencji podwyższoną adsorpcję CO_2 . Wpływ temperatury na budowę azotowych grup funkcyjnych w adsorbentach węglowych oraz ich efektywność w sorpcji CO_2 badany był także przez innych autorów. Podobne tendencje zaobserwowano dla adsorbentów CO_2 otrzymywanych np. z żywic mocznikowo-formaldehydowych i melaminowo-formalde-



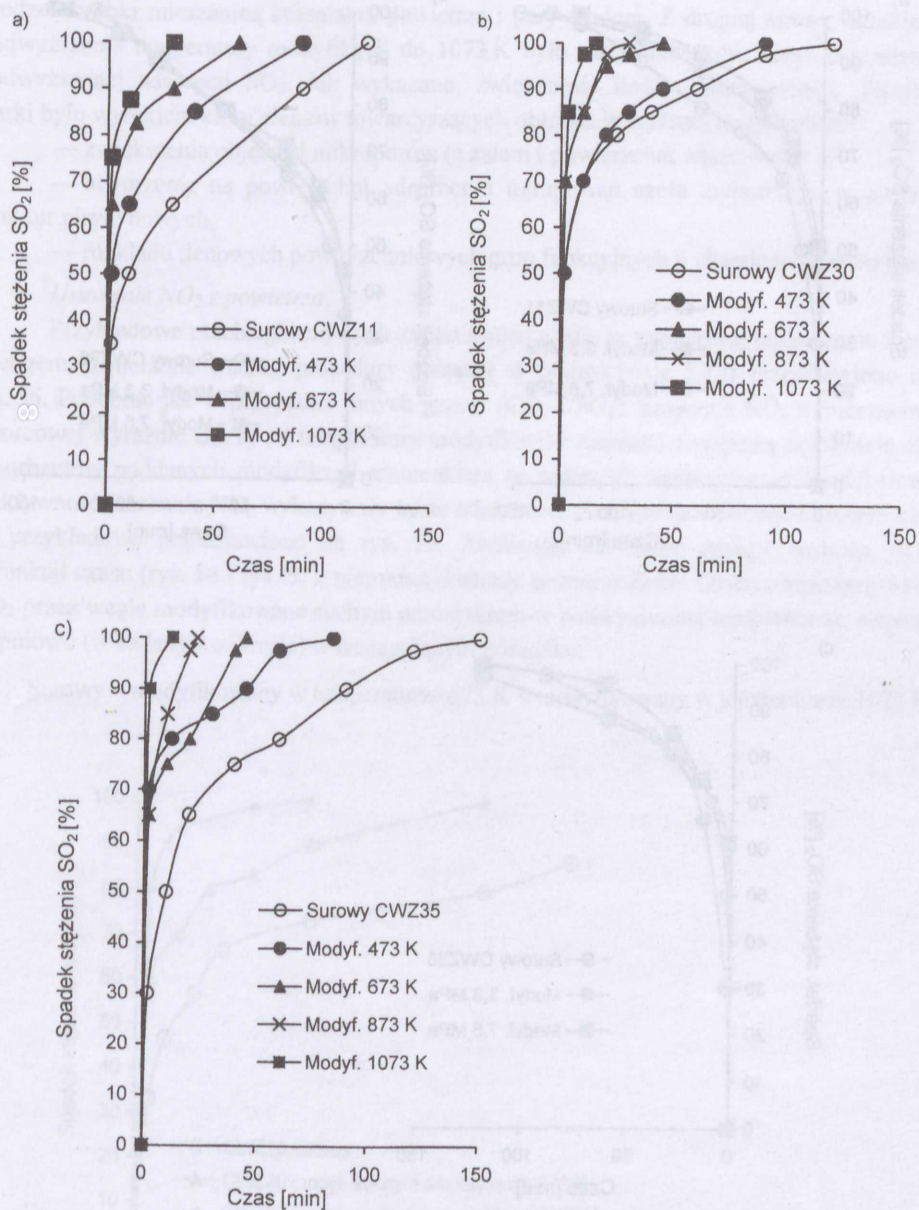
Rys. 53. Adsorpcja CO_2 (TG) na węglach aktywnych modyfikowanych w odniesieniu do adsorbentu surowego

hydowych [179] oraz węgla aktywnych uzyskanych na drodze pirolizy cukru i różnych związków organicznych zawierających azot, jak np. mocznik, akrydyna czy karbazol [180]. Jak wykazano, temperatura aktywacji jest czynnikiem istotnie wpływającym na chemię powierzchni adsorbentu. Niska temperatura aktywacji (673 K i 773 K) pozwoliła na otrzymanie efektywnych adsorbentów ditlenku węgla, zawierających ugrupowania amidowe (a zatem grupy NH, NH₂), grupy NH i NH₂ związane bezpośrednio z matrycą węglową oraz grupy NH₄⁺. W temperaturach powyżej 873 K wspomniane ugrupowania ulegają zarówno rozkładowi [181], jak i konwersji do struktur o charakterze aromatycznym, wbudowanych w matrycę węglową [77, 182]. Z tego powodu skutkiem aktywacji prowadzonej w temperaturach powyżej 873 K jest otrzymanie adsorbentów charakteryzujących się niższą efektywnością usuwania CO₂, zawierających azot, głównie w postaci sześcioczłonowych struktur poliaromatycznych.

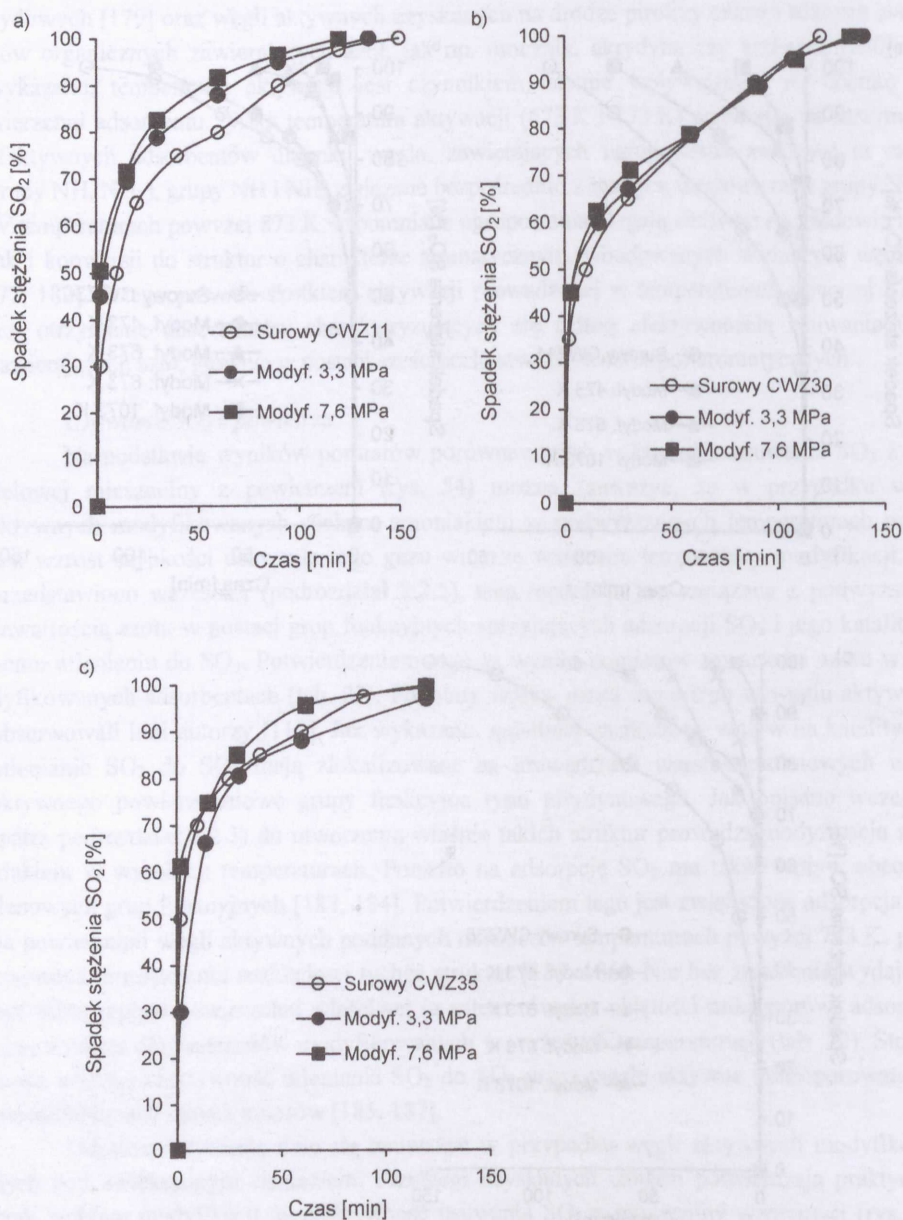
Usuwanie SO₂ z powietrza

Na podstawie wyników pomiarów porównawczych w kierunku usuwania SO₂ z modelowej mieszaniny z powietrzem (rys. 54) można zauważyć, że w przypadku węgla aktywnych modyfikowanych suchym amoniakiem w podwyższonych temperaturach regułą jest wzrost szybkości usuwania tego gazu wraz ze wzrostem temperatury modyfikacji. Jak przedstawiono wcześniej (podrozdział 2.2.5), taka tendencja jest związana z podwyższoną zawartością azotu w postaci grup funkcyjnych sprzyjających adsorpcji SO₂ i jego katalitycznemu utlenianiu do SO₃. Potwierdzeniem tego są wyniki pomiarów zawartości azotu w modyfikowanych adsorbentach (tab. 23). Podobny wpływ azotu zawartego w węglu aktywnym obserwowali inni autorzy [110]. Jak wykazano, najsilniej zaznaczony wpływ na katalityczne utlenianie SO₂ do SO₃ mają zlokalizowane na krawędziach warstw grafenowych węgla aktywnego powierzchniowe grupy funkcyjne typu pirydynowego. Jak opisano wcześniej (patrz podrozdział 2.2.5) do utworzenia właśnie takich struktur prowadzi modyfikacja amoniakiem w wysokich temperaturach. Ponadto na adsorpcję SO₂ ma także wpływ obecność tlenowych grup funkcyjnych [183, 184]. Potwierdzeniem tego jest zwiększona adsorpcja SO₂ na powierzchni węgla aktywnych poddanych obróbce w temperaturach powyżej 773 K, przypisywana termicznemu rozkładowi tychże struktur [185, 186]. Nie bez znaczenia wydaje się być także wpływ powierzchni właściwej (a zatem również objętości mikroporów) adsorbentów, wyższej dla materiałów modyfikowanych w wyższych temperaturach (tab. 22). Stosunkowo wysoką efektywność utleniania SO₂ do SO₃ przez węgle aktywne mikroporowate potwierdzają prace innych autorów [185, 187].

Odminną sytuację dało się zauważyć w przypadku węgla aktywnych modyfikowanych pod zwiększonym ciśnieniem. Przebiegi uzyskanych izoterm potwierdzają praktycznie brak wpływu modyfikacji na efektywność usuwania SO₂ z mieszaniny wzorcowej (rys. 55). Niewielkie różnice w powierzchni właściwej adsorbentów modyfikowanych ciśnieniowo (tab. 22), w połączeniu z podwyższoną zawartością azotu (tab. 23), wyraźnie wskazują na to, że modyfikacja pod zwiększonym ciśnieniem powoduje wbudowanie do struktury węgla aktywnego grup funkcyjnych (patrz podrozdział 8.1), których obecność nie ma istotnego wpływu na zachowanie się adsorbentów w stosunku do SO₂. Podobne tendencje obserwowali także inni autorzy [107]. Potwierdzono nieznaczny wzrost efektywności usuwania SO₂ z powietrza przez



Rys. 54. Wpływ temperatury modyfikacji węgli aktywnych suchym amoniakiem (ciśnienie atmosferyczne) na usuwanie SO_2 z powietrza (293 K, $\text{RH} = 0\%$): a) CWZ11; b) CWZ30; c) CWZ35



Rys. 55. Wpływ ciśnienia modyfikacji (w temperaturze 473 K) węgli aktywnych modyfikowanych amoniakiem generowanym in situ z mieszaniny $\text{NH}_4\text{Cl}+\text{NaOH}$ na usuwanie SO_2 z powietrza (293 K, RH = 0%): a) CWZ11; b) CWZ30; c) CWZ35

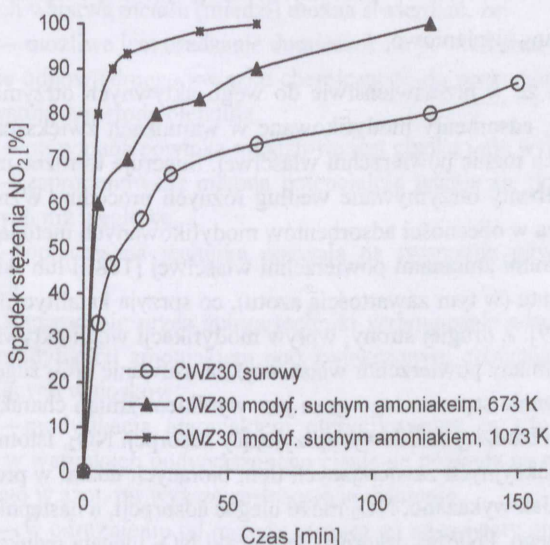
węgle wzbogacone w azot otrzymywane w stosunkowo wysokiej temperaturze 873 K na drodze obróbki mieszaniną amoniaku, powietrza i pary wodnej. Z drugiej strony, skutkiem podwyższenia temperatury modyfikacji do 1073 K było otrzymanie adsorbentu o znacznie podwyższonej adsorpcji SO_2 . Jak wykazano, zwiększenie ilości adsorbowanego ditlenku siarki było wynikiem kilku efektów towarzyszących obróbce w wyższej temperaturze:

- zwiększenia objętości mikroporów (a zatem i powierzchni właściwej),
- utworzenia na powierzchni adsorbentu ugrupowań azotu związanego w postaci struktur pirydynowych,
- rozkładu tlenowych powierzchniowych grup funkcyjnych o charakterze kwaśnym.

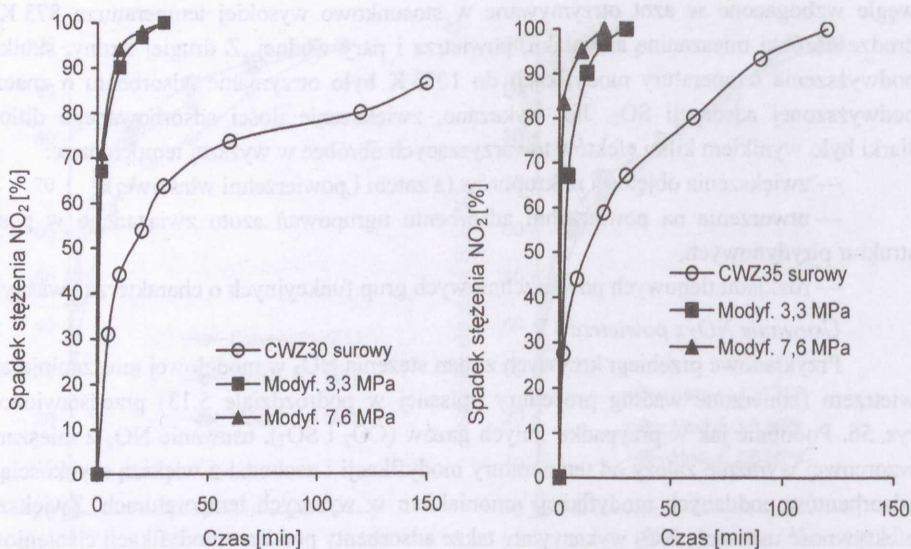
Usuwanie NO_2 z powietrza

Przykładowe przebiegi krzywych zmian stężenia NO_2 w modelowej mieszaninie z powietrzem (zmierzone według procedury opisanej w podrozdziale 5.13) przedstawiono na rys. 56. Podobnie jak w przypadku innych gazów (CO_2 i SO_2), usuwanie NO_2 z mieszaniny wzorcowej wyraźnie zależy od temperatury modyfikacji i zachodzi z większą szybkością dla adsorbentów poddanych modyfikacji amoniakiem w wyższych temperaturach. Zwiększoną efektywność usuwania NO_2 wykazywały także adsorbenty poddane modyfikacji ciśnieniowej, co przykładowo przedstawiono na rys. 57. Analizując obliczone zmiany stężenia NO_2 w funkcji czasu (rys. 56 i rys. 57), nietrudno dostrzec pewne różnice. Efektywność usuwania NO_2 przez węgle modyfikowane suchym amoniakiem w podwyższonej temperaturze wzrasta stopniowo (w badanym zakresie) w następującym porządku:

Surowy < modyfikowany w temperaturze 673 K < modyfikowany w temperaturze 1073 K



Rys. 56. Wpływ modyfikacji węgla aktywnego CWZ30 amoniakiem na usuwanie NO_2 z suchego powietrza



Rys. 57. Wpływ modyfikacji węgla aktywnych CWZ30 i CWZ35 amoniakiem pod zwiększonym ciśnieniem na usuwanie NO₂ z suchego powietrza

Dla porównania modyfikacja pod zwiększonym ciśnieniem prowadzi do otrzymania materiałów znacznie zwiększających szybkość usuwania NO₂. Ich działanie w kierunku obniżenia stężenia tego gazu w powietrzu praktycznie nie zależy od ciśnienia zastosowanego podczas modyfikacji. Tak więc można stwierdzić, że w stosowanym zakresie ciśnień modyfikacji efektywność działania tych adsorbentów pozostaje w następującym porządku:

Surowy << modyfikowany ciśnieniowo

Należy zwrócić uwagę, że w przeciwieństwie do węgla aktywnych otrzymanych na drodze modyfikacji termicznej, adsorbenty modyfikowane w warunkach zwiększonego ciśnienia nie wykazywały istotnych różnic powierzchni właściwej. Sugeruje to różne mechanizmy usuwania NO₂ przez adsorbenty otrzymywane według różnych procedur. Wzrost szybkości usuwania NO₂ z powietrza w obecności adsorbentów modyfikowanych metodą termiczną można tłumaczyć odpowiednimi zmianami powierzchni właściwej [188] i/lub składu chemicznego powierzchni adsorbentu (w tym zawartością azotu), co sprzyja katalitycznej redukcji NO_x do azotu [141, 143, 189]. Z drugiej strony, wpływ modyfikacji węgla aktywnych metodą ciśnieniową (minimalne zmiany powierzchni właściwej) na usuwanie NO₂ sugeruje wyraźnie, że efektywniejsze obniżenie stężenia tego gazu jest wynikiem zmian charakteru chemicznego powierzchni węgla na bardziej zasadowy, sprzyjający adsorpcji NO₂. Istotna wydaje się być także obecność grup funkcyjnych zawierających tlen, biorących udział w procesie redukcji NO₂ do NO [190, 191]. Jak wykazano, NO₂ może ulegać adsorpcji, a następnie desorpcji z powierzchni węgla aktywnego. Podczas desorpcji cząsteczki NO₂ ulegają redukcji do NO [192] z udziałem tlenowych kompleksów powierzchniowych, a redukcja do N₂ nie zachodzi. Na tej podstawie można wnioskować, że obserwowany spadek stężenia NO₂ w mieszaninie modelowej jest związany z jego przereagowaniem do NO.

9. Podsumowanie i wnioski

Jak wykazano w przeglądzie literatury niniejszej rozprawy, pomimo ogromnego nakładu pracy badawczej, materiały węglowe zawierające pierwiastki obce wymagają ciągłego dalszego rozpoznawania i udoskonalania. Niektóre z nich, tzn. węgle aktywne zawierające TiO_2 , włókna węglowe pokryte warstwą miedzi oraz węgle aktywne wzbogacone w azot, były przedmiotem badań autora. Przeprowadzone badania pozwoliły na sformułowanie wniosków istotnych z punktu widzenia praktycznego zastosowania.

Autor podjął próby uzyskania węgla aktywnego zawierającego TiO_2 , wprowadzając prekursor tego związku do węgla kamiennych. Uzyskane wyniki badań pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

- dla ograniczenia wzrostu cząstek substancji obcych (TiO_2) wprowadzanych do węgla wskazana jest minimalizacja czasu utrzymywania materiału w wysokich temperaturach,

- w porównaniu z tradycyjną metodą impregnacji wprowadzanie TiO_2 do węgla na etapie prekursora pozwala na bardziej stabilne jego osadzenie w produkcie (węglu aktywnym), a tym samym na zwiększenie odporności na wymywanie wodą,

- struktura porowata produktu oraz siła wiązania ditlenku tytanu wprowadzonego do węgla aktywnego zależą od właściwości prekursora węgla (zawartości składników lotnych i związków nieorganicznych) oraz warunków otrzymywania (czas aktywacji).

Na podstawie opracowanej przez autora metody otrzymywania materiałów węglowych pokrytych warstwą metalu (miedzi) można stwierdzić, że:

- możliwe jest osadzanie domieszek na powierzchni włókna węglowego przez wprowadzenie odpowiedniego związku chemicznego do prekursora węgla i odpowiednią obróbkę wykorzystującą metodę blending,

- otrzymana powłoka miedziowa jest gładka i nie wykazuje zauważalnych defektów,

- zaproponowana metoda potencjalnie nadaje się do tworzenia powłok na materiałach innych niż węglowe,

- opracowana technika pozwala na tworzenie powłok na materiałach o różnych kształtach.

Opracowanie przez autora techniki wzbogacania adsorbentów węglowych w azot na drodze modyfikacji amoniakiem pod zwiększonym ciśnieniem pozwoliło na sformułowanie następujących wniosków:

- modyfikacja amoniakiem otrzymywanym *in situ* w reakcji mieszaniny NH_4Cl i NaOH w warunkach podwyższonego ciśnienia pozwala na tym większe wzbogacenie węgla aktywnego w azot, im wyższe zastosowano ciśnienie,

- w odróżnieniu od metody termicznej adsorbenty otrzymywane metodą ciśnieniową charakteryzuje porównywalna z materiałem surowym powierzchnia właściwa,

- procesy modyfikacji termicznej i ciśnieniowej prowadzą do produktów wykazujących zwiększoną zawartość azotu, jednakże związane w różny sposób, zależny od metody,

— adsorbenty uzyskane metodą ciśnieniową i termiczną wykazują podobną, zwiększoną w porównaniu z adsorbentami niemodyfikowanymi aktywność podczas usuwania fenolu z wody, adsorpcji CO_2 oraz redukcji stężenia NO_2 w powietrzu,

— w odróżnieniu od metody termicznej podczas stosowania metody ciśnieniowej uzyskano adsorbenty usuwające SO_2 ze skutkiem podobnym jak adsorbenty niemodyfikowane.

Literatura

- [1] McEnnay B., Structure and Bonding in Carbon Materials, in: *Carbon Materials for Advanced Technologies*, ed. T. D. Burchell, Amsterdam, Lausanne, New York, Oxford, Shannon, Singapore, Tokyo, Pergamon 1999.
- [2] Harris P. J. F., *Carbon Nanotubes and Related Structures: New Materials for the Twenty-first Century*, Cambridge, Cambridge University Press 1999.
- [3] Coleman J. N., Khan U., Blau W. J., Gun'ko Y. K., Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites, *Carbon*, 2006, Vol. 44, No. 9, s. 1624.
- [4] Duclaux L., Review of the doping of carbon nanotubes (multiwalled and single-walled), *Carbon*, 2002, Vol. 40, No. 10, s. 1751.
- [5] Fiorito S., Serafino A., Andreola F., Bernier P., Effects of fullerenes and single-wall carbon nanotubes on murine and human macrophages, *Carbon*, 2006, Vol. 44, No. 6, s. 1100.
- [6] Marsh H., Carbon Materials: An Overview of Carbon Artifacts, in: *Introduction to Carbon Technologies*, ed. H. Marsh, E. A. Heintz, F. Rodriguez-Reinoso, Alicante, Universidad de Secretariado de Alicante, Publicationes 1997.
- [7] Inagaki M., *New Carbons-Control of Structure and Functions*, Amsterdam, Lausanne, New York, Oxford, Shannon, Singapore, Tokyo, Elsevier 2000, ISBN-13: 978-0-08-043713-3.
- [8] Przepiórski J., Activated Carbon filters and their industrial applications, in: *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*, ed. T. J. Bandosz, Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Singapore, Sydney, Tokyo, Academic Press 2006.
- [9] Yin C. Y., Aroua M. K., Daud W. M. A. W., Review of modifications of activated carbons for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions, *Sep. Purif. Technol.* 2007, Vol. 52, s. 403.
- [10] Bokros J., Deposition, structure, and properties of pyrolytic carbon, in: *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol. 5, ed. P. L. Walker, New York, Mercei Dekker 1969, s. 3.
- [11] Narisawa M., Adachi M., Suoma I., High-temperature creep and resultant anisotropy in ultrasonic velocity in isotropic graphite, *J. Mater. Sci.*, 1994, Vol. 29, No. 3, s. 708.
- [12] Inagaki M., Tachikawa H., Nakahashi T., Konno H., Hishiyama Y., The chemical bonding state of nitrogen in Kapton-derived carbon film and its effect on the graphitization process, *Carbon*, 1998, Vol. 36, No. 7—8, s. 1021.
- [13] Bourgerette C., Oberlin A., Inagaki M., Structural changes from polyimide films to graphite: Part IV. Novax and PPT, *J. Mater. Res.* 1995, Vol. 10, No. 4, s. 1024.
- [14] Abrahamson J., Graphite sublimation temperatures, carbon arcs and crystallite erosion, *Carbon*, 1974, Vol. 12, No. 2, s. 111.
- [15] Bundy F. P., Direct Conversion of Graphite to Diamond in Static Pressure Apparatus, *J. Chem. Phys.* 1963, Vol. 38, No. 3, s. 631.
- [16] *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6th Edition, Weinheim, Wiley-VCH 2002.
- [17] Derbyshire F., Jagtoyen M., Thwaites M., Activated Carbons-Production and Application, in: *Porosity in Carbons*, ed. J. W. Patrick, London, Melbourne, Auckland, Edward Arnold 1995.
- [18] Rodriguez-Reynoso F., Carbon as a Catalyst Support, in: *Porosity in Carbons*, ed. J. W. Patrick, London, Melbourne, Auckland, Edward Arnold 1995.
- [19] Radovic L. R., Sudhakar C., Carbon as a catalyst support, in: *Introduction to Carbon Technologies*, ed. H. Marsh, E. A. Heintz, F. Rodriguez-Reinoso, Alicante, Universidad de Alicante, Secretariado de Publicationes 1997.

- [20] *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4 ed., John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [21] Lahaye J., The chemistry of carbon surfaces, *Fuel*, 1998, Vol. 77, No. 6, s. 543.
- [22] Laszlo K., Tombacz E., Josepovits K., Effect of activation on the surface chemistry of carbons from polymer precursors, *Carbon*, 2001, Vol. 39, No. 8, s. 1217.
- [23] Zielke U., Huttinger K. J., Hoffman W. P., Surface-oxidized carbon fibers: I. Surface structure and chemistry, *Carbon*, 1996, Vol. 34, No. 8, s. 983.
- [24] Zawadzki J., Infrared spectroscopy in surface chemistry of carbon, in: *Chemistry and Physics of Carbon*, ed. P. A. Thrower, New York, Marcel Dekker 1989, Vol. 21, s. 47.
- [25] Rodriguez-Reinoso F., Activated Carbon: Structure, characterization preparation and applications, in: *Introduction to Carbon Technologies*, ed. H. Marsh, E. A. Heintz, F. Rodriguez-Reinoso, Alicante, Universidad de Alicante, Secretariado de Publicaciones 1997.
- [26] Bansal R. P., Donnet J. B., Stoeckli F., *Active Carbon*, New York, Mercel Dekker 1988, ISBN 10: 0824778421.
- [27] Sing K. S. W., The use of physisorption for the characterization of microporous carbons, *Carbon*, 1989, Vol. 27, No. 1, s. 5.
- [28] Rodriguez-Reinoso F., Molina-Sabio M., Munecas M. A., Effect of microporosity and oxygen surface groups of activated carbon in the adsorption of molecules of different polarity, *J. Phys. Chem.*, 1992, Vol. 96, No. 6, s. 2707.
- [29] Wigmans T., Fundamentals and practical implications of activated carbon production by partial gasification of carbonaceous materials, in: *Carbon and Coal Gasification*, ed. J. L. Figueiredo, J. A. Moulijn, Dordrecht, Martinus Nijhoff 1989.
- [30] Auer E., Freund A., Pietsch J., Tacke T., Carbons as Supports for Industrial Precious Metal Catalysts, *Appl. Catal. A: General*, 1998, Vol. 173, No. 2, s. 259.
- [31] Ehrburger P., Dispersion of small particles on carbon surfaces, *Adv. Coll. Interface Sci.*, 1984, Vol. 21, No. 3—4, s. 275.
- [32] Wang S., Lu G. Q., Effects of acidic treatments on the pore and surface properties of Ni catalyst supported on activated carbon, *Carbon*, 1998, Vol. 36, No. 3, s. 283.
- [33] Lodewyckx P., Adsorption of chemical warfare agents, in: *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*, ed. T. J. Bandoz, Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Singapore, Sydney, Tokyo, Academic Press 2006, s. 475.
- [34] Skowroński J. M., Walkowiak M., Lithium intercalation into CrO_3 -GIC and its derivatives, *J. Solid State Elektrochem*, 2003, Vol. 8, s. 23.
- [35] Zheng T., Dahn J., Applications of Carbon in Lithium-Ion Batteries, in: *Carbon Materials in Advanced Technologies*, ed. T. D. Burchell, Amsterdam, Lausanne, New York, Oxford, Shannon, Singapore, Tokyo, Pergamon 1999, s. 341.
- [36] Skowroński J. M., Knofczyński K., Yamada Y., Mechanism of lithium insertion in hollow carbon fibers-based anode, *Solid State Ionics*, 2003, Vol. 157, s. 133.
- [37] Skowroński J. M., Graphite Intercalation Compounds, in: *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Vol. 1, ed. H. S. Nalwa, Chichester, Wiley & Sons 1997.
- [38] Henning K. D., Schäfer S., Impregnated activated carbon for environmental protection, *Gas Sep. Purif.*, 1993, Vol. 7, No. 4, s. 235.
- [39] Hall P. G., Gittings P. M., Winn J. M., Robertson J., Sorption of phosphine by activated carbon cloth and the effects of impregnation with silver and copper nitrates and the presence of water, *Carbon*, 1985, Vol. 23, No. 4, s. 353.
- [40] Ecologix Environmental Systems, LLC, Batch Treatment Systems, http://www.ecologixsystems.com/c_impregnated.shtml (data ostatniego dostępu 21.04.2005).

- [41] Henning K. D., Schäfer S., Impregnated activated carbon for environmental protection, <http://www.activated-carbon.com/enviro.html> (data ostatniego dostępu 01.02.2007).
- [42] Alvim Ferraz M. C. M., Cabral Monteiro J. L., Structure of Impregnated Active Carbons Produced with Almond Shells — Influence of Impregnation Methodology, *Fuel*, 2000, Vol. 79, No. 6, s. 645.
- [43] Bradley R. H., Clackson I. L., Turner A., *Ext. Abstr. 20th Bienn. Conf. Am. Carbon Soc.*, Santa Barbara 1991, s. 90.
- [44] Alvim-Ferraz M. C. M., Todo-Bom Gaspar C. M., Impregnated active carbons to control atmospheric emissions: I. Influence of the impregnated species on the porous structure, *J. Colloid. Interf. Sci.*, 2003, Vol. 259, No. 1, s. 133.
- [45] Kim D. J., Yie J. E., Role of copper chloride on the surface of activated carbon in adsorption of methyl mercaptan, *J. Coll. Interf. Sci.*, 2005, Vol. 283, No. 2, s. 311.
- [46] Al-Khatib M. F., Iyuke S. E., Mohamad A. B., Daud W. R. W., Kadhum A. A. H., Shariff A. M., Yarmo M. A., The effect of impregnation of activated carbon with $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ on its porosity, surface composition and CO gas adsorption, *Carbon*, 2002, Vol. 40, No. 11, s. 1929.
- [47] Molina-Sabio M., Perez V., Rodriguez-Reinoso F., Impregnation of activated carbon with chromium and copper salts: Effect of porosity and metal content, *Carbon*, 1994, Vol. 32, No. 7, s. 1259.
- [48] Maroto Valer M. M., Tang Z., Zhang Y., CO_2 capture by activated and impregnated anthracites, *Fuel Process. Technol.*, 2005, Vol. 86, No. 14—15, s. 1487.
- [49] Ziętek S., Świątkowski A., Szmigielski R., Paliczuk D., Skubiszewska-Zięba J., Influence of Presence of Inert Impregnant (NaCl) on Adsorptive Characteristics of Activated Carbon, *Adsorption*, 2005, Vol. 11, s. 715.
- [50] Carrott P. J. M., Ribeiro Carrott M. M. L., Mourao P. A. M., Pore size control in activated carbons obtained by pyrolysis under different conditions of chemically impregnated cork, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, Vol. 75, No. 2, s. 120.
- [51] Kloubek J., Investigation of impregnant deposition in active carbon, *Carbon*, 1981, Vol. 19, No. 4, s. 303.
- [52] Fortier H., Zelenietz C., Dahn T. R., Westreich P., Stevens D. A., Dahn J. R., SO_2 adsorption capacity of K_2CO_3 -impregnated activated carbon as a function of K_2CO_3 content loaded by soaking and incipient wetness, *Appl. Surf. Sci.*, 2007, Vol. 253, No. 6, s. 3201.
- [53] Lorenzen L., van Deventer J. S. J., Landi W. M., Factors affecting the mechanism of the adsorption of arsenic species on activated carbon, *Miner. Eng.*, 1995, Vol. 8, No. 4—5, s. 557.
- [54] Oya A., Yoshida S., Alcaniz-Monge J., Linares-Solano A., Preparation and properties of an antibacterial activated carbon fiber containing mesopores, *Carbon*, 1996, Vol. 34, No. 1, s. 53.
- [55] Doudiah A., Marecot P., Labruquere S., Barbier J., Stability of supported platinum catalysts in aqueous phase under hydrogen atmosphere, *Appl. Catal. A: General*, 2001, Vol. 210, No. 1—2, s. 111.
- [56] Montassier C., Dumas J. M., Granger P., Barbier J., Deactivation of supported copper based catalysts during polyol conversion in aqueous phase, *Appl. Catal. A.*, 1995, Vol. 121, No. 2, s. 231.
- [57] Vleeming J. H., Kuster B. F. M., Marin G. B., Oudet F., Courtine P., Graphite-Supported Platinum Catalysts: Effects of Gas and Aqueous Phase Treatments, *J. Catal.*, 1997, Vol. 166, No. 2, s. 148.
- [58] Przepiórski J., Yoshizawa N., Yamada Y., Activated carbons containing TiO_2 : Characterization and influence of a preparation method on the state of TiO_2 supported, *J. Mater. Sci.*, 2001, Vol. 36, No. 17, s. 4249.

- [59] Tamai H., Tataoka Y., Nishiyama F., Yasuda H., Characteristics and catalytic activity of carbons obtained from pitch containing noble metal complexes, *Carbon*, 2000, Vol. 38, No. 6, s. 899.
- [60] Miyanaga S., Hiwara A., Yasuda H., Preparation and High Bacteriostatic Action of the Activated Carbons Possessing Ultrafine Silver Particles, *Sci. Technol. Adv. Mater*, 2002, Vol. 3 No. 2, s. 103.
- [61] Tamai H., Kouzu M., Yasuda H., Preparation of highly mesoporous and high surface area activated carbons from vinylidene chloride copolymer containing yttrium acetylacetonate, *Carbon*, 2003, Vol. 41, No. 8, s. 1678.
- [62] Watson S. S., Beydoun D., Scott J. A., Amal R., The effect of preparation method on the photoactivity of crystalline TiO_2 particles, *Chem. Eng. J.*, 2003, Vol. 95, No. 1—3, s. 213.
- [63] Zhang X., Zhou M., Lei L., TiO_2 photocatalyst deposition by MOCVD on activated carbon, *Carbon*, 2006, Vol. 44, No. 2, s. 325.
- [64] Lorenc-Grabowska E., Gryglewicz G., Gryglewicz S., Development of mesoporosity in activated carbons via coal modification using Ca- and Fe-exchange, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2004, Vol. 76, No. 1—3, s. 193.
- [65] Ozaki J., Ohizumi W., Endo N., Oya A., Yoshida S., Iizuka T., Roman-Martinez M.C., Linares-Solano A., Preparation of platinum loaded carbon fiber by using a polymer blend, *Carbon*, 1997, Vol. 35, No. 10—11, s. 1676.
- [66] Oya A., Yoshida S., Alcaniz-Monge J., Linares-Solano A., Formation of mesopores in phenolic resin-derived carbon fiber by catalytic activation using cobalt, *Carbon*, 1995, Vol. 33, No. 8, s. 1085.
- [67] Hong I. Jiang H., Park Y. D., Kim J. Y., Ha B. K., Metal dispersed activated carbon fibers and their application for removal of SO_x , *Chem. Phys. Lett.*, 2002, Vol. 366, No. 5—6, s. 572.
- [68] Przepiński J., Deposition of additives onto surface of carbon materials by blending method-general conception, *Mat. Chem. Phys.* 2005, Vol. 92, No. 1, s. 1.
- [69] Przepiński J., Yoshida S., Oya A., Structure of K_2CO_3 -loaded activated carbon fiber and its deodorization ability against H_2S gas, *Carbon*, 1999, Vol. 37, No. 12, s. 1881.
- [70] Przepiński J., Morawski A. W., Oya A., Method for Preparation of Copper-Coated Carbon Material, *Chem. Mater.*, 2003, Vol. 15, No. 4, s. 862.
- [71] Ryu S. K., Kim S. Y., Gallego N., Edie D. D., Physical properties of silver-containing pitch-based activated carbon fibers, *Carbon*, 1999, Vol. 37, No. 10, s. 1619.
- [72] Przepiński J., Shiraishi S., Oya A., Potassium — Loaded ACF Against H_2S Gas by blending and Dipping Method: Effect of Subsequent Deodorizations and Regenerations on Deodorant Ability, *J. Odor Res. Eng.*, 1998, Vol. 29, No. 2, s. 108.
- [73] Przepiński J., Abe Y., Yoshida S., Oya A., Preferential supporting of potassium carbonate around the peripheral region of activated carbon fibre, *J. Mater. Sci. Lett.*, 1997, Vol. 16, No. 15, s. 1312.
- [74] Przepiński J., Oya A., K_2CO_3 -loaded Deodorizing Activated Carbon Fibre Against H_2S Gas: Factors Influencing the Deodorizing Efficiency and the Regeneration Method, *J. Mater. Sci. Lett.*, 1998, Vol. 17, No. 8, s. 679.
- [75] Przepiński J., Nakahara M., Oya A., Imamura Y., Jpn. Kokai Tokyo Koho JP 09315810 A2 9 Dec 1997, Nippon Chemical Industrial Co., Ltd., Japan.
- [76] Świątkowski A., Deryło-Marczewska A., Gaworek J., Biniak S., Study of Adsorption Equilibria in the Systems Ternary Liquid Mixtures-Modified Activated Carbons, *J. Coll. Interf. Sci.*, 1999, Vol. 218, s. 480.
- [77] Biniak S., Szymański G., Siedlewski J., Świątkowski A., The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups, *Carbon*, 1997, Vol. 35, No. 12, s. 1799.

- [78] Ermolenko I. N., Lyubliner I. P., Gulko N. V., *Chemically modified carbon fibers and their application*, New York, VCH 1990, s. 155, ISBN 978-3-527-26927-3.
- [79] Lisovskii A., Semiat R., Aharoni C., Adsorption of sulfur dioxide by active carbon treated by nitric acid: I. Effect of the treatment on adsorption of SO₂ and extractability of the acid formed, *Carbon*, 1997, Vol. 35, No. 10—11, s. 1639.
- [80] Pitman C. U. Jr., He G. R., Wu B., Gardner S. D., Chemical modification of carbon fiber surfaces by nitric acid oxidation followed by reaction with tetraethylenepentamine, *Carbon*, 1997, Vol. 35, No. 3, s. 317.
- [81] Mawhinney D. B., Yates Jr. J. T., FTIR study of the oxidation of amorphous carbon by ozone at 300 K — Direct COOH formation, *Carbon*, 2001, Vol. 39, No. 8, s. 1167.
- [82] Morena-Castilla C., Lopez-Ramon M. V., Carrasco-Marin F., Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation, *Carbon*, 2000, Vol. 38, No. 14, s. 1995.
- [83] Deryło-Marczewska A., Świątkowski A., Buczek B., Biniak S., Adsorption equilibria in the systems: Aqueous solutions of organics-oxidized activated carbon samples obtained from different parts of granules, *Fuel*, 2006, Vol. 85, s. 410.
- [84] Hoang H. B., Abanto-Chavez H. J., Kozhemyakina I. A., Hoang K. B., Temkin O. N., Adsorption of Zn(OAc)₂ from aqueous solutions on the surface of activated carbons modified with acetic acid, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2003, Vol. 76, No. 9, s. 1418.
- [85] Beck N. V., Meech S. E., Norman P. R., Pears L. A., Characterisation of surface oxides on carbon and their influence on dynamic adsorption, *Carbon*, 2002, Vol. 40, No. 4, s. 531.
- [86] Shim J. W., Park S. J., Ryu S. K., Effect of modification with HNO₃ and NaOH on metal adsorption by pitch-based activated carbon fibers, *Carbon*, 2001, Vol. 39, No. 11, s. 1635.
- [87] Boehm H. P., Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons, *Carbon*, 1994, Vol. 32, No. 5, s. 759.
- [88] Tamon H., Okazaki M., Influence of acidic surface oxides of activated carbon on gas adsorption characteristics, *Carbon*, 1996, Vol. 34, No. 6, s. 741.
- [89] Giroir-Fendler A., Richard D., Gallezot P., *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals Studies in Surface and Catalysis and Fine Chemicals*, ed. M. Guisnet, J. Barrault, C. Boucoule, D. Duprez, C. Montassier, G. Pe'rot, Amsterdam, Elsevier 1988, Vol. 41, s. 171.
- [90] Rodriguez-Reinoso F., The role of carbon materials in heterogeneous catalysis, *Carbon*, 1998, Vol. 36, No. 3, s. 159.
- [91] Ryu Y. G., Pyun S. I., Kim C. S., Shin D. R., A study on the formation of surface functional groups during oxygen reduction on a platinum-dispersed carbon electrode in an 85% H₃PO₄ solution at elevated temperature, *Carbon*, 1998, Vol. 36, No. 3, s. 293.
- [92] Monser L., Adhoum N., Modified activated carbon for the removal of copper, zinc, chromium and cyanide from wastewater, *Sep. Purif. Technol.*, 2002, Vol. 26, s. 137.
- [93] Kikuchi Y., Qian Q. R., Machida M., Tatsumoto H., Effect of ZnO loading to activated carbon on Pb(II) adsorption from aqueous solution, *Carbon*, 2006, Vol. 44, s. 195.
- [94] Pakuła M., Biniak S., Świątkowski A., Neffe S., Influence of progressive surface oxidation of nitrogen-containing carbon on its electrochemical behaviour in phosphate buffer solutions, *Carbon*, 2002, Vol. 40, s. 1873.
- [95] Szymański S., Karpinski Z., Biniak S., Świątkowski A., The effect of the gradual thermal decomposition of surface oxygen species on the chemical and catalytic properties of oxidized activated carbon, *Carbon*, 2002, Vol. 40, s. 2627.
- [96] Mendendez J. A., Phillips J., Xia B., Radovic L. R., On the Modification and Characterization of Chemical Surface Properties of Activated Carbon: In the Search of Carbons with Stable Basic Properties, *Langmuir*, 1996, Vol. 12, No. 18, s. 4404.
- [97] Shin S., Jang J., Yoon S. H., Mochida I., A study on the effect of heat treatment on functional groups of pitch based activated carbon fiber using FTIR, *Carbon*, 1997, Vol. 35, No. 12, s. 1739.

- [98] Dastgheib S. A., Karanfil T., Adsorption of oxygen by heat-treated granular and fibrous activated carbons, *J. Coll. Interf. Sci.*, 2004, Vol. 274, No. 1, s. 1.
- [99] Świątkowski A., Deryło-Marczewska A., Goworek J., Błazewicz S., Study of adsorption from binary liquid mixtures on thermally treated activated carbon, *Appl. Surf. Sci.*, 2004, Vol. 236, s. 313.
- [100] Błazewicz S., Świątkowski A., Trznadel B. J., The influence of heat treatment on activated carbon structure and porosity, *Carbon*, 1999, Vol. 37, s. 693.
- [101] Hall C. R., Holmes R. J., The preparation and properties of some activated carbons modified by treatment with phosgene or chlorine, *Carbon*, 1992, Vol. 30, No. 2, s. 173.
- [102] Adams L. B., Hall C. R., Holmes R. J., Newton R. A., An examination of how exposure to humid air can result in changes in the adsorption properties of activated carbons, *Carbon*, 1988, Vol. 26, No. 4, s. 451.
- [103] Hall C. R., Holmes R. J., The preparation and properties of some chlorinated activated carbons, part II. Further observations, *Carbon*, 1993, Vol. 31, No. 6, s. 881.
- [104] Evans M. J. B., Halliop E., Liang S., MacDonald J. A. F., The effect of chlorination on surface properties of activated carbon, *Carbon*, 1998, Vol. 36, No. 11, s. 1677.
- [105] Nakamura A., Inui T., Kinomura N., Suzuki T., Effect of chlorine treatment on adsorption properties of phenol-formaldehyde resin-derived char, *Carbon*, 2000, Vol. 38, No. 9, s. 1361.
- [106] Feng W., Borguet E., Vidic R. D., Sulfurization of carbon surface for vapor phase mercury removal – I: Effect of temperature and sulfurization protocol, *Carbon*, 2006, Vol. 44, No. 14, s. 2006.
- [107] Boudou J. P., Chehimi M., Bronek E., Siemienińska T., Bimer J., Adsorption of H_2S or SO_2 on an activated carbon cloth modified by ammonia treatment, *Carbon*, 2003, Vol. 41, No. 10, s. 1999.
- [108] Economy J., Foster K. L., Andreopoulos A. G., Jung J., Tailoring carbon fibers for adsorbing volatiles, *CHEMTECH*, 1992, Vol. 22, No. 10, s. 597.
- [109] Kawabuchi Y., Sotowa C., Kuroda K., Kawano S., Duayne D., Preparation of Active Carbon Fiber with Basic Properties, in: *Extended Abstracts of European Carbon Conference Carbon '96*, Newcastle (UK) 1996, s. 431.
- [110] Raymundo-Pinero E., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A., The role of different nitrogen functional groups on the removal of SO_2 from flue gases by N-doped activated carbon powders and fibres, *Carbon*, 2003, Vol. 41, No. 10, s. 1925.
- [111] Mochida I., Hirayama T., Kisamori S., Kawano S., Fujitsu H., Marked increase of sulfur dioxide removal ability of poly(acrylonitrile)-based active carbon fiber by heat treatment at elevated temperatures, *Langmuir*, 1992, Vol. 8, No. 9, s. 2290.
- [112] Lahaye J., Nanse G., Bargeev A., Strelko V., Porous structure and surface chemistry of nitrogen containing carbons from polymers, *Carbon*, 1999, Vol. 37, No. 4, s. 585.
- [113] Muniz J., Herrero J. E., Fuertes A. B., Treatments to enhance the SO_2 capture by activated carbon fibres, *Appl. Catal. B*, 1998, Vol. 18, No. 1–2, s. 171.
- [114] Fujitsu H., Mochida I., Verheyen V., Perry G., Geoffrey J., Allardice D. J., The influence of modifications to the surface groups of brown coal chars on their flue gas cleaning ability, *Fuel*, 1993, Vol. 72, No. 1, s. 109.
- [115] Li K., Ling L., Lu C., Qiao W., Liu Z., Liu L., Mochida I., Catalytic removal of SO_2 over ammonia-activated carbon fibers, *Carbon*, 2001, Vol. 39, No. 12, s. 1803.
- [116] Boudou J. P., Surface chemistry of a viscose-based activated carbon cloth modified by treatment with ammonia and steam, *Carbon*, 2003, Vol. 41, No. 10, s. 1955.
- [117] Mangun C. L., Benak K. R., Economy J., Foster K. L., Surface chemistry, pore sizes and adsorption properties of activated carbon fibers and precursors treated with ammonia, *Carbon*, 2001, Vol. 39 No. 12, s. 1809–1820.

- [118] Tomlinson J. B., Freeman J. J., Theocharis C. R., The preparation and adsorptive properties of ammonia-activated viscose rayon chars, *Carbon*, 1993, Vol. 31, No. 1, s. 13.
- [119] Bimer J., Salbut P. D., Bierłożecki S., Boudou J. P., Broniek E., Siemienińska T., Modified active carbons from precursors enriched with nitrogen functions: Sulfur removal capabilities, *Fuel*, 1998, Vol. 77, No. 6, s. 519.
- [120] Bimer J., Salbut P. D., Berłożecki S., Boudou J. P., Broniek E., Siemienińska T., Patent PL 182024, June 21, 1996.
- [121] Burg P., Fydrych P., Cagniant D., Nanse G., Bimer J., Jankowska A., The characterization of nitrogen-enriched activated carbons by IR, XPS and LSER methods, *Carbon*, 2002, Vol. 40, No. 9, s. 1521.
- [122] Tereczki B., Kurth R., Boehm H. P., Activation of Carbon Catalysts for Oxidation Reactions by Treatment with Ammonia or Hydrogen Cyanide and Possible Causes for the Loss of Activity During Catalytic Action, in: *Preprints Carbon '80, Internat. Carbon Conf.*, Baden-Baden 1980.
- [123] Chen W., Cannon F. S., Rangel-Mendez J. R., Ammonia-tailoring of GAC to enhance perchlorate removal. I: Characterization of NH₃ thermally tailored GACs, *Carbon*, 2005, Vol. 43, No. 3, s. 573.
- [124] Abotsi G. M. K., Scaroni A. W., Reaction of carbons with ammonia: effects on the surface charge and molybdenum adsorption, *Carbon*, 1990, Vol. 28, No. 1, s. 79.
- [125] Xie F., Phillips J., Silva I. F., Palma M. C., Mendendez J. A., Microcalorimetric study of acid sites on ammonia- and acid-pretreated activated carbon, *Carbon*, 2000, Vol. 38, No. 5, s. 691.
- [126] Pels J. R., Kapteijn F., Moulijn J. A., Zhu Q., Thomas K. M., Evolution of nitrogen functionalities in carbonaceous materials during pyrolysis, *Carbon*, 1995, Vol. 33, No. 11, s. 1641.
- [127] Stańczyk K., Dziembaj R., Piwowarska R. Z., Witkowski S., Transformation of nitrogen structures in carbonization of model compounds determined by XPS, *Carbon*, 1995, Vol. 33, No. 10, s. 1383.
- [128] Stohr B., Boehm H. P., Schlögl R., Enhancement of the catalytic activity of activated carbons in oxidation reactions by thermal treatment with ammonia or hydrogen cyanide and observation of a superoxide species as a possible intermediate, *Carbon*, 1991, Vol. 29, No. 6, s. 707.
- [129] Abe M., Kawashima K., Sakai H., Kaneko K., Amination of activated carbon and adsorption characteristics of its aminated surface, *Langmuir*, 2000, Vol. 16, No. 11, s. 5059.
- [130] Jansen R. J. J., van Bekkum H., XPS of nitrogen-containing functional groups on activated carbon, *Carbon*, 1995, Vol. 33, No. 8, s. 1021.
- [131] Jones C., Sammann E., Effect of low power plasmas on carbon fibre surfaces, *Carbon*, 1990, Vol. 28, No. 4, s. 509.
- [132] Voll M., Boehm H. P., Basische Oberflächenoxide auf Kohlenstoff — IV. Chemische Reaktionen zur Identifizierung der Oberflächengruppen, *Carbon*, 1971, Vol. 9, No. 4, s. 481.
- [133] Boehm H. P., Diehl E., Heck W., Sappok R., Surface Oxides of Carbon, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1964, Vol. 3, No. 10, s. 669.
- [134] Boehm H. P., Mair G., Stohr T., de Rincon A. R., Tereczki B., Carbon as a catalyst in oxidation reactions and hydrogen halide elimination reactions, *Fuel*, 1984, Vol. 63, No. 8, s. 1061.
- [135] Jansen R. J. J., van Bekkum H., Amination and amoxidation of activated carbons, *Carbon*, 1994, Vol. 32, No. 8, s. 1507.
- [136] Davini P., Flue gas desulphurization by activated carbon fibers obtained from polyacrylonitrile by-product, *Carbon*, 2003, Vol. 41, No. 2, s. 277.

- [137] Przepiórski J., Skrodzewicz M., Morawski A. W., High temperature ammonia treatment of activated carbon for enhancement of CO₂ adsorption, *Appl. Surf. Sci.*, 2004, Vol. 225, No. 1—4, s. 235.
- [138] Cho S. M., Properly Apply Selective Catalytic Reduction for NO_x Removal, *Chem. Eng. Prog.*, 1994, Vol. 90, No. 1, s. 39.
- [139] Juntgen H., Kuhl H., *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 22, New York, Marcel Dekker 1989.
- [140] Richter E., Carbon catalysts for pollution control, *Catal. Today*, 1990, Vol. 7, No. 2, s. 93.
- [141] Muniz J., Marban G., Fuertes A. B., Low temperature selective catalytic reduction of NO over polyarylamide-based carbon fibres, *Appl. Catal. B: Environ.*, 1999, Vol. 23, No. 1, s. 25.
- [142] Mochida I., Ogaki M., Fujitsu H., Komatsubara Y., Ida S., Reduction of nitric oxide with activated PAN fibres, *Fuel*, 1985, Vol. 64, No. 8, s. 1054.
- [143] Matzner S., Boehm H. P., Influence of nitrogen doping on the adsorption and reduction of nitric oxide by activated carbons, *Carbon*, 1998, Vol. 36, No. 11, s. 1697.
- [144] Singoredjo L., Kapteijn F., Moulijn J. A., Martin-Martinez J. M., Boehm H. P., Modified activated carbons for the selective catalytic reduction of NO with NH₃, *Carbon*, 1993, Vol. 31, No. 1, s. 213.
- [145] Xu L., Guo J., Jin F., Zeng H., Removal of SO₂ from O₂-containing flue gas by activated carbon fiber (ACF) impregnated with NH₃, *Chemosphere*, 2006, Vol. 62, s. 823.
- [146] Gaur V., Asthana R., Verma N., Removal of SO₂ by activated carbon fibers in the presence of O₂ and H₂O, *Carbon*, 2006, Vol. 44, No. 1, s. 46.
- [147] Strife J. R., Sheehan J. E., Ceramic Coating for Carbon/Carbon Composites, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1988, Vol. 67, No. 2, s. 369.
- [148] Fitzer E., The future of carbon-carbon composites, *Carbon*, 1987, Vol. 25, No. 2, s. 163.
- [149] Lake L., Ting J. M., Vapor Grown Carbon Fiber Composites, in: *Carbon Materials in Advanced Technologies*, ed. T. D. Burchell, Amsterdam, Lausanne, New York, Oxford, Shannon, Singapore, Tokyo, Pergamon 1999.
- [150] Murdie N., Carbon Fibre/Carbon Composites: Production, Properties and Applications, in: *Introduction to Carbon Technologies*, ed. H. Marsh, E. A. Heintz, F. Rodriguez-Reinoso, Alicante, Universidad de Alicante, Secretariado de Publicaciones 1997, s. 597.
- [151] Maahs H. G., Ohlhorst C. W., Barret D. M., Ransone P. O., Sawyer J. W., Response of carbon-carbon composites to challenging environments, in: *Materials Stability and Environmental Degradation*, ed. A. Barkatt, E. D. Verink, Jr., ed. L. R. Smith, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 1988, Vol. 125, s. 15.
- [152] Zhao J. X., Bradt R. C., Walker P. L., Jr., Effect of air oxidation at 873 K on the mechanical properties of a carbon-carbon composite, *Carbon*, 1985, Vol. 23, No. 1, s. 9.
- [153] Jones L. E., Thrower P. A., Walker P. L., Jr., Reactivity and related microstructure of 3d carbon/carbon composites, *Carbon*, 1986, Vol. 24, No. 1, s. 51.
- [154] Abraham S., Pai B. C., Satyanarayana K. G., Vaidyan V. K., Copper coating on carbon fibres and their composites with aluminium matrix, *J. Mater. Sci.*, 1992, Vol. 27, No. 13, s. 3479.
- [155] Ryu Y. M., Yoon E. P., Rhee M. H., The behavior of the nickel layer in an aluminum matrix composite reinforced with nickel coated carbon fiber, *J. Mater. Sci. Lett.*, 2000, Vol. 19, No. 12, s. 1103.
- [156] Zhu Y. C., Ohtani S., Sato Y., Iwamoto N., Influence of boron ion implantation on the oxidation behavior of CVD-SiC coated carbon-carbon composites, *Carbon*, 2000, Vol. 38, No. 4, s. 501.
- [157] Huan J. F., Zeng X. R., Li H. J., Xiong X. B., Huang M., Mullite-Al₂O₃-SiC oxidation protective coating for carbon/carbon composites, *Carbon*, 2003, Vol. 41, No. 14, s. 2825.

- [158] Fritze H., Jojic J., Witke T., Ruscher C., Weber S., Scherrer S., Weiß R., Schultrich B., Borchardt G., Mullite based oxidation protection for SiC-C/C composites in air at temperatures up to 1900K, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1988, Vol. 18, No. 16, s. 2351.
- [159] Fu Q. G., Li H. J., Shi X. H., Li K. Z., Sun G. D., Silicon carbide coating to protect carbon/carbon composites against oxidation, *Scripta Mater.*, 2005, Vol. 52, No. 9, s. 923.
- [160] Huang C. Y., Wu C. C., The EMI shielding effectiveness of PC/ABS/nickel-coated-carbon-fibre composites, *Europ. Polym. J.*, 2000, Vol. 36, No. 12, s. 2729.
- [161] Huang C. Y., Pai J. F., Optimum conditions of electroless nickel plating on carbon fibres for EMI shielding effectiveness of ENCF/ABS composites, *Eur. Polym. J.*, 1998, Vol. 34, No. 2, s. 261.
- [162] Tzeng S. S., Chang F. Y., EMI shielding effectiveness of metal-coated carbon fiber-reinforced ABS composites, *Mater. Sci. Eng.*, 2001, Vol. 302, No. 2, s. 258.
- [163] Jehn H. A., PVD and ECD-competition, alternative or combination?, *Surf. Coat. Technol.*, 1999, Vol. 112, No. 1—3, s. 210.
- [164] Hackl G., Gerhard H., Popovska N., Coating of carbon short fibers with thin ceramic layers by chemical vapor deposition, *Thin Solid Films*, 2006, Vol. 513, No. 1—2, s. 217.
- [165] Sharma S. B., Agarwala R. C., Agarwala V., Satyanarayana K. G., Characterization of carbon fabric coated with Ni-P and Ni-P-ZrO₂-Al₂O₃ by electroless technique, *J. Mater. Sci.*, 2002, Vol. 37, No. 24, s. 5247.
- [166] McKee D. W., Oxidation protection of carbon materials, in: *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 23, ed. P. A. Thrower, New York, Basel, Hong Kong, Marcel Dekker, Ltd. 1991.
- [167] McKee D. W., Borate Treatment of Carbon Fibers and Carbon/Carbon Composites for Improved Oxidation Resistance, *Carbon*, 1986, Vol. 24, No. 6, s. 737.
- [168] Nixon T. D., Cawley J., Oxidation Inhibition Mechanisms in Coated Carbon-Carbon Composites, *J. Am. Ceram. Soc. Vol.*, 1992, Vol. 75, No. 3, s. 703.
- [169] Yamamoto O., Sasamoto T., Inagaki M., Antioxidation of carbon-carbon composites by SiC concentration gradient and zircon overcoating, *Carbon*, 1995, Vol. 33, No. 4, s. 359.
- [170] Isola C., Appendino P., Bosco F., Ferraris M., Salvo M., Protective glass coating for carbon-carbon composites, *Carbon*, 1998, Vol. 36, No. 7—8, s. 1213.
- [171] Qian-Gang F., He-Jun L., Xiao-Hong S., Ke-Zhi L., Jian W., Min H., Oxidation protective glass coating for SiC coated carbon/carbon composites for application at 1773 K, *Mater. Lett.*, 2006, Vol. 60, No. 3, s. 431.
- [172] Strife J., Sheehan J., Ceramic Coatings for Carbon-Carbon Composites, *Ceram. Bull.*, 1988, Vol. 67, No. 2, s. 364.
- [173] Kyono T., Hall I. W., Taya M., Work of fracture of unidirectional metal matrix composites subjected to isothermal exposure, *J. Mater. Sci. Vol.*, 1986, Vol. 21, No. 6, s. 1879.
- [174] Ochiai S., Murakami Y., Theoretical Prediction of Tensile Strength of Fibers as a Function of Thickness of Brittle Zones on Fiber Surfaces Metallurgical Transactions, *Metall. Trans. A*, 1981, Vol. 12, No. 7, s. 1155.
- [175] Przepiorski J., Yoshizawa N., Yamada Y., Preparation and characterization of coal-based activated carbons supporting TiO₂, *Pr. Nauk. Inst. Chem. Technol. Nafty Węgla Politech. Wrocław.*, 1999, Vol. 56, s. 363.
- [176] Seah M. P., Smith G. C., Anthony M. T., AES: Energy calibration of electron spectrometers. I — an absolute, traceable energy calibration and the provision of atomic reference line energies, *Surf. Interface Anal.*, 1990, Vol. 15, No. 5, s. 293.
- [177] Morawski A. W., Kałucki K., Nakashima M., Inagaki M., Modified carbonization of polyacrylonitrile by incorporation of FeCl₂ and Fe(NO₃)₃ — pore structure, *Carbon*, 1994, Vol. 32, No. 8, s. 1457.

- [178] Przepiórski J., Enhanced adsorption of phenol from water by ammonia-treated activated carbon, *J. Hazard. Mater.*, 2006, Vol. 135, No. 1—3, s. 453.
- [179] Drage T. C., Arenillas A., Smith K. M., Pevida C., Piippo S., Snape C. E., Preparation of carbon dioxide adsorbents from the chemical activation of urea-formaldehyde and melamine-formaldehyde resins, *Fuel*, 2007, Vol. 86, s. 22.
- [180] Arenillas A., Drage T. C., Smith K., Snape C. E., CO₂ removal potential of carbons prepared by co-pyrolysis of sugar and nitrogen containing compounds, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2005, Vol. 74, s. 298.
- [181] Vlasov V. M., Oskina I. A., Basicity and nucleophilicity of aryl-containing N-anions, *Russ. J. Org. Chem.*, 2002, Vol. 38, s. 1705.
- [182] El-Sayed Y., Bandoz T. J., Acetaldehyde adsorption on nitrogen containing activated carbons, *Langmuir*, 2002, Vol. 18, s. 3213.
- [183] Lizzio A. A., DeBarr J. A., Effect of surface area and chemisorbed oxygen on the SO₂ adsorption capacity of activated char, *Fuel*, 1996, Vol. 75, No. 13, s. 1515.
- [184] Lizzio A. A., DeBarr J. A., The Mechanism of SO₂ Removal by Carbon, *Energy & Fuels*, 1997, Vol. 11, s. 284.
- [185] Raymundo-Piñero E., Cazorla-Amorós D., Salinas-Martínez de Lecea C., Linares-Solano A., Factors controlling the SO₂ removal by porous carbons: relevance of the SO₂ oxidation step, *Carbon*, 2000, Vol. 38, s. 335.
- [186] Raymundo-Piñero E., Cazorla-Amorós D., Linares-Solano A., Temperature programmed desorption study on the mechanism of SO₂ oxidation by activated carbon and activated carbon fibres, *Carbon*, 2001, Vol. 39, s. 231.
- [187] Daley M. A., Mangun C. L., DeBarr J. A., Riha S., Lizzio A. A., Donnals G. L., Economy J., Adsorption of SO₂ onto oxidized and heat-treated activated carbon fibers (ACFS), *Carbon*, 1997, Vol. 35, No. 3, s. 411.
- [188] Guo J., Lua A. C., Characterization of adsorbent prepared from oil-palm shell by CO₂ activation for removal of gaseous pollutants, *Mater. Lett.*, 2002, Vol. 55, No. 5, s. 334.
- [189] Boldyreff B., Issinger O. G., Tsuji K., Shiraishi I., Combined desulfurization, denitrification and reduction of air toxics using activated coke — 1. Activity of activated coke, *Fuel*, 1997, Vol. 76, No. 6, s. 549.
- [190] Shirahama N., Moon S. H., Choi K. H., Enjoji T., Kawano S., Korai Y., Tanoura M., Mochida I., Mechanistic study on adsorption and reduction of NO₂ over activated carbon fibers, *Carbon*, 2002, Vol. 40, s. 2605.
- [191] Mochida I., Shirahama N., Kawano S., Korai Y., Yasutake A., Tanoura M., Fujii S., Yoshikawa M., NO oxidation over activated carbon fiber (ACF). Part 1. Extended kinetics over a pitch based ACF of very large surface area, *Fuel*, 2000, Vol. 79, No. 14, s. 1713.
- [192] Yang J., Mestl G., Herein D., Schlögl R., Find J., Reaction of NO with carbonaceous materials 2. Effect of oxygen on the reaction of NO with ashless carbon black, *Carbon*, 2000, Vol. 38, s. 729.

Research on preparation and physico-chemical properties of modified carbon materials from the point of view of practical application

Summary

In recent years a rapid growth in the field of advanced technologies including electronics, nanotechnology, biotechnology etc., can be observed. In a consequence, there is a necessity to improve materials being utilized in the production processes. Technology utilizes almost all elements including carbon. The application spectrum of this element substantially widened in last century. Now, carbon constitutes an individual field of science and covers materials known for a long time, as well as those discovered in recent decades. Among a range of carbon materials, carbons containing foreign species are of a special interest. Because modification by mean of loading of foreign elements often strongly influences properties, application area of such materials can be extended. Nevertheless, despite a long history and extensive research, modification processes of carbon materials are often associated with certain difficulties and saddled with undesirable side-effects. In some cases treatments lead to unsatisfactory products or materials obtained in several lots do not reveal repeatable properties. By these reasons this work deals with possibilities to overcome mentioned negative aspects. Besides investigations focused on improvement of known methods, research on novel techniques for loading of foreign species into carbon materials was undertaken. Thus, some carbon materials i. e. activated carbons containing TiO_2 , copper-coated carbon fiber, and nitrogen-enriched activated carbons were researched by the author.

Preparation procedure and characterization of coal-based activated carbons supporting TiO_2 is presented. TiO_2 -loaded activated carbons were prepared through impregnation of coals with TiO_2 precursor followed by traditional carbonization and activation. Decomposition of titanium precursor introduced into three raw coals of a different composition is described and illustrated by XRD patterns taken at different stages of the preparation. Influence of a coal rank and titanium supported on coals on the development of a mesoporous structure is shown. Moreover, influence of activation time on both the Ti content and the size of TiO_2 particles supported in activated carbons is studied. As found, in comparison with the traditional impregnation method done after activation, loading of TiO_2 through carbon precursor impregnation leads to stronger fixation of the titania on the activated carbon. This is reflected by lower susceptibility of TiO_2 to elution with water.

A novel method for preparation of metallic copper-coated carbon fiber is described. The raw material was prepared through blending of isotropic coal pitch with CuBr_2 followed by spinning. In this way a raw copper salt-blended fiber with uniform distribution of copper was obtained. The raw fiber was stabilized with air and next subjected to treatment with hydrogen at temperatures up to 1143 K. XRD and XPS analyses confirmed the presence of metallic copper in the resulted fiber. Additionally, the metal was detected (EPMA maps) predominantly on the surface of the fiber, and obtained coating was smooth and did not exhibit noticeable defects (SEM observations). On the base of obtained results the mechanism of copper diffusion over carbon volume is proposed. In addition some general guidelines concerning extending of the method to other materials are given.

In the last part of the work treatment of commercial activated carbons under elevated pressure with ammonia generated in situ from the stoichiometric mixture of NaOH and NH_4Cl is studied. As confirmed by results of X-ray photoelectron spectroscopy measurements, the treatment can be used for enriching of activated carbon with nitrogen, and the nitrogen content increase achieved by autoclave treatment at 473 K was comparable to the one obtained by treatment in dry ammonia atmosphere at 873 K under atmospheric pressure. Negligible changes in the BET area of activated carbon subjected to the treatment at elevated pressure were confirmed by nitrogen adsorption isotherms (77 K). This was distinct to the activated carbons treated with dry ammonia revealing significantly increased specific

surface area. The influence of the modification method on the structure of surface functional groups formed on activated carbons has been studied. Studies focused on the adsorption from both gas and liquid phases were also carried out. In contrast to raw activated carbons, adsorbents subjected to treatment with ammonia in most cases revealed enhanced adsorption of model acidic compounds used in the research. Adsorbents treated in autolave and modified under atmospheric pressure (873 K) showed comparable efficiency in adsorption of phenol from water, and CO_2 and NO_2 from air. However, distinct to the thermal method, modification under elevated pressure did not result in an increase of SO_2 uptake from air.

Untersuchungen zur Aufarbeitung und physikalisch-chemischen Eigenschaften von modifizierten Kohlenstoffmaterialien aus der Sicht der praktischen Anwendung

Zusammenfassung

In letzter Zeit ist ein rapides Wachstum im Bereich der Spitzentechnologie, beinhaltet u.a. Elektronik, Nanotechnologie, Biotechnologie usw. zu verzeichnen. Daraus ergibt sich, dass es notwendig ist, die im Produktionsprozess verwendeten Materialien zu verbessern. Es werden in diesen technischen Prozessen annähernd alle Elemente, unter ihnen auch Kohlenstoff, verwendet. Das Anwendungsspektrum dieses Elementes hat sich im letzten Jahrhundert stark erweitert. Heutzutage begründet das Element Kohlenstoff ein individuelles Wissenschaftsfeld und überdeckt alle schon lange bekannten Materialien und erstreckt die Werkstoffe, die innerhalb des letzten Jahrzehnts entdeckt worden.

Abgesehen vom Angebot der auf reinem Kohlenstoff basierenden Materialien, geraten spezielle Materialien, die neben Kohlenstoff noch Beimengungen enthalten in den technologischen und wissenschaftlichen Interessensbereich. Der Grund dafür ist, dass diese Beimengungen oftmals einen großen Einfluss auf die Materialeigenschaften haben und sich damit die Möglichkeit ergibt, ihren Anwendungsbereich weiter auszudehnen.

Trotz ausgedehnter wissenschaftlicher Studien zum Modifikationsprozess von kohlenstofffreien Materialien haben diese gezielt modifizierten Kohlenstoffmaterialien oftmals unerwünschte Nebeneigenschaften. In einigen Fällen kommt es sogar dazu, dass trotz exakter Wiederholung der Präparationszyklen, nicht zufrieden stellenden Materialien und Produkten mit unterschiedlichen Eigenschaften erhalten werden. Das ist der Grund dafür, dass sich diese Arbeit mit Möglichkeiten zur Überwindung dieser negativen Aspekte und Probleme befasst. Neben der Erforschung von Verbesserungsmöglichkeiten schon bekannter Methoden, wurden Untersuchungen zu neuen Techniken zur Anreicherung von Beimengungen in Kohlenstoffmaterialien durchgeführt. Solche, auf Kohlenstoff basierende Materialien, wie z.B. Aktivkohle mit TiO_2 -Beimengungen, mit Kupfer beschichtete Kohlefaser und mit Stickstoff angereicherte Aktivkohle wurden vom Verfasser untersucht. Die Präparationsprozedur und die Charakterisierung der auf Kohle basierenden, mit TiO_2 versetzten Aktivkohle sind in der vorliegenden Arbeit beschrieben.

Die mit TiO_2 angereicherte Aktivkohle wurde durch Tränken der Kohle mit TiO_2 -Precursor mit anschließender traditioneller Verkohlung und Aktivierung präpariert. Die Zerlegung des titanhaltigen Precursors, der in drei verschiedene Rohkohlearten eingebracht wurde, wurde mit Hilfe von XRD in unterschiedlichen Präparationsstadien charakterisiert. Die Einflüsse des Inkohlungsgrads und des beigemengten TiO_2 auf die poröse Struktur wurde gezeigt. Weiterhin wurden der Einfluss des Titangehalts und der Einfluss der Größe der TiO_2 -Partikel auf die poröse Struktur studiert.

Es wurde festgestellt, dass im Vergleich mit der traditionellen Imprägnierungsmethode, welche im Anschluss an die Aktivierung erfolgt, führt das Hinzufügen des TiO_2 zum Kohlenstoff-Precursor zu stärkeren Bindung des Titanoxids an die Aktivkohle. Dies spiegelt sich in einer geringeren TiO_2 -Aufnahme einer wässrigen Auswaschung wieder.

Eine neuartige Methode zur Herstellung von mit Kupfer beschichteter Kohlefaser ist beschrieben worden. Das Rohmaterial wurde durch Vermischen von isotropischer Pechkohle mit CuBr_2 und anschließender Faserherstellung. In dieser Art und Weise wurde eine mit Kupfersatz vermischter Kohlefaser mit gleichmäßiger Kupferverteilung hergestellt. Die rohe Faser wurde mit einer Behandlung mit Luft und einer Wasserstoffbehandlung bei 1143 K stabilisiert. XRD und XPS bestätigen die Anwesenheit von metallischem Kupfer in der so erhaltenen Faser. Zusätzlich wurde das Metall (mit Hilfe von EPMA Karten) vorwiegend in den Randgebieten der Faser detektiert. Diese Beschichtung war gleichmäßig und es waren keine Defekte durch SEM-Untersuchungen erkennbar.

Auf der Grundlage der erhaltenen Ergebnisse wurde ein Mechanismus zur Diffusion von Kupfer innerhalb des Kohlenstoffvolumens vorgeschlagen. Zusätzlich wurden noch allgemeine Richtlinien der Ausdehnung der Methode auf andere Materialien betreffend gegeben.

Im letzten Teil der Arbeit wurde die Behandlung von kommerziell genutzten Aktivkohlen mit erhöhten Ammoniakdrücken, wobei der Ammoniak aus einer stöchiometrischen Mischung aus NaOH und NH_4Cl in situ erzeugt wurde, studiert. Gestützt von Ergebnissen der XPS-Messungen, kann das Verfahren genutzt werden, um die Aktivkohle mit Stickstoff anzureichern. Die Erhöhung des Stickstoffsanteils wurde durch eine Behandlung mit Stickstoff im Autoklaven bei 473 K, was einer Behandlung mit trockenem Ammoniak bei 873 K und Normdruck entspricht, erreicht.

Bei erhöhten Drücken, waren keine wesentlichen Veränderungen der BET-Fläche detektierbar, wobei diese mit Hilfe der Stickstoff-Adsorptionsisothermen (77 K) bestimmt wurde. Dies wurde deutlich bei Vergleich mit der mit Ammoniak behandelten Aktivkohle, wobei diese einen signifikanten Anstieg der spezifischen Oberfläche aufweisen.

Die Veränderungsmethode hat einen Einfluss auf die Struktur der funktionellen Oberflächengruppen, was ebenfalls in der Arbeit studiert wurde. Ebenfalls wurde Studien zur Adsorption von Gasphasen und Flüssigkeitsphasen durchgeführt. Im Vergleich zur reinen Aktivkohlen weisen die mit Ammoniak behandelten Aktivkohleproben eine höhere Adsorptionsaktivität bezüglich Säure-Modellverbindungen auf. Adsorbens, welche im Autoklaven modifiziert (Normdruck, 873 K) wurden, weisen eine vergleichbare Effizienz bezüglich der Phenol-Adsorption aus Wasser und CO_2 und NO_2 aus der Luft auf. Dennoch konnte im Vergleich zur thermischen Methode bei der Veränderung unter erhöhten Drücken kein Ergebnis bezüglich einer erhöhten SO_2 -Adsorption aus der Luft detektiert werden.

Biblioteka Główna
Politechniki Szczecińskiej

CZ-P.16343



013-115594-00-0

