PIOTR NOWICKI, ROBERT PIETRZAK

**Pracownia Chemii Stosowanej, Wydział Chemii,
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza
w Poznaniu, ul. Umultowska 89b, 61-614 Poznań
piotrnow@amu.edu.pl, pietrob@amu.edu.pl**

Rozdział 7

WĘGLE AKTYWNE WZBOGACONE W AZOT – OTRZYMYWANIE, WŁAŚCIWOŚCI I POTENCJALNE ZASTOSOWANIE

Niniejsza praca stanowi przegląd literatury poświęconej tematyce węgli aktywnych, ze szczególnym uwzględnieniem węgli wzbogaconych w azotowe grupy funkcyjne. Omówione zostały podstawowe właściwości fizykochemiczne węgli aktywnych, metody ich syntezy i modyfikacji oraz potencjalne kierunki wykorzystania tego typu materiałów.

1. Wprowadzenie

Nieustanny rozwój przemysłu, jak również intensywnie postępująca urbanizacja przyczyniają się do znacznego zanieczyszczenia środowiska naturalnego. Ścieki pochodzące z różnych gałęzi przemysłu, zwiększone zużycie chemikaliów, nawozów sztucznych czy też środków powierzchniowo czynnych stanowią bardzo poważne zagrożenie dla gleb i wód powierzchniowych. Z danych literaturowych [1] wynika, że w wodach pitnych zidentyfikowano już ponad 800 związków organicznych i nieorganicznych, wykazujących bardzo często właściwości kancerogenne. Z drugiej strony, drastycznie rosnąca liczba pojazdów mechanicznych, w połączeniu z emisją gazów pochodzących z procesów spalania paliw kopalnych, powoduje wprowadzenie do atmosfery ziemskiej ogromnych ilości tlenków azotu, siarki i węgla oraz lotnych związków organicznych.

W związku z powyższym, regulacje prawne dotyczące dopuszczalnego poziomu emisji poszczególnych związków ulegają ciągle znacznemu zaostrzaniu, co stymuluje znaczny rozwój badań dotyczących opracowania nowych technologii usuwania zanieczyszczeń. Jednym z możliwych rozwiązań tego problemu (zapobiegającym generowaniu substancji niebezpiecznych dla środowiska) jest zmiana parametrów procesów spalania poprzez zastosowanie tzw. „czystych paliw" lub też istotne zmiany w konstrukcji palenisk. Drugim z proponowanych rozwiązań jest oczyszczanie gazów odlotowych i ścieków przemysłowych metodami adsorpcyjnymi, absorpcyjnymi, bądź też katalitycznymi.

Istotną rolę przy oczyszczaniu gazów i ścieków odgrywają węgle aktywne, które mogą być wykorzystywane nie tylko jako adsorbenty, ale również jako katalizatory, nośniki katalizatorów lub też czynniki redukujące [2]. Obserwowany w ostatnich latach wzrost wykorzystania węgli

aktywnych spowodowany jest przed wszystkim niskim kosztem ich produkcji, bogatą bazą surowcową, jak również korzystnymi właściwościami fizykochemicznymi, takimi jak: silnie rozwinięta powierzchnia właściwa, wysoka wytrzymałość mechaniczna i chemiczna, łatwość degradacji zużytego materiału oraz dobre właściwości jonowymienne, które są w wielu przypadkach znacznie lepsze, niż dla materiałów syntetycznych i mineralnych.

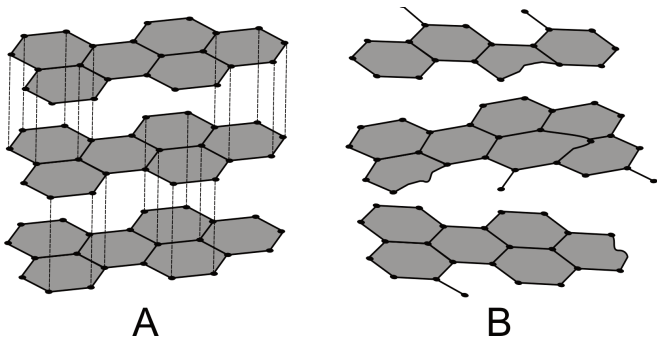
Szczególnie dużym zainteresowaniem wśród węgli aktywnych cieszą się materiały zawierające w swej strukturze różnego rodzaju heteroatomowe grupy funkcyjne, w postaci połączeń węgiel-tlen, węgiel-azot, węgiel-siarka czy też węgiel-halogen. Poprzez odpowiednią modyfikację prekursorów, czy też gotowych węgli aktywnych można bowiem uzyskać materiały o znacznie lepszych właściwościach adsorpcyjnych i katalitycznych lub o ściśle określonym charakterze kwasowo-zasadowym czy też hydrofobowo-hydrofilowym.

2. Budowa chemiczna i struktura porowata węgli aktywnych

Terminem „węgle aktywne" określa się szeroką grupę mikrokrystalicznych materiałów węglowych, charakteryzujących się silnie rozwiniętą powierzchnią właściwą oraz rozbudowaną strukturą porowatą. Jak sama nazwa wskazuje, głównym składnikiem budulcowym tego typu materiałów jest węgiel pierwiastkowy, którego udział mieści się zazwyczaj w przedziale od 85 do 95% wagowych. Pozostałość stanowią pierwiastki takie jak wodór, azot, siarka i tlen oraz substancja mineralna, którą stanowią najczęściej tlenki i węglany różnych metali.

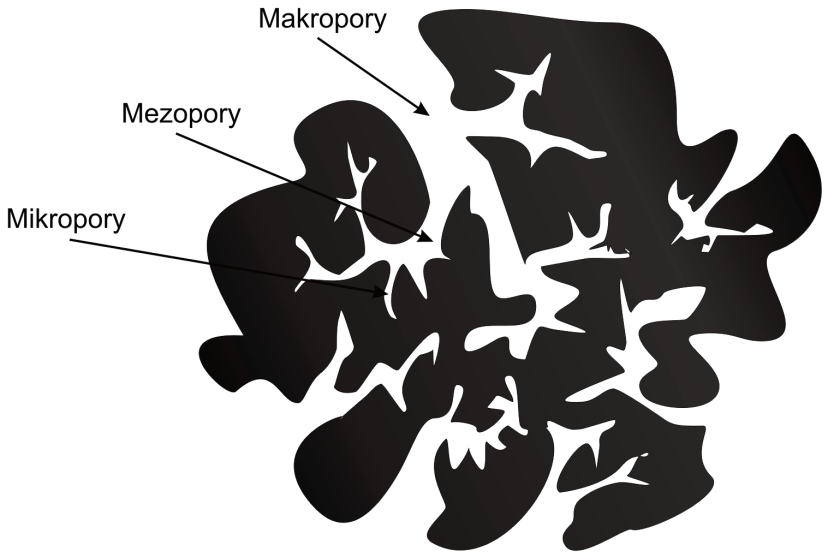
Zawartość domieszek niewęglowych w węglach aktywnych jest w bardzo dużym stopniu uwarunkowana rodzajem prekursora wykorzystanego do ich produkcji, jak również metodą i warunkami jego aktywacji. Stosunkowo łatwe usuwanie substancji mineralnej z węgli aktywnych sugeruje, że nie jest ona związana ze szkieletem węglowym w sposób chemiczny, a jedynie zalega w wytworzonych podczas procesu aktywacji porach. Z kolei heteroatomy obecne w węglach aktywnych tworzą bardzo reaktywne grupy funkcyjne związane z powierzchniowymi atomami węgla (zlokalizowanymi w narożach i na krawędziach krystalitów) lub też mało reaktywne połączenia występujące w przestrzeni międzykrystalitowej oraz w zdefektowanych obszarach poszczególnych płaszczyzn grafenowych, tworzących poszczególne krystality [3].

Właściwości fizykochemiczne węgli aktywnych zależą nie tylko od ich budowy chemicznej, ale również od charakteru ich struktury porowatej. Tekstura węgli aktywnych może być rozpatrywana jako układ przypadkowo ułożonych grafitopodobnych krystalitów, połączonych ze sobą za pomocą wiązań poprzecznych, rozdzielonych przez fragmenty amorficznej substancji węglowej o niskim stopniu uporządkowania oraz przez substancję mineralną pochodzącą z surowca wyjściowego [4]. Krystality tworzące szkielet węgli aktywnych, przypominają pod względem budowy kryształy grafitu (Rys. 1A), jednak w ich przypadku obserwuje się większe i niejednakowe odległości międzywarstwowe, mniejszy stopień uporządkowania oraz obecność wakancji i luk w sieci krystalicznej. Dlatego też strukturę węgli aktywnych nazywa się turbostratyczną (Rys. 1B).



Rys. 1. Porównanie sieci krystalicznej grafitu (A) ze strukturą turbostratyczną (B).

Węgle aktywne są materiałami o silnie rozwiniętej strukturze wewnętrznej, którą stanowią pory o zróżnicowanym rozmiarze i kształcie. Mogą to być jedno lub dwustronnie otwarte kanały o przekroju cylindrycznym, stożkowym, butelkowym lub też szczeliny o równoległych bądź nierównoległych ściankach [5]. Spośród wielu istniejących kryteriów podziału porów, najczęściej stosowaną jest klasyfikacja zaproponowana przez IUPAC [6], dzieląca pory według rozmiarów na trzy podstawowe grupy, tj. mikropory, mezopory i makropory (Rys. 2).



Rys. 2. Schemat struktury porowatej węgli aktywnych.

Mikropory, czyli pory o średnicy poniżej 2 nm, odgrywają główną rolę w procesie adsorpcji. Adsorpcja w tego typu porach określana jest jako objętościowe zapełnianie cząsteczkami adsorbatu. Ze względu na wysoką energią adsorpcji mikropory wykazują największą zdolność sorpcyjną ze wszystkich porów. W obrębie mikroporów wyróżnia się dwie podgrupy tj. ultramikropory (o średnicy poniżej 0.7 nm).

Drugą grupę stanowią mezopory (nazywane często porami przejściowymi), których średnica mieści się w przedziale 2-50 nm. Pełnią one nie tylko funkcję adsorpcyjną, ale stanowią również kanały transportowe dla cząsteczek adsorbatu. Proces adsorpcji w mezoporach polega na sukcesywnym pokrywaniu ich ścianek warstwami adsorbatu, zgodnie z mechanizmem kondensacji kapilarnej.

Ostatnią grupę stanowią pory o średnicy powyżej 50 chanizmu co w mezoporach. Ilość substancji zaadsorbowanej w makroporach jest jednak pomijalnie mała w porównaniu do pozostałych porów, w związku z czym, pełnią one jedynie rolę arterii transportowych [5].

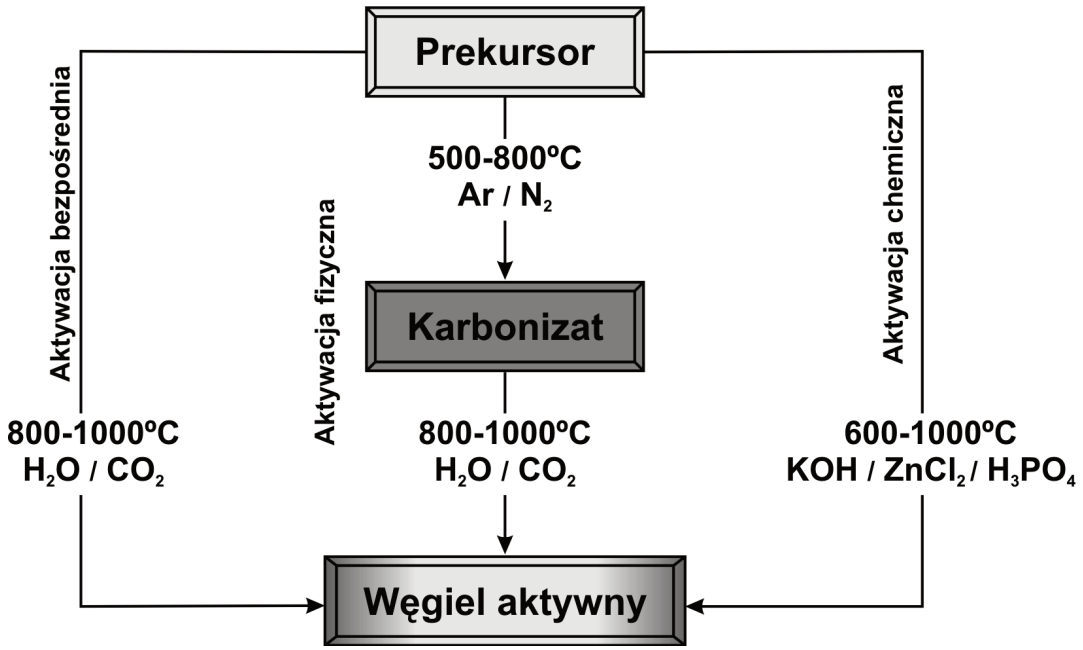
Rodzaj struktury porowatej, wykształconej podczas procesu aktywacji determinuje późniejsze wykorzystanie węgli aktywnych. Powszechnie wiadomo, że do adsorpcji z fazy gazowej najbardziej odpowiednimi materiałami są węgle mikroporowate, podczas gdy sorbenty mezo- i makroporowate znajdują zastosowanie głównie przy usuwaniu zanieczyszczeń z fazy wodnej. Dlatego też prowadzi się różnego rodzaju badania nad uzyskaniem materiałów o ściśle określonym rodzaju lub rozmiarze porów. Materiały o takich właściwościach można uzyskać poprzez zastosowanie technik templatowych, polegających na karbonizacji prekursora w obecności mikroporowatych lub mezoporowatych związków nieorganicznych takich jak zeolity, żele krzemionkowe, szkło porowate, a następnie usunięciu templatu ze struktury uzyskanego węgla aktywnego, poprzez jego rozpuszczenie w kwasie fluorowodorowym lub chlorowodorowym [6]. Zmiany w strukturze porowatej węgli można także spowodować poprzez różnego rodzaju modyfikacje np. utlenianie prekursora za pomocą powietrza lub roztworów kwasów przed procesem aktywacji, jak również przez zwiększanie stopnia wypału podczas aktywacji [7-11].

3. Otrzymywanie węgli aktywach

Prekursorami, czyli surowcami wyjściowymi do produkcji węgli aktywnych mogą być praktycznie dowolne materiały zawierające węgiel pierwiastkowy w połączeniach organicznych. Powinny one jednak charakteryzować się jak najwyższą zawartością węgla pierwiastkowego, niską zawartością części lotnych i substancji nieorganicznej, a zarazem wysoką odpornością mechaniczną i termiczną, a także łatwą dostępnością oraz niską ceną.

Prekursorami węgli aktywnych, wykorzystywanymi na skalę przemysłową są przede wszystkim węgle kopalne o różnym stopniu metamorfizmu oraz drewno, torf i łupiny kokosów [4]. W literaturze można jednak znaleźć ogromną liczbę doniesień na temat otrzymywania węgli aktywnych poprzez fizyczną i chemiczną aktywację różnego rodzaju materiałów odpadowych, zarówno pochodzenia roślinnego (słoma, pestki owoców, łupiny orzechów, kolby kukurydzy, trociny), jak i przemysłowego (zużyte opony, tworzywa sztuczne, odpady papiernicze, szlam osadowy z oczyszczalni ścieków) [12-19]. Takie działania znajdują uzasadnienie nie tylko z pro-ekologicznego punktu widzenia (rozwiązanie problemu z zagospodarowaniem znacznej ilości odpadów), ale również w aspekcie ekonomicznym, prowadzą bowiem do obniżenia kosztów produkcji adsorbentów. Co więcej, z doniesień tych wynika, że znaczna część węgli aktywnych otrzymanych z materiałów odpadowych wykazuje porównywalne, a wielu przypadkach lepsze zdolności sorpcyjne, niż materiały pozyskane z tradycyjnych prekursorów.

Otrzymywanie węgli aktywnych z wyżej wymienionych prekursorów opiera się na jednym z dwóch, znacząco różniących się między sobą mechanizmów (Rys. 3), tj. aktywacji fizycznej, bądź też aktywacji chemicznej [21].



Rys. 3. Schemat otrzymywania węgli aktywnych.

Aktywacja fizyczna (nazywana także termiczną) obejmuje dwa następujące po sobie etapy. Pierwszym z nich jest karbonizacja (piroliza) materiału wyjściowego, prowadzona w wysokiej temperaturze (zazwyczaj 500-1000ºC), w atmosferze gazu obojętnego, najczęściej azotu lub argonu. W trakcie tego procesu dochodzi do rozerwania najmniej trwałych wiązań chemicznych obecnych w prekursorze, a w wyniku postępującej polimeryzacji i polikondensacji, powstaje jednolita masa karbonizatu, o wysokiej zawartości węgla pierwiastkowego. Ponadto, wydzielające się podczas karbonizacji gazy i pary przyczyniają się do wytworzenia pierwotnego systemu porów w otrzymywanym karbonizacie. Drugim etapem jest aktywacja uzyskanego

karbonizatu, polegająca na działaniu wysoką temperaturą (800-1000ºC) w obecności czynnika utleniającego, takiego jak para wodna, tlenek węgla(IV) lub mieszanina tych gazów. Znany jest również wariant aktywacji fizycznej, w którym obydwa wspomniane powyżej etapy zachodzą w tym samym czasie, nazywany aktywacją bezpośrednią.

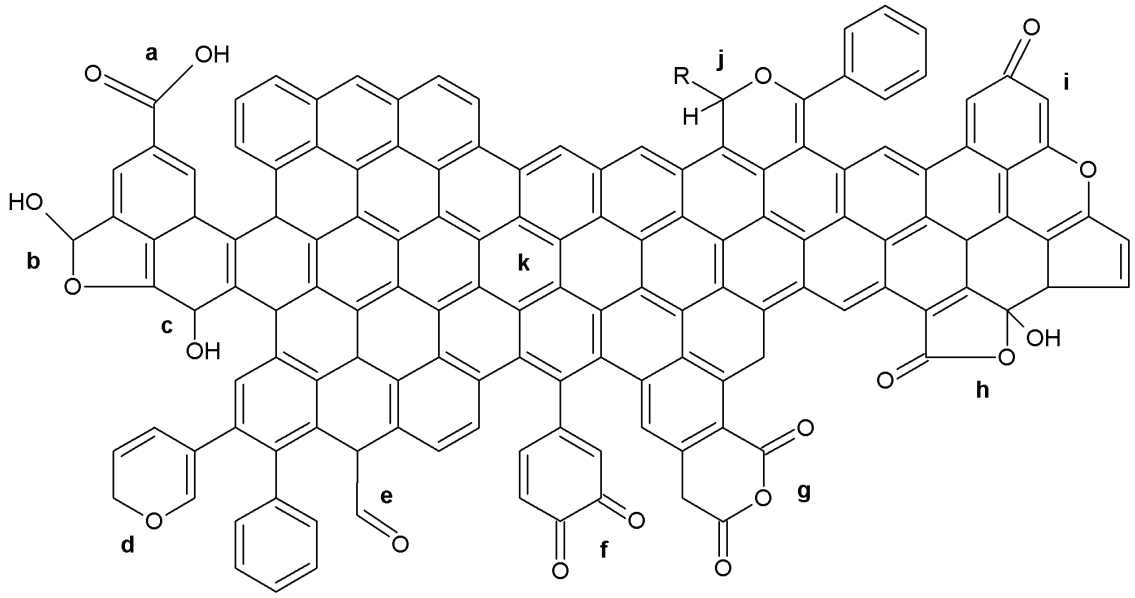
W przeciwieństwie do aktywacji termicznej, aktywacja chemiczna jest procesem jednoetapowym. Prekursor po uprzednim zaimpregnowaniu lub też wymieszaniu z czynnikiem aktywującym poddawany jest obróbce wysokotemperaturowej, w atmosferze gazu obojętnego. Aktywatorami stosowanymi na skalę przemysłową są głównie wodorotlenek potasu, chlorek cynku oraz kwas fosforowy(V) [22]. W warunkach laboratoryjnych używane są także wodorotlenek sodu oraz węglany sodu i potasu. Większa reaktywność czynników aktywujących, stosowanych podczas aktywacji chemicznej, pozwala nie tylko na pominięcie etapu karbonizacji, ale także na obniżenie temperatury procesu oraz skrócenie czasu niezbędnego do efektywnego rozwinięcia struktury porowatej. Niewątpliwe zalety tej metody to także możliwość uzyskania produktu końcowego z dużą wydajnością, charakteryzującego się przy tym silnie rozwiniętą powierzchnią właściwą oraz dobrze zdefiniowaną strukturą porowatą oraz bardzo niską zawartością popiołu. Główną wadą aktywacji chemicznej jest z kolei jej wysoki koszt, wynikający zarówno z konieczności zastosowania drogich i korozyjnych czynników aktywujących, jak również wprowadzenia dodatkowego etapu do procesu technologicznego, tj. usuwania nadmiaru czynnika aktywującego i produktów ubocznych poprzez odmywanie.

4. Modyfikacja węgli aktywnych

Właściwości fizykochemiczne węgli aktywnych (m. in. rodzaj wytworzonej struktury porowatej, charakter kwasowo-zasadowy powierzchni czy też zdolności sorpcyjne), zależą w bardzo dużym stopniu zarówno od rodzaju prekursora zastosowanego do ich produkcji, jak również od metody aktywacji, rodzaju użytego czynnika aktywującego, warunków termicznych oraz czasu trwania procesu aktywacji. Właściwości sorbentów węglowych można także w dość szerokim zakresie zmieniać, poprzez zastosowanie odpowiednich modyfikacji chemicznych, zarówno podczas procesu ich wytwarzania, jak również po procesie aktywacji. Działania te polegają głównie na wprowadzeniu w strukturę i/lub na powierzchnię materiałów węglowych różnego rodzaju grup funkcyjnych, które w znacznym stopniu zmieniają charakter chemiczny.

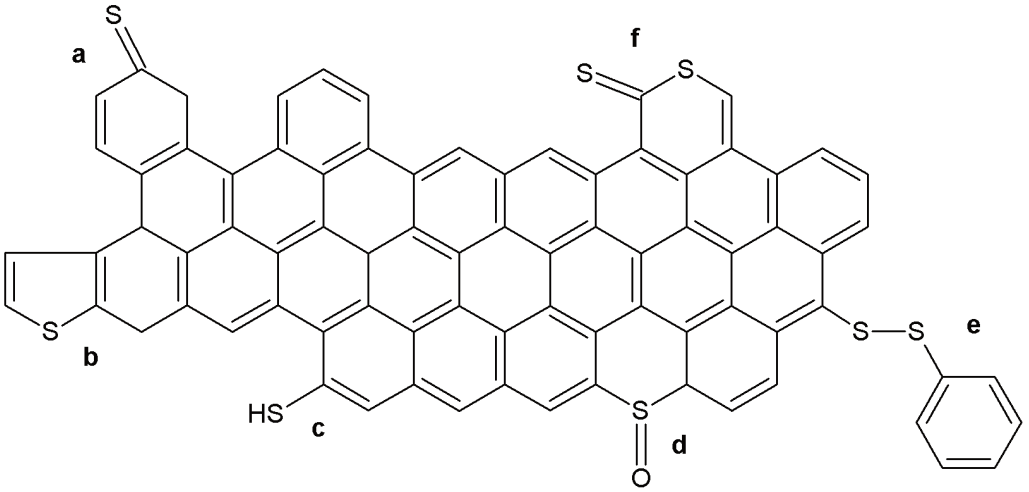
Największe znaczenie spośród wszystkich ugrupowań funkcyjnych, występujących w na powierzchni i w strukturze węgli aktywnych, mają powierzchniowe tlenowe grupy funkcyjne (Rys. 4). Ugrupowania tego typu mogą powstawać zarówno na skutek samoczynnej chemisorpcji tlenu na powierzchni węgla, jak również mogą zostać wprowadzone w skutek różnego rodzaju modyfikacji chemicznych. Podstawowym sposobem generowania tlenowych grup funkcyjnych jest aktywacja materiałów węglowych przy pomocy różnych utleniaczy gazowych, takich jak tlen, para wodna, tlenek węgla(IV) oraz tlenki azotu [23,24]. Znacznie większe ilości ugrupowań tlenowych można wprowadzić w wyniku modyfikacji materiałów węglowych za pomocą ciekłych utleniaczy, do których zaliczamy przede wszystkim: HNO_3, H_2O_2 i $(NH_4)_2S_2O_8$ [25-27].

Ilość i rodzaj wytworzonych ugrupowań tlenowych zależy w znacznym stopniu od rodzaju zastosowanego utleniacza i warunków termicznych modyfikacji. Utlenianie w fazie ciekłej prowadzi zazwyczaj do wytworzenia znacznych ilości grup tlenowych o charakterze kwasowym. Z kolei ugrupowania zasadowe tworzą się głównie w wyniku chemisorpcji tlenu na powierzchni materiałów węglowych bądź też podczas wygrzewania węgli o charakterze kwasowym w atmosferze gazu obojętnego lub wodoru. Podstawowe typy tlenowych grup funkcyjnych powstających w wyniku modyfikacji chemicznych materiałów węglowych przedstawiono na rysunku 4.



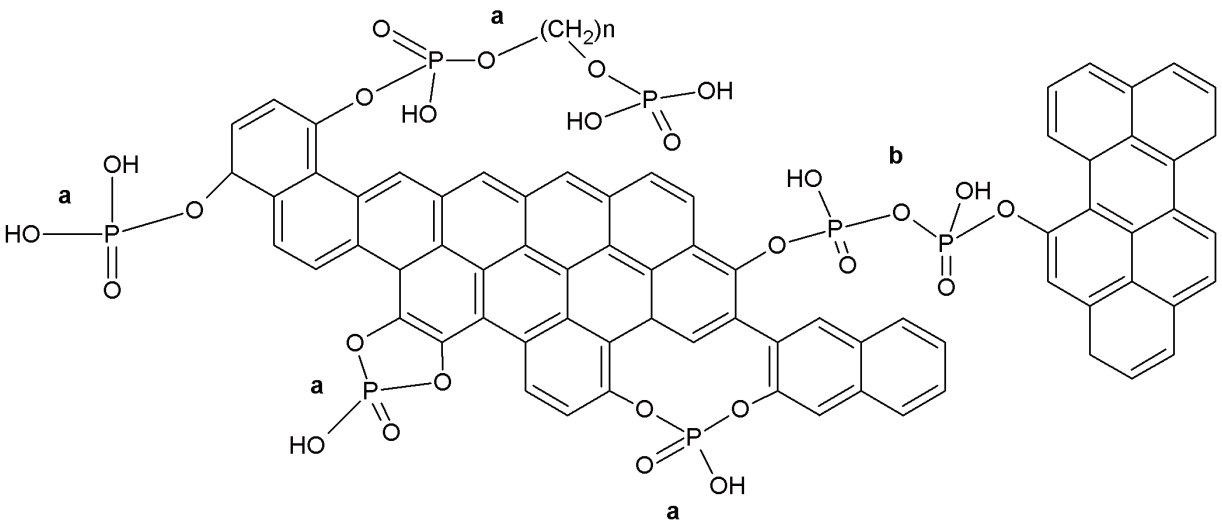
Rys. 4. Tlenowe grupy funkcyjne: o charakterze kwasowym - a) karboksylowa, b) laktonowa, c) fenolowa, d) eterowa, e) karbonylowa, f) chinonowa, g) bezwodnikowa, h) laktolowa; oraz o charakterze zasadowym - i) pironowa, j) chromenowa, k) elektrony π płaszczyzn grafenowych.

Drugim z heteroatomów wywierających znaczny wpływ na właściwości fizykochemiczne węgli aktywnych (przede wszystkim zdolności sorpcyjne wobec metali ciężkich takich jak ołów, kadm czy rtęć) jest siarka. Podobnie jak w przypadku tlenu, grupy funkcyjne zawierające ten pierwiastek mogą pochodzić zarówno z surowca wyjściowego, jak również mogą zostać wprowadzone na drodze reakcji materiałów węglowych z czynnikami siarkującymi, takimi jak CS_2, H_2S czy SO_2 [28-29]. Wiązanie siarki przez powierzchnię węgla może odbywać na drodze adsorpcji, chemisorpcji, kondensacji kapilarnej lub też rozpuszczenia w strukturze węgla [30]. Niezależnie od rodzaju zastosowanego czynnika siarkującego, siarka może być wiązana poprzez reakcję z grupami funkcyjnymi zawierającymi tlen, bądź też przez addycję do nienasyconych miejsc w strukturze węgla, np. w wyniku reakcji z grupami fenolowymi, powstają ugrupowania tiofenolowe, podczas gdy addycja prowadzi do wytworzenia siarczków i sulfotlenków. Typy ugrupowań funkcyjnych siarki powstające w wyniku modyfikacji powierzchni węgli aktywnych, przedstawia rysunek 5 [30].



Rys. 5. Typy ugrupowań funkcyjnych siarki: a) tiochinon, b) siarczek, c) tiofenol, d) sulfotlenek, e) disiarczek, f) tiolakton.

Trzecim z heteroatomów zmieniającym w znaczny sposób właściwości fizykochemiczne materiałów węglowych jest fosfor. Węgle zawierające w swej strukturze ugrupowania fosforowe wykazują między innymi kwasowy i zarazem hydrofilowy charakter powierzchni, a ponadto charakteryzują się dobrą zdolnością kationo-wymienną, dzięki czemu można je wykorzystywać do usuwania substancji polarnych z fazy gazowej, jak również metali z roztworów wodnych [31-32]. Materiały tego typu uzyskuje się zazwyczaj w wyniku aktywacji prekursorów węglowych za pomocą kwasu fosforowego (V) [33] lub też poprzez działanie parami chlorku fosforu(III) w temperaturze powyżej 800ºC [23]. Wprowadzony w strukturę i na powierzchnię węgli aktywnych fosfor, może występować w postaci ugrupowań typu –C–O–P, –P–O–P– oraz –C–P– lub też w formie fosforu czerwonego związanego ze strukturą węglową [30]. Typy najczęściej spotykanych w strukturze węgli aktywnych ugrupowań fosforowych przedstawiono na rysunku 6.



Rys. 6. Ugrupowania fosforowe występujące na powierzchni węgli aktywnych: a) estry kwasu fosforowego(V), b) estry kwasu ortodwufosforowego(V).

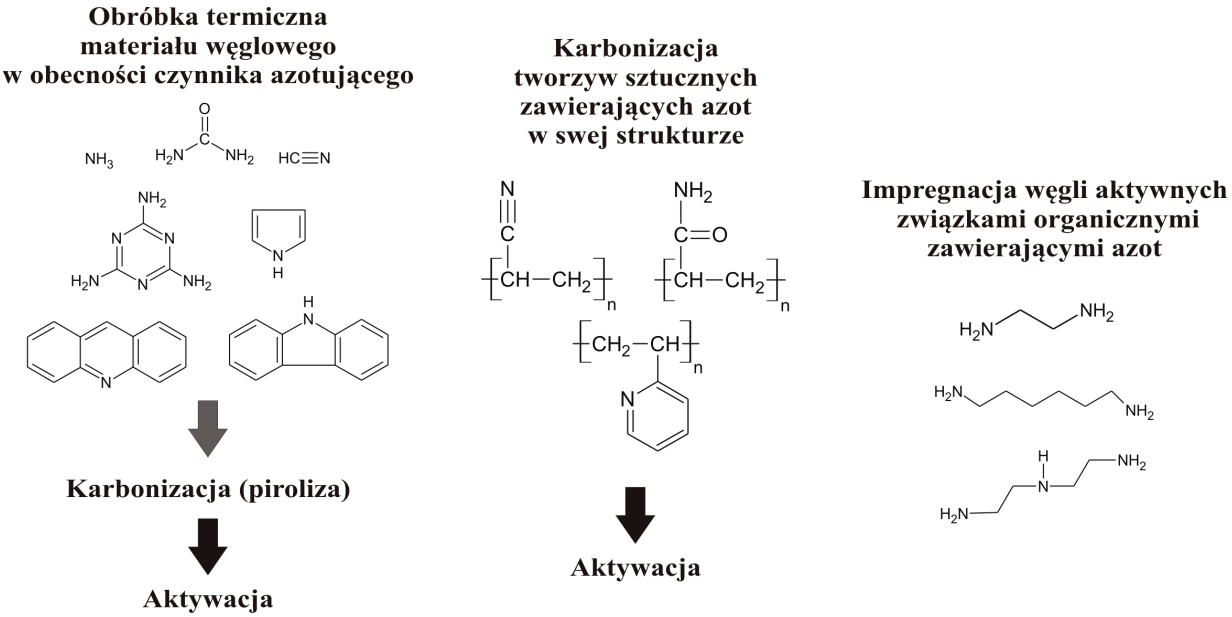
Właściwości fizykochemiczne węgli aktywnych można także modyfikować poprzez wprowadzenie na ich powierzchnię atomów halogenowców. Ugrupowania tego typu powstają w wyniku wygrzewania materiałów węglowych w obecności par halogenowców lub ich roztworów wodnych, bądź też poprzez karbonizację i aktywację tworzyw sztucznych zawierających w swej strukturze atomy chlorowców [34-38]. Wiązanie atomów halogenów może zachodzić według dwóch mechanizmów. Pierwszy z nich to addycja heteroatomów do nienasyconych miejsc obecnych w strukturze grafenowej, drugi natomiast polega na substytucji atomów wodoru przez atomy halogenów [30]. Uzyskuje się w ten sposób materiały o kwasowym charakterze powierzchni [39], wykazujące właściwości zbliżone do materiałów zawierających ugrupowania siarkowe, w efekcie czego, stanowią one potencjalne sorbenty do usuwania jonów metali z roztworów wodnych np. rtęci [40].

Powierzchnię węgli aktywnych można także modyfikować poprzez nanoszenie różnego typu związków organicznych i nieorganicznych. Są to między innymi pirydyna, związki platyny, miedzi, chromu, srebra, potasu, sodu, cynku i kobaltu. Uzyskuje się w ten sposób materiały o znacznie podwyższonych i selektywnych zdolnościach sorpcyjnych. Największym zainteresowaniem w ostatnim czasie cieszą się jednak węgle aktywne modyfikowane azotem, dlatego też temu zagadnieniu poświecony jest kolejny rozdział.

5. Modyfikacja węgli aktywnych za pomocą związków azotu

Większość prekursorów węglowych charakteryzuje się bardzo niską zawartością azotu, stąd też ilość azotowych grup funkcyjnych na powierzchni niemodyfikowanych węgli aktywnych jest wyraźnie niższa, w porównaniu do ugrupowań tlenowych. Unikalne właściwości fizykochemiczne, a tym samym szerokie spektrum wykorzystania węgli aktywnych modyfikowanych azotem sprawiają, że ciągle podejmowane są próby opracowania nowych i co najważniejsze efektywnych technologii wytwarzania tego typu materiałów. W literaturze przedmiotu można znaleźć bardzo liczne doniesienia na temat przeróżnych wariantów wzbogacania materiałów węglowych w azot. Większość z tych metod można jednak przypisać do jednego z trzech zasadniczych mechanizmów (Rys. 7).

Pierwszy z wariantów syntezy węgli modyfikowanych azotem polega na poddaniu prekursora lub węgla aktywnego (opcjonalnie także karbonizatu) obróbce termicznej w obecności tzw. N-reagenta, czyli związku zawierającego w swej strukturze atomy azotu. Wykorzystuje się w tym celu przede wszystkim amoniak, mocznik, melaminę i tlenki azotu, a także w mniejszym stopniu pirol, cyjanowodór, formamid, hydroksyloaminę, hydrazynę, karbazol oraz akrydynę [41-50].



Rys. 7. Metody syntezy węgli aktywnych wzbogaconych w azot.

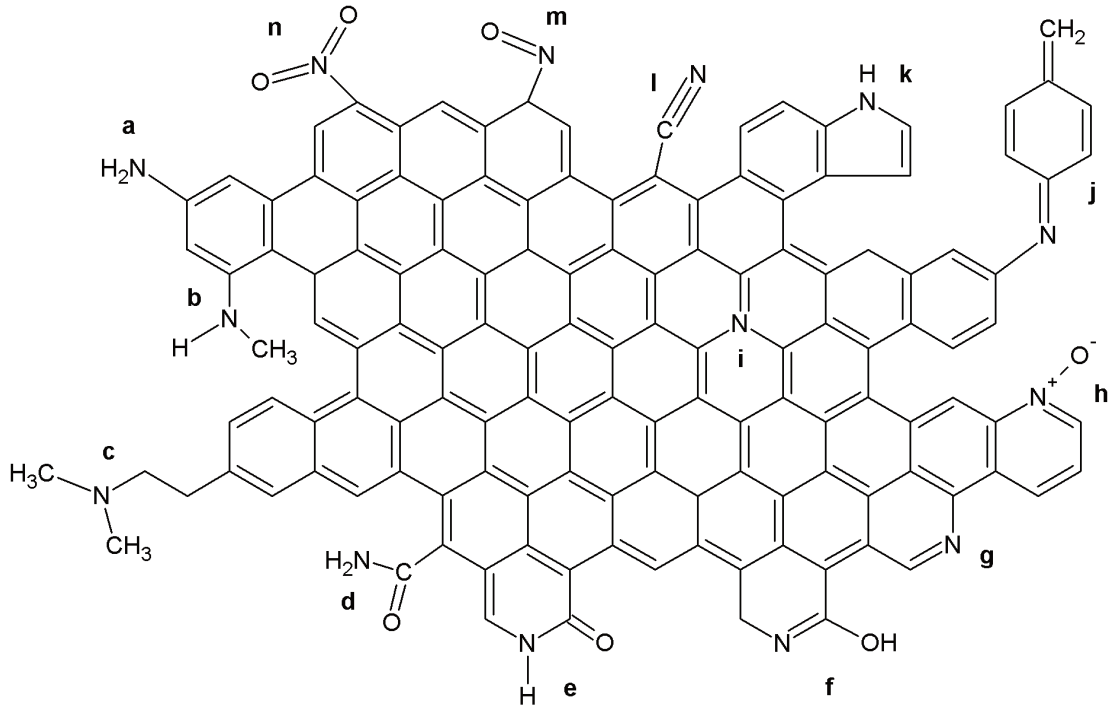
W zależności od zastosowanego N-reagenta modyfikację prowadzi się w fazie stałej (np. w przypadku mocznika), ciekłej (w przypadku amin) lub gazowej (w przypadku amoniaku i tlenków azotu). Warunki modyfikacji, a przede wszystkim rodzaj czynnika azotującego determinują także ilość i typ wytworzonych ugrupowań azotowych. Typy azotowych grup funkcyjnych występujących w modyfikowanych węglach aktywnych przedstawia rysunek 8.

Jedną z bardziej popularnych metod generowania azotowych grup funkcyjnych na powierzchni węgli aktywnych jest proces aminacji, czyli wygrzewania w atmosferze amoniaku, w temperaturach rzędu 200-400ºC [51]. Efektem tego typu modyfikacji jest wprowadzenie około 4% wag. azotu, głównie w postaci laktamów i imidów, które w przypadku poddania modyfikowanych węgli dalszej obróbce termicznej ulegają transformacji do ugrupowań pirolowych i pirydynowych [52]. Efektywność procesu aminacji można zwiększyć w znacznym stopniu poprzez wcześniejsze utlenienie materiału węglowego, ponieważ obecność tlenowych grup funkcyjnych

sprzyja wprowadzaniu ugrupowań azotowych [53]. Jest to jednak proces mało korzystny z ekonomicznego punktu widzenia.

Zarówno względy ekonomiczne, jak i ekologiczne sprawiają, że znacznie większym zainteresowaniem w ostatnim czasie cieszy się proces amoksydacji [41,51]. Jest to metoda modyfikacji bardzo zbliżona do wcześniej wspomnianej aminacji. Jedyną i zasadniczą różnicą pomiędzy tymi dwoma procesami jest fakt, iż podczas amoksydacji materiał węglowy poddawany jest równocześnie procesowi azotowania i utleniania przy pomocy mieszaniny amoniaku i powietrza. Zarówno ilość, jak i rodzaj ugrupowań azotowych wprowadzonych w strukturę węgli aktywnych w wyniku amoksydacji uwarunkowana jest wieloma czynnikami, do których zaliczamy przede wszystkim etap wytwarzania węgla aktywnego na którym przeprowadza się modyfikację, stopień metamorfizmu prekursora, temperaturę procesu, stosunek objętościowy reagentów w mieszaninie amoniakalno-powietrznej oraz w mniejszym stopniu metodę aktywacji [54-56].

Z danych literaturowych wynika, że efektywność amoksydacji jest największa, jeżeli modyfikacji poddawane są prekursory. Należy jednak podkreślić, że ilość azotu wprowadzonego do węgla zmniejsza się wyraźnie wraz ze wzrostem stopnia uwęglenia prekursora [54]. Najwięcej azotu (nawet 23.4 % wag.) można wprowadzić w strukturę węgli brunatnych, nieco mniej do węgli płomiennych i koksowych (odpowiednio 17,3 i 8,3 % wag.), natomiast najmniej do antracytów (zaledwie 5,9 % wag.). Znaczna część z wprowadzonych w strukturę prekursora ugrupowań azotowych wykazuje jednak niską stabilność termiczną i chemiczną, efektem czego jest znaczny spadek zawartości azotu po procesie karbonizacji, a w szczególności po aktywacji.



Rys. 8. Typy azotowych grup funkcyjnych występujących w strukturze i na powierzchni węgli aktywnych: a) aminowa (I-rzędowa), b) aminowa (II-rzędowa), c) aminowa (III-rzędowa), d) amidowa, e) laktamowa, f) pirydonowa, g) pirydynowa, h) tlenek N-pirydyny, i) azot IV-rzędowy (N-Q), j) iminowa, k) pirolowa, l) nitrylowa, m) nitrozylowa, n) nitrowa.

W przypadku modyfikacji karbonizatów otrzymanych z wyżej wymienionych węgli kopalnych ilość wprowadzonego azotu jest już zdecydowanie niższa i waha się w przedziale od 3,1 do 7,8 % wag. Niestety, podobnie jak w przypadku modyfikacji prekursorów ugrupowania te ulegają w znacznym stopniu destrukcji podczas procesu aktywacji. Dlatego też w celu uzyskania węgli aktywnych o wysokiej zawartości azotu, proces amoksydacji należy przeprowadzić po

procesie aktywacji, co pozwala otrzymać materiały o zawartości azotu kształtującej się na poziomie od 4,0 do 7,4 % wag.

Z badań przeprowadzonych za pomocą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronowej [57] wynika, że podczas amoksydacji prekursorów o niskim stopniu uwęglenia powstają głównie znaczne ilości ugrupowań aminowych, amidowych, nitrylowych, typu N-6 i iminowych oraz nieco mniej ugrupowań typu N-Q. Z kolei w przypadku amoksydacji węgli o wysokim stopniu metamorfizmu powstają przede wszystkim ugrupowania typu N-6 i iminowe, a także typu N-5 i laktamowe. W przypadku modyfikacji węgli aktywnych uzyskanych z prekursorów o zróżnicowanym stopniu uwęglenia różnice są znacznie mniejsze. Niezależnie od typu materiału wyjściowego powstają porównywalne ilości ugrupowań aminowych, amidowych, nitrylowych, azotu typu pirydynowego i pirolowego, a także grup iminowych i laktamowych. W przypadku węgli aktywnych otrzymanych z wyżej uwęglonych prekursorów można ponadto zaobserwować znaczne ilości azotu w postaci N-tlenku pirydyny.

Węgle aktywne wzbogacone w azot poprzez amoksydację, różnią się między sobą nie tylko pod względem ilości i rodzaju wytworzonych ugrupowań azotowych, ale również właściwościami fizykochemicznymi. W zależności od warunków modyfikacji, etapu procesu technologicznego wytwarzania węgli aktywnych, na którym przeprowadzono modyfikację oraz metody aktywacji, materiały te wykazują bowiem bardzo zróżnicowane parametry teksturalne, odmienny charakter kwasowo-zasadowy powierzchni, a co za tym idzie zupełnie inne zdolności sorpcyjne czy też właściwości elektrochemiczne. Jak wynika z danych literaturowych [54,55] wprowadzenie azotu przed procesem aktywacji pozwala na bardziej efektywne rozwinięcie struktury porowatej węgli aktywnych (zwłaszcza w przypadku aktywacji metodą chemiczną), natomiast poddanie procesowi amoksydacji węgli aktywnych skutkuje znaczącym pogorszeniem ich parametrów teksturalnych. W zależności od zastosowanej metody aktywacji, węgle aktywne wzbogacone w azot na etapie prekursora lub karbonizatu wykazują odpowiednio kwasowy (w przypadku aktywacji chemicznej) lub zasadowy (w przypadku aktywacji fizycznej) charakter powierzchni, natomiast materiały amoksydowane po procesie aktywacji wykazują pośrednie właściwości kwasowo-zasadowe, niezależnie od wariantu aktywacji.

Kolejnym ze skutecznych sposobów wzbogacania wytwarzania węgli wzbogaconych w azot jest wygrzewanie materiałów węglowych w obecności mocznika [27,42,43,49,58,59]. Modyfikację tego typu można prowadzić zarówno pod ciśnieniem atmosferycznym [59], jak i w warunkach podwyższonego ciśnienia [42,49], stosując przy tym impregnację materiału węglowego roztworem mocznika [42,49,58] lub też mechaniczne wymieszanie reagentów [27,59].

Materiały wzbogacone w azot przy pomocy mocznika wykazują podobne właściwości fizykochemiczne do węgli modyfikowanych za pomocą mieszaniny amoniakalno-powietrznej. Ugrupowania azotowe powstające podczas reakcji prekursora węglowego z mocznikiem charakteryzują się jednak nieco wyższą stabilnością termiczną, czego dowodem jest ich znacznie wyższa zawartość w produktach karbonizacji i aktywacji fizycznej. W przypadku węgli aktywowanych chemicznie za pomocą wodorotlenku potasu, zawartość azotu w produktach aktywacji kształtuje się na poziomie zbliżonym do węgli poddanych procesowi amoksydacji. Reakcja z mocznikiem pozwala jednak na wprowadzenie znacznie większych ilości grup azotowych na powierzchnię węgli aktywnych. W zależności od wariantu modyfikacji zawartość azotu w uzyskanych w ten sposób materiałach mieści się zazwyczaj w przedziale od ok. 4 do 9 % wag. [43,49,59]. Jeżeli jednak węgle aktywne zostaną poddane procesowi utlenienia przed reakcją z mocznikiem, ilość wprowadzonego w ich strukturę azotu może ulec zwiększeniu nawet do 14,5 % wag [27], ponieważ podobnie jak w przypadku amoksydacji, obecność tlenowych grup funkcyjnych na powierzchni węgli aktywnych (w szczególności grup karboksylowych), wpływa korzystnie na efektywność procesu azotowania.

Rodzaj ugrupowań azotowych wytworzonych podczas reakcji materiału węglowego z mocznikiem zależy zarówno od sposobu modyfikacji, jak również kolejności, w jakiej przeprowadzone zostały procesy karbonizacji, aktywacji i wzbogacania w azot. Węgle aktywne uzyskane z modyfikowanych prekursorów lub karbonizatów zawierają azot głównie z postaci połączeń heterocyklicznych typu N-6, N-5, N-Q oraz mniejsze ilości azotu typu N-tlenku pirydyny. Z kolei modyfikacja węgli po procesie aktywacji prowadzi do otrzymania materiałów charakteryzujących się porównywalną zawartością azotu w postaci ugrupowań aminowych, amidowych, nitrylowych oraz form typu N-6 i N-5, natomiast znacznie niższym udziałem ugrupowań N-Q oraz N-tlenku pirydyny [42,43,49,57].

Wzbogacanie węgli aktywnych w azot poprzez reakcję z mocznikiem powoduje także istotne zmiany ich właściwości fizykochemicznych. Co ciekawe, charakter tych zmian jest bardzo zbliżony do tych obserwowanych w przypadku amoksydacji [54]. Węgle aktywne modyfikowane przed procesem aktywacji charakteryzują się bowiem znacznie silniej rozwiniętą powierzchnią właściwą oraz większą objętością porów, niż analogiczne materiały niepoddane modyfikacji [27,42]. W przypadku węgli poddanych reakcji z mocznikiem po procesie aktywacji obserwuje się z kolei tendencję przeciwną, czyli wyraźne pogorszenie obu tych parametrów [43,58,59]. W wyniku reakcji z mocznikiem zmianie ulega także charakter kwasowo-zasadowy węgli aktywnych. Większość węgli modyfikowanych po procesie aktywacji charakteryzuje się większą zawartością zasadowych grup powierzchniowych, aniżeli próbki niepoddane modyfikacji. Z kolei w przypadku węgli modyfikowanych przed procesem aktywacji obserwuje się wyraźny wzrost udziału grup o charakterze kwasowym oraz nieco mniejszy przyrost ilości grup zasadowych.

Modyfikacja węgli aktywnych za pomocą pozostałych N-reagentów, takich jak pirol, hydrazyna, karbazol, akrydyna, cyjanowodór, formamid czy też hydroksyloamina jest znacznie mniej popularnym zagadnieniem, w związku z czym nie została ona szerzej opisana w niniejszej pracy.

Drugi z wariantów otrzymywania węgli aktywnych wzbogaconych w azot polega zazwyczaj na karbonizacji i aktywacji (głównie fizycznej) tworzyw sztucznych, które zawierają w swej strukturze ugrupowania azotowe, tj. poliakrylonitrylu [60-62], poliamidów [63], poliimidów [64], poliwinylopirydyny [65], żywicy melaminowo-formaldehydowej [66] oraz mocznikowo-formaldehydowej [67]. W ostatnim czasie obserwuje się jednak nową tendencję w tej dziedzinie, a mianowicie aktywację prekursorów pochodzenia roślinnego bogatych w azot, np. odpady pochodzące z uprawy i przetwórstwa soi [68], niskiej jakości węgle brunatne bogate w pochodne kwasów huminowych [69] czy też pestki palmy olejowej [70].

Wykorzystanie tego typu materiałów ma uzasadnienie zarówno ekonomiczne, jak i ekologiczne. Pozwala ono bowiem w stosunkowo prosty i tani sposób przetworzyć w wielu przypadkach bardzo uciążliwe odpady, w materiały przyjazne dla środowiska naturalnego. Dodatkowym atutem tej metody produkcji węgli wzbogaconych w azot jest fakt, iż można w dość szerokim zakresie kontrolować kształt geometryczny i skład chemiczny produktu końcowego, który charakteryzuje się przy tym wysoką odpornością mechaniczną i chemiczną. Węgle uzyskane w ten sposób charakteryzują się ponadto dobrze rozwiniętą strukturą porowatą oraz wysoką zawartością azotu, kształtującą się zazwyczaj na poziomie około 10 % wag. W przypadku węgli otrzymanych z żywicy melaminowo-formaldehydowej zawartość azotu może przekraczać nawet 30%wag. [67]. Zdecydowana większość węgli otrzymanych tą metodą zawiera azot w postaci silnie związanych ze strukturą grafenową ugrupowań typu N-6, N-5, N-Q oraz N-X (tlenku N-pirydyny), charakteryzujących się wysoką stabilnością termiczną [60,62,65].

Równie dużym zainteresowaniem w ostatnim czasie cieszy się kolejna z metod syntezy węgli aktywnych modyfikowanych azotem, a mianowicie impregnacja węgli roztworami amin i imin

o dowolnej rzędowości lub też pokrycie węgli warstwą polimerów zawierających w swej strukturze azot. Najczęściej immobilizowanymi na powierzchni węgli aktywnych związkami są dietylenotriamina, polietylenoimina, etylenodiamina i heksametylenodiamina [71-74] oraz polimery przewodzące takie jak polianilina i polipirol [75-77]. Zmodyfikowane w ten sposób węgle aktywne charakteryzują się przede bardzo wysoką zawartością azotu i zasadowym charakterem powierzchni. Pokrycie węgli aktywnych monowarstwą amin, imin lub polimeru prowadzi jednak do zablokowania większości z porów obecnych w ich strukturze, powodując tym samym drastyczne pogorszenie ich parametrów teksturalnych. Wprowadzenie tak dużych ilości azotu wpływa jednak bardzo korzystnie na poprawę zdolności sorpcyjnych węgli aktywnych, zarówno wobec zanieczyszczeń gazowych [74], jak i ciekłych [73], a także poprawia w znacznym stopniu ich właściwości elektrochemiczne [76,77].

W literaturze przedmiotu nie brakuje także doniesień na temat nowatorskich metod syntezy węgli aktywnych wzbogaconych w azot. Do najciekawszych z nich można zaliczyć syntezę uporządkowanych mezoporowatych węgli techniką odwzorowania (templatową) [78,79], syntezę azotowanych nanowłókien węglowych w oparciu o katalityczny rozkład mieszaniny etylenu i amoniaku [80], aktywację fizyczną włókien jedwabiu [81] czy też karbonizację pianki melaminowej (używanej do produkcji gąbek do mycia) [82].

6. Zastosowanie węgli aktywnych wzbogaconych w azot

Silnie rozwinięta powierzchnia właściwa, rozbudowany system porów, a także wyjątkowe właściwości fizykochemiczne sprawiają, że węgle aktywne znajdują zastosowanie w praktycznie każdej z gałęzi nowoczesnego przemysłu. Najważniejszym spośród tych licznych zastosowań jest niewątpliwie adsorpcja zanieczyszczeń z fazy gazowej i ciekłej [1], obejmująca oczyszczanie gazów odlotowych, odzyskiwanie (rekuperację) rozpuszczalników organicznych z gazów produkcyjnych, dezodoryzację powietrza, a także oczyszczanie wody pitnej i ścieków. Nic więc dziwnego, że ciągle wprowadza się rożnego rodzaje modyfikacje węgli aktywnych, mające na celu zmianę ich właściwości kwasowo-zasadowych, katalitycznych i teksturalnych, decydujących w znacznym stopniu o ich przydatności do procesów adsorpcyjnych.

Z danych literaturowych wynika, że bardzo ważną rolę w tego typu, a także wielu innych zastosowaniach mogą odgrywać węgle aktywne modyfikowane azotem (Tabela 1).

Tabela. 1. Potencjalne zastosowanie węgli aktywnych wzbogaconych w azot.

Usuwanie zanieczyszczeń z fazy gazowej	
Selektywne utlenianie siarkowodoru	[83]
Adsorpcja siarkowodoru	[49,84,85,86]
Adsorpcja tlenku siarki(IV)	[49,62,70,84,87,88]
Adsorpcja/utlenianie merkaptanu metylowego	[89-91]
Adsorpcja dibenzotiofenu	[92]
Adsorpcja tlenku węgla(IV)	[50,61,67,68,71,74,93]
Redukcja NO_x	[94-100]
Adsorpcja tlenku azotu(IV)	[101-103]
Adsorpcja lotnych związków organicznych	[42]

Usuwanie zanieczyszczeń z fazy ciekłej	
Adsorpcja jonów metali ciężkich (Cd^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}, Hg^{2+})	[69,73,104-107]
Adsorpcja fenolu i jego pochodnych	[58,108-110]
Adsorpcja amin	[111-112]
Inne zastosowania	
Adsorpcja wodoru	[79]
Materiał elektrodowy dla kondensatorów elektrochemicznych	[43,56,66,75,77,81,82,113-116]

7. Podsumowanie

Przedstawiony powyżej przegląd literatury pozwala stwierdzić, że do tej pory opracowano już wiele skutecznych metod otrzymywania węgli aktywnych wzbogaconych w azot. Należy jednak przypuszczać, że bardzo szerokie spektrum potencjalnych zastosowań tego typu materiałów, szczególnie w takich dziedzinach jak sekwestracja CO_2 czy też budowa kondensatorów elektrochemicznych wysokiej mocy, będzie nadal stymulować rozwój badań nad optymalizacją dotychczasowych, jak również opracowaniem nowych technologii ich produkcji.

Literatura

[1] R.C. Bansal, M. Goyal, *Adsorpcja na węglu aktywnym*, WNT, Warszawa, 2009
[2] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, *Catal. Today*, **150** (2010) 2
[3] H. Jankowska, A. Świątkowski, J. Choma, *Węgiel aktywny*, WNT, Warszawa, 1985
[4] J. A. Menendez-Diaz, I. Martin-Gullon, *Types of carbon adsorbents and their production*, Chapter 1 in *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation* (T.J. Bandosz, Ed) Elsevier Ltd., 2006, pp. 1-49
[5] J. Choma, M. Jaroniec, *Wiadomości Chemiczne,* **9-10** (1996) 759
[6] M. Inagaki, J.M.D. Tascon*, Pore formation and control in carbon materials* Chapter 2 in *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation* (T.J. Bandosz, Ed) Elsevier Ltd., 2006, pp. 49-106
[7] R.C. Bansal, J.B. Donnet, F. Stoeckli, *Active Carbon*, Marcel Dekker INC, Nowy Jork, 1988
[8] J.J. Pis, J.B. Parra, G. de la Puente, F. Ubiera, J.A. Pajares, *Fuel*, **77** (1998) 625
[9] A.A. El-Hendawy, *Carbon*, **41** (2003) 713
[10] J.B. Parra, J.J. Pis, J.C. Sousa, J.A. Pajares, R.C. Bansal, *Carbon*, **34** (1996) 783
[11] H. Machnikowska, *Karbo*, **1** (2005) 13
[12] O. Ioannidou, A. Zabaniotou, *Ren. Sust. Energ. Rev.,* **11** (2007) 1966
[13] A. Aworn, P. Thiravetyan, W. Nakbanpote, *J. Anal. Appl. Pyrol*., **82** (2008) 279
[14] P. Nowicki, R. Pietrzak, *Bioresource Technol*., **101** (2010) 5802
[15] P. Nowicki, R. Pietrzak, H. Wachowska, *Catal. Today*, **150** (2010) 107
[16] P. Nowicki, H. Wachowska, R. Pietrzak, *J. Hazard. Mater*., **181** (2010) 1088
[17] M. Hofman, R. Pietrzak, *Chem. Eng. J,.* **170** (2011) 202
[18] J. Hayashi J, M. Uchibayashi, T. Horikawa, K. Muroyama, V.G. Gomes, *Carbon*, **40** (2002) 2747
[19] P. Nowicki, M. Supłat, J. Przepiórski, R. Pietrzak, *Chem. Eng. J.,* **195-196** (2012) 7

[20] R. Pietrzak, T.J. Bandosz, *Carbon*, **45** (2007) 2537
[21] P. Nowicki, H. Wachowska, *Wiad. Chem.*, **62** (2008) 827
[22] H. Marsh, F. Rodriguez-Reinoso, *Activated Carbon*, Elsevier Ltd, 2006
[23] H. Jankowska, A. Świątkowski, L. Starostin, J. Ławrinienko-Omiecyńska, *Adsorpcja jonów na węglu aktywnym*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1991
[24] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Orfao, *Carbon*, **37** (1999) 1379
[25] B. K. Pradhan, N.K. Sandle, *Carbon* **37** (1999) 1323
[26] C. Moreno-Castilla, M.V. Lopez-Ramon, F. Carrasco-Marin, *Carbon* **38** (2000) 1995
[27] R. Pietrzak, P. Nowicki, H. Wachowska, *Appl. Surf. Sci.*, **255** (2009) 3586
[28] W. Feng, E. Borguet, R.D. Vidic, *Carbon*, **44** (2006) 2990
[29] A. Macias-Garcia, C. Valenzuela-Calahorro, A. Espinosa-Mansilla,A. Bernalte-Garca, V.Gomez-Serrano; *Carbon*, **42** (2004) 1755
[30] T.J. Bandosz, C.O. Ania, *Surface chemistry of activated carbons and its characterization*, Chapter 4 in *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation* (T.J. Bandosz, Ed) Elsevier Ltd., 2006, pp. 159-229
[31] A.M. Puziy, O. I. Poddubnaya, *Carbon*, **36** (1998) 45
[32] A.M. Puziy, O.I. Poddubnaya, A. Martinez-Alonso, F. Suarez-Garcia, J.M.D. Tascon, *Carbon*, **40** (2002) 2857
[33] A.M. Puziy, O.I. Poddubnaya, B. Gawdzik, M. Sobiesiak, M.M. Tsyba, *Appl. Surf. Sci.*, **253** (2007) 5736
[34] E. Papirer, R. Lacroic, J.B. Donnet, *Carbon*, **34** (1996) 1521
[35] J. Gonzalez, M.C. Ruiz, A. Bohe, D. Pasquevich, *Carbon*, **37** (1999) 1979
[36] J.A.F MacDonald, M.J.B. Evans, S. Liang, S.E. Meech, P.R. Norman, L. Pears, *Carbon*, **38** (2000) 1825
[37] G. Li, K. Kaneko, S. Ozeki, F. Okino, R. Ishikawa, M. Kanda, H. Touhara, *Langmuir*, **11** (1995) 716
[38] C.M. Yang, K. Kaneko, *J. Colloid Interface Sci*., **246** (2002) 34
[39] A.F. Perez-Cadenas, F.J. Maldonado-Hodar, C. Moreno-Castilla, *Carbon*, **41** (2003) 473
[40] M.J.B. Evans, E. Halliop, S. Liang, J.A.F. MacDonald, *Carbon*, **36** (1998) 1677
[41] R. Pietrzak, H. Wachowska, P. Nowicki, K. Babeł, *Fuel Process. Technol*., **88** (2007) 409
[42] P. Burg, P. Frydrych, D. Cagniant, G. Nanse, J. Bimer, A. Jankowska, *Carbon*, **40** (2002) 1521
[43] M. Seredych, D. Hulicova-Jurcakova, G.Q. Lu, T.J. Bandosz, *Carbon*, **46** (2008) 1475
[44] P. Garcia, F. Coloma, C.S.M. de Lecea, F. Mondragon, *Fuel Process. Technol*., **77-78** (2002) 255
[45] P. Garcia, J.F. Espinal, C.S.M. de Lecea, F. Mondragon, *Carbon*, **42** (2004) 1507
[46] B. Stohr, H.P. Boehm, R. Schlogl, *Carbon*, **29** (1991) 707
[47] A. Garsuch, R.R. Sattler, S. Witt, O. Klepel, *Micropor. Mesopor. Mat*., **89** (2006) 164
[48] L. Cossarutto, T. Zimny, J. Kaczmarczyk, T. Siemieniewska, J. Bimer, J.V. Weber, *Carbon*, **39** (2001) 2339
[49] J. Bimer, P.D. Sałbut, S. Berłożecki, J.P. Boudou, E. Broniek, T. Siemieniewska, *Fuel*, **77** (1998) 519
[50] A. Arenillas, F. Rubiera, J.B. Parra, C.O. Ania, J.J. Pis, *Appl. Surf. Sci*., **252** (2005) 619
[51] R.J.J. Jansen, H. Bekkum, *Carbon*, **32** (1994) 1507
[52] R.J.J. Jansen, H. Bekkum, *Carbon*, **33** (1995) 2021
[53] J. Zawadzki, *Pol. J. Chem*., **55** (1981) 1875
[54] P. Nowicki, R. Pietrzak, H. Wachowska, *Energ. Fuel.*, **23** (2009) 2205
[55] P. Nowicki, R. Pietrzak, H. Wachowska, *Energ. Fuel.*, **22** (2008) 4133
[56] K. Jurewicz, K. Babeł, A. Ziółkowski, H. Wachowska, M. Kozłowski, *Fuel Process. Technol*., **77-78** (2002) 191
[57] P. Nowicki, R. Pietrzak, H. Wachowska, *Energ. Fuel.*, **24** (2010) 1197
[58] G.G. Stavropoulos, P. Samaras, G.P. Sakellaropoulos, *J. Hazard. Mater*., **151** (2008) 414
[59] R. Pietrzak, P. Nowicki, H. Wachowska, *Energ. Fuel.*, **20** (2006) 1275
[60] K. Laszlo, E. Tombacz, K. Josepovits, *Carbon*, **39** (2001) 1217
[61] H.-Y. Hsiao, C.-M. Huang, M.-Y. Hsu, H. Chen, *Sep. Purif. Technol*., **82** (2011) 19
[62] B. Grzyb, A. Albiniak, E. Broniek, G. Furdin, J.F. Mareche, D. Begin, *Micropor. Mesopor. Mat*., **118** (2009) 163

[63] J.P. Boudou, P. Parent, F. Suarez-Garcia, S. Vilar-Rodil, A. Martinez-Alonso, J.M.D. Tascon, *Carbon*, **44** (2006) 2452
[64] E. Pollak, G. Salitra, A. Soffer, D. Aurbach, *Carbon*, **44** (2006) 3302
[65] J. Machnikowski, B. Grzyb, H. Machnikowska, J.V. Weber, *Micropor. Mesopor. Mat*., **82** (2005) 113
[66] W. Li, D. Chen, Z. Li, Y. Shi, Y. Wan, G. Wang, Z. Jiang, D. Zhao, *Carbon*, **45** (2007) 1757
[67] T.C. Drage, A. Arenillas, K.M. Smith, C. Pevida, S. Piippo, C.E. Snape, *Fuel*, **86** (2007) 22
[68] J.A. Thote, K.S. Iyer, R. Chatti, N. K. Labhsetwar, R. B. Biniwale, S. S. Rayalu, *Carbon*, **48** (2010) 396
[69] A. D. Budaeva, E. V. Zoltoev, *Fuel*, **89** (2010) 2623
[70] A. C. Lua, J. Guo, *Colloid Surface A*, **179** (2001) 151
[71] M.G. Plaza, C. Pevida, A. Arenillas, F. Rubiera, J.J. Pis, *Fuel*, **86** (2007) 2204
[72] H. Tamai, K. Shiraki, T. Shiono, H. Yasuda, *J. Colloid Interface Sci*., **295** (2006) 299
[73] C.Y. Yin, M. K. Aroua, W. M. A. Wan Daud, *Colloid Surface A*, **307** (2007) 128
[74] M.M. Maroto-Valer, Z. Tang, Y. Zhang, *Process. Technol*., **86** (2005) 1487
[75] H. Tamai, M. Hakowa, T. Shiono, H. Yasuda, *J. Mater. Sci*., **42** (2007) 42 1293
[76] V. Khomenko, E. Frackowiak, V. Barsukov, F. Gubin, *Development of supercapacitors based on conducting polymers,* Chapter 4 in *New Carbon Based Materials for Electrochemical Energy Storage Systems: Batteries, Supercapacitors and Fuel Cells* (I.V. Barsukov, C. Johnson, J.E. Doninger, V.Z. Barsukov, Ed) Springer, 2006, pp. 41-50.
[77] W.-C. Chen, T.-C. Wen, H. Teng, *Electrochim. Acta*, **48** (2003) 641
[78] R. Gadiou, A. Didion, R.I. Gearba, D.A. Ivanov, I. Czekaj, R. Kotz, C. Vix-Guterl, *J. Phys. Chem. Solids*, **69** (2008) 1808
[79] S. Giraudet, Z. Zhu, *Carbon,* **49** (2011) 398
[80] A.E. Shalagina, Z.R. Ismagilov, O.Y. Podyacheva, R.I. Kvon, V.A. Ushakov, *Carbon*, **45** (2007) 1808
[81] Y. Kim, Y. Abe, T. Yanagiura, K.C. Park, M. Shimizu, T. Iwazaki, S. Nakagawa, M. Endo, M.S. Dresselhaus, *Carbon*, **45** (2007) 2116
[82] M. Kodama, J. Yamashita, Y. Soneda, H. Hatori, K. Kamegawa, *Carbon*, **45** (2007) 1105
[83] S. Bashkova, F. S. Baker, X. Wu, T. R. Armstrong, V. Schwartz, *Carbon*, **45** (2007) 1354
[84] J.P. Boudou, M. Chehimi, E. Broniek, T. Siemieniewska, J. Bimer, *Carbon*, **41** (2003) 1999
[85] A. Bagreev. J.A. Menendez, I. Dukhno, Y. Tarasenko, T.J. Bandosz, *Carbon*, **42** (2004) 469
[86] F. Adib, A. Bagreev, T.J. Bandosz, *Langmuir*, **16** (2000) 1980
[87] C.L. Mangun, J.A. DeBahr, J. Economy, *Carbon*, **39** (2001) 1689
[88] A. Bagreev, S. Bashkova, T.J. Bandosz, *Langmuir*, **18** (2002) 1257
[89] A. Bagreev, J.A. Menendez, I. Dukhno, Y. Tarasenko, T.J. Bandosz, *Carbon*, **43** (2005) 208
[90] S. Bashkova, A. Bagreev, T.J. Bandosz, *Langmuir*, **19** (2003) 6115
[91] H. Tamai, H. Nagoya, T. Shiono, *J. Colloid Interface Sci*., **300** (2006) 814
[92] M. Seredych, D. Hulicova-Jurcakova, T. J. Bandosz, *Langmuir*, **26** (2010) 227
[93] A. Arenillas, T.C. Drage, K. Smith, C.E. Snape, *J. Anal. Appl. Pyrol*., **74** (2005) 298
[94] M. Abe. K. Kawashima, K. Kozawa, H. Sakai, K. Kaneko, *Langmuir*, **16** (2000) 5059
[95] J. Muniz, G. Marban, A.B. Fuertes, *Appl. Catal. B-Environ.*, **23** (1999) 25
[96] M.C. Huang, H. Teng, *Carbon*, **41** (2003) 951
[97] G.S. Szymański, T. Grzybek, H. Papp, *Catal. Today*, **90** (2004) 51
[98] T. Grzybek, J. Klinik, B. Samojeden,V. Suprun, H. Papp, *Catal. Today*, **137** (2008) 228
[99] J. Klinik, B. Samojeden, T. Grzybek, W. Suprun, H. Papp, R. Glaser, *Catal. Today*, **176** (2011) 303
[100] T. Grzybek, J. Klinik, M. Motak, H. Papp, *Catal. Today*, **137** (2008) 235
[101] P. Nowicki, R. Pietrzak, *Chem. Eng. J*., **166** (2011) 1039
[102] P. Nowicki, R. Pietrzak, M. Dobkiewicz, H. Wachowska, *Acta Phys. Pol. A*, **118** (2010) 493
[103] R. Pietrzak, P. Nowicki, H. Wachowska, *Pol. J. Environ. Stud*., **2** (2010) 449
[104] S. Biniak, M. Pakuła, G. S. Szymański, A. Świątkowski, *Langmuir*, **15** (1999) 6117
[105] M. Walczyk, A. Świątkowski, M. Pakuła, S. Biniak, *J. Appl. Electrochem*., **35** (2005) 123
[106] J. Zhu, J. Yang, B. Deng, *Environ Chem Lett*., **8** (2010) 277
[107] A. Świątkowski, M. Pakuła, S. Biniak, M. Walczyk, *Carbon*, **42** (2004) 3057
[108] J. Przepiórski, *J. Hazard. Mater*., **135** (2006) 453

[109] A. Derylo-Marczewska, A. Świątkowski, S. Biniak, M. Walczyk, *Colloid. Surface. A*, **327** (2008) 1
[110] E. Lorenc-Grabowska, G. Gryglewicz, J. Machnikowski, *Appl. Surf. Sci*., **256** (2010) 4480
[111] M. Koh, T. Nakajima, *Carbon*, **38** (2000) 1947
[112] Y. El-Sayed, T. J. Bandosz, *Langmuir*, **21** (2005) 1282
[113] K. Jurewicz, R. Pietrzak, P. Nowicki, H. Wachowska, *Electrochim. Acta*, **53** (2008) 5469
[114] G. Lota, B. Grzyb, H. Machnikowska, J. Machnikowski, E. Frąckowiak, *Chem. Phys. Lett*., **404** (2005) 53
[115] R. Pietrzak, K. Jurewicz, P. Nowicki, K. Babeł, H. Wachowska, *Fuel*, **89** (2010) 3457
[116] R. Pietrzak, K. Jurewicz, P. Nowicki, K. Babeł, H. Wachowska, *Fuel*, **86** (2007) 1086