

**WŁAŚCIWOŚCI POROWATYCH MATERIAŁÓW  
WĘGLOWYCH OTRZYMYWANYCH METODĄ  
MECHANOCHEMICZNĄ**

PROPERTIES OF POROUS CARBON MATERIALS  
OBTAINED BY MECHANOCHEMICAL METHOD

**Sylvia Borysiuk<sup>1</sup>, Barbara Szcześniak<sup>1</sup>,  
Jerzy Choma<sup>1\*</sup>, Mieczysław Jaroniec<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Wojskowa Akademia Techniczna, 00-908 Warszawa  
ul. Gen. Sylwestra Kaliskiego 2*

<sup>2</sup>*Department of Chemistry and Biochemistry & Advanced Materials and Liquid  
Crystal Institute, Kent State University,  
Kent 44-242 OH, USA*

*\*e-mail: [jerzy.choma@wat.edu.pl](mailto:jerzy.choma@wat.edu.pl)*

---

Abstract

Wprowadzenie

1. Mechanochemia

1.1. Co to jest mechanochemia?

1.2. Historia rozwoju mechanochemii

1.3. Urządzenia i sprzęt wykorzystywane w mechanochemii

1.4. Zalety i wady metody mechanochemicznej

2. Porowate materiały węglowe

2.1. Parametry struktury porowatej

2.2. Mechanochemiczna synteza porowatych materiałów węglowych

2.2.1. Węgłe aktywne

2.2.2. Uporządkowane mezoporowate węgle

2.2.3. Materiały grafenowe

2.2.4. Nanorurki węglowe

3. Zastosowanie porowatych materiałów węglowych otrzymanych metodą mechanochemiczną

Uwagi końcowe

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane

---



**Mgr inż. Sylwia Borysiuk** urodziła się w 1995 r. Od 2014 r. studiowała chemię w specjalności materiały niebezpieczne i ratownictwo chemiczne na Wydziale Nowych Technologii i Chemii Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie, gdzie obroniła pracę magisterską pt. „Adsorpcja herbicydu – kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego na węglu aktywnym o chemicznie modyfikowanej powierzchni”. Studia ukończyła z wyróżnieniem w 2019 r. W tym samym roku rozpoczęła kształcenie w Szkole Doktorskiej Wojskowej Akademii Technicznej pod opieką naukową prof. dr hab. inż. J. Chomy.

Zajmuje się badaniem właściwości fizykochemicznych materiałów porowatych otrzymanych metodą mechanochemiczną.



<https://orcid.org/0000-0002-3479-1061>



**Dr inż. Barbara Szczęśniak** urodziła się w 1991 r. Studiowała chemię w specjalności materiały niebezpieczne i ratownictwo chemiczne na Wydziale Nowych Technologii i Chemii Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie. Stopień doktora nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki chemiczne uzyskała w 2019 r. i aktualnie jest zatrudniona na stanowisku adiunkta badawczo-dydaktycznego w Instytucie Chemii Wojskowej Akademii Technicznej. Zajmuje się syntezą porowatych nanomateriałów, w tym węgla aktywnych, materiałów grafenowych, sieci metalo-organicznych i materiałów kompozytowych oraz badaniem ich fizykochemicznych właściwości. Jest współautorem 14 artykułów naukowych. H-index wynosi 5.




<https://orcid.org/0000-0002-3448-2592>



**Prof. dr hab. inż. Jerzy Choma** urodził się w 1952 r. w Lublinie. Studiował chemię w Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie. Stopień doktora i doktora habilitowanego uzyskał odpowiednio w 1981 i 1985 r., a tytuł profesora w 1993 r. Aktualnie jest zatrudniony na stanowisku profesora zwyczajnego w Instytucie Chemii Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie i równocześnie pełni obowiązki dyrektora tego instytutu. W latach 2002–2012 pracował także na Uniwersytecie Jana Kochanowskiego w Kielcach. Jego główne zainteresowania naukowe dotyczą: teoretycznego opisu adsorpcji pojedynczych gazów na mikro i mezoporowatych adsorbentach, eksperymentalnego charakteryzowania równowag adsorpcyjnych na granicy faz ciało stałe–gaz i ciało stałe – ciecz, otrzymywania i modyfikacji impregnowanych węgla aktywnych, otrzymywania i adsorpcyjnej charakterystyki właściwości strukturalnych i powierzchniowych nanoporowatych uporządkowanych adsorbentów krzemionkowych (MCM-41, MCM-48, SBA-15), otrzymywania i charakterystyki właściwości adsorpcyjnych uporządkowanych mezoporowatych materiałów węglowych z wykorzystaniem

„twardych” i „miękkich” matryc. Specjalizuje się również w otrzymywaniu i charakteryzacji fizykochemicznych właściwości nanostruktur typu rdzeń-otoczka (core-shell) składających się z węglowego lub krzemionkowego rdzenia i złotej lub srebrnej otoczki. Jego grupa badawcza zajmuje się otrzymywaniem i charakteryzacją fizykochemicznych właściwości, ze szczególnym uwzględnieniem właściwości adsorpcyjnych względem  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  i  $\text{C}_6\text{H}_6$ , nanoporowatych materiałów węglowych otrzymanych z prekursorów polimerowych (projekt Narodowego Centrum Nauki 2014–2017) oraz nanoporowatych materiałów grafenowych i sieci metalo-organicznych (projekt Narodowego Centrum Nauki 2017–2020). Ostatnio grupa ta zajmuje się również otrzymywaniem wysoko porowatych materiałów za pomocą metody mechanochemicznej. Profesor jest autorem i współautorem ponad 370 artykułów naukowych i blisko 160 komunikatów i referatów na konferencjach oraz współautorem dwóch monografii i kilku obszernych artykułów monograficznych. Jego 170 prac (według bazy Web of Science) było cytowanych łącznie 1800 razy. H-index wynosi 26. Od 1986 r. ściśle współpracuje naukowo z prof. Mieczysławem Jarońcem z Kent State University, Kent, Ohio, USA.




 <https://orcid.org/0000-0003-0582-7608>



**Prof. dr hab. Mieczysław Jaroniec** pracuje obecnie w Zakładzie Chemii i Biochemii, Kent State University, Ohio, USA. Jego główne zainteresowania naukowe dotyczą chemii zjawisk powierzchniowych, w szczególności adsorpcji na granicy faz gaz/ciało stałe i ciecz/ciało stałe oraz chemii materiałów nanoporowatych ze szczególnym uwzględnieniem nanomateriałów o uporządkowanych i hierarchicznych strukturach do zastosowań w ochronie środowiska (np. usuwanie jonów metali ciężkich, fotokatalityczna degradacja toksycznych związków organicznych, adsorpcja dwutlenku węgla) i do magazynowania/wytwarzania energii (kondensatory, baterie). Obecnie grupa Prof. Jarońca

koncentruje się na syntezie, modyfikacji i charakterystyce różnorodnych materiałów o uporządkowanych strukturach nanoporowatych, w szczególności krzemionkach, krzemionkach z grupami organicznymi, tlenkach metali (np. glinu, tytanu), żywicach fenolowych, węglach oraz materiałach kompozytowych. Prof. Jaroniec jest autorem i współautorem ponad 1000 artykułów naukowych, współautorem monografii nt. fizycznej adsorpcji na powierzchniach niejednorodnych oraz wielu obszernych artykułów monograficznych. Należy do najczęściej cytowanych chemików w zakresie chemii nanomateriałów. Ponadto jest lub był członkiem komitetów redakcyjnych w wielu czasopismach, oraz otrzymał wiele nagród i wyróżnień, między innymi tytuł Profesora Honorowego Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie oraz doktoraty honoris causa Uniwersytetu im. Mikołaja Kopernika w Toruniu, Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie oraz Politechniki Poznańskiej.



 <https://orcid.org/0000-0002-1178-5611>

**ABSTRACT**

Most methods used for the synthesis of functional nanomaterials contribute to the increasing amount of waste solvents. An environmentally friendly solution of this issue is the utilization of “green” procedures for a large-scale production of materials such as mechanochemical synthesis. Although, the beginnings of mechanochemistry date back to ancient times, it nowadays experiences a renaissance and attracts a lot of attention. Recently, mechanochemistry has been successfully implemented for the synthesis of diverse carbonaceous materials, i.e., activated carbons, ordered mesoporous carbons, graphene-based materials and carbon nanotubes, the usage of which ranges from adsorption, catalysis to environmental and energy storage applications. Undoubtedly, it becomes quite universal and powerful synthesis method. Hence, a review summarizing the current accomplishments in this field is needed.

Keywords: mechanochemistry, porous carbons, adsorption, electrochemistry

Słowa kluczowe: mechanochemia, porowate węgle, adsorpcja, elektrochemia

---

---



## WPROWADZENIE

Znaczący rozwój przemysłu oraz wzrost liczby ludności wywołały nadmierną eksploatację surowców naturalnych, a w konsekwencji wyczerpywanie się zasobów ropy naftowej i gazu ziemnego oraz niebywały wzrost zanieczyszczenia powietrza i wody. Emisja gazów cieplarnianych do atmosfery, tj. dwutlenku węgla i metanu, znacząco przyczynia się do efektu globalnego ocieplenia. Te problemy środowiskowe wymagają nowych rozwiązań w zakresie produkcji i magazynowania energii oraz ograniczenia emisji szkodliwych gazów do atmosfery, które mogą być zrealizowane z wykorzystaniem wydajnych, przyjaznych dla środowiska i tanich adsorbentów.

Do znanych od wieków i nadal szeroko stosowanych adsorbentów należą m.in. porowate materiały węglowe. Ze względu na dużą porowatość i dobre właściwości adsorpcyjne materiały te są wykorzystywane m.in. jako adsorbenty do selektywnego pochłaniania gazów np. CO<sub>2</sub> oraz w zastosowaniach elektrochemicznych do magazynowania energii. Niestety, wytwarzanie porowatych materiałów węglowych często odbywa się w fazie ciekłej, które jest zwykle czaso- i energochłonne oraz przyczynia się do powstawania nadmiernych ilości odpadowych rozpuszczalników. Jednym z alternatywnych, przyjaznych dla środowiska rozwiązań, które można stosować na dużą skalę, jest mechanosynteza. Mechanochemia ma zastosowanie w różnych dziedzinach przemysłu, takich jak metalurgia, przetwarzanie minerałów i synteza związków organicznych, a obecnie przeżywa swoisty renesans. Metoda ta jest również z powodzeniem wykorzystywana do syntezy różnorodnych nanomateriałów, w tym porowatych materiałów węglowych.

### 1. MECHANOCHEMIA

#### 1.1. CO TO JEST MECHANOCHEMIA?

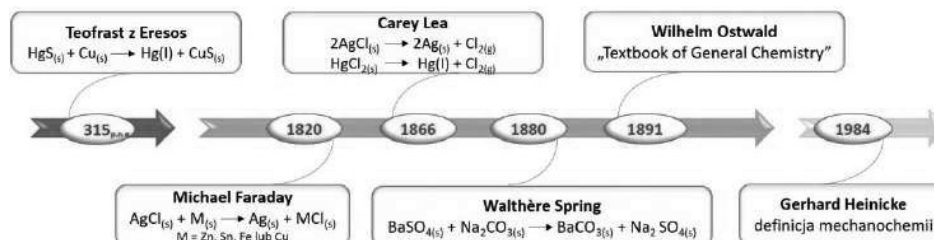
Większość reakcji chemicznych wymaga energii aktywacji, co w metodach syntezy w fazie ciekłej jest najczęściej osiągnięte poprzez ogrzewanie, napromieniowanie lub dostarczanie prądu elektrycznego do układu reakcyjnego. Inicjacja reakcji chemicznej na skutek działania energii mechanicznej stanowi alternatywne podejście dla reakcji prowadzonych pomiędzy ciałami stałymi [1, 2]. Zgodnie z IUPAC reakcja mechanochemiczna to proces inicjowany bezpośrednim pochłanianiem energii mechanicznej, która jest dostarczana na skutek tarcia, ściskania, uderzania, itp. [3]. Tak specyficzne warunki prowadzenia reakcji chemicznej osiąga się podczas m.in. mielenia czy ucierania reagentów. Siły działające podczas mielenia prowadzą do powstania naprężeń strukturalnych, które ulegając relaksacji powodują m.in. kruszenie mielonych materiałów odsłaniając na ich powierzchni nowe, reaktywne warstwy atomów. Procesy prowadzące do utworzenia nowych powierzchni kontaktu między ciałami stałymi są niezbędne do inicjacji reakcji chemicznych, które to zachodzą wyłącznie na powierzchni materia-

łów. Duże energie mielenia powodują niszczenie struktury krystalicznej i tworzenie defektów strukturalnych, co prowadzi do wzrostu energii powierzchniowej i zwiększenia reaktywności chemicznej materiałów. Ponadto energia kinetyczna wytworzona podczas mielenia powoduje transport masy zapewniając lepszy kontakt między powierzchniami materiałów [1, 2, 4-6].

Ze względu na specyficzny mechanizm reakcji, materiały porowate otrzymane mechanochemicznie mogą charakteryzować się odmienną strukturą w porównaniu do tych otrzymywanych metodami w roztworze, co niewątpliwie wpływa na zmianę ich właściwości fizykochemicznych, a w związku z tym na ich potencjalne zastosowania.

## 1.2. HISTORIA MECHANOCHEMII

Mechaniczna inicjacja reakcji chemicznych nie jest nowym odkryciem, gdyż już pierwotni ludzie podejmowali próby krzesania ognia poprzez tarcie. Początki mechanochemii datuje się na czasy antyczne, kiedy Teofrast z Eresos, w 315 r. p.n.e., w swojej książce „On Stones” opisał mechanochemiczną metodę otrzymywania rtęci, która polegała na wypieraniu metalu z siarczku rtęci przez metaliczną miedź, podczas mielenia cynobru (HgS) w miedzianym moździerzu. Reakcje mechanochemiczne zapomniano na ok. dwa tysiące lat, a ponowne zainteresowanie tą dziedziną i znaczący jej rozwój zaobserwowano w XIX wieku. W 1820 r. Michael Faraday, nazywany też ojcem mechanochemii, metodą „na sucho” otrzymał pierwiastkowe srebro podczas mielenia chlorku srebra z różnymi metalami aktywnymi (Zn, Sn, Fe i Cu). W 1866 r. Carey Lea, uważany za pioniera mechanochemii, rozróżnił zmiany zachodzące w materiałach w zależności od sposobu dostarczenia energii, otrzymując inne produkty podczas ogrzewania i inne podczas mielenia halogenków srebra i rtęci. Prace Walthère’a Springa z 1866 r., a dotyczące reakcji metatezy siarczynu(VI) baru i węgla sodu były pierwszym systematycznym badaniem wpływu działania mechanicznego na reakcję chemiczną [4, 7, 8]. W 1891 r. Wilhelm Ostwald w swojej książce pt. „Textbook of General Chemistry” po raz pierwszy użył pojęcia mechanochemii jako osobnego działu chemii fizycznej stawiając ją na równi m.in. z elektrochemią, termochemią czy fotochemią. Definicję mechanochemii, nadal aktualną i powszechnie stosowaną, podał prawie sto lat później, w 1984 r. Gerhard Heinicke określając ją jako „gałąź chemii związaną z chemicznymi i fizycznymi zmianami ciał stałych wywołanymi działaniem mechanicznym” [5, 8]. Najważniejsze wydarzenia w historii rozwoju mechanochemii przedstawiono na Rysunku 1.



Rysunek 1. Najważniejsze wydarzenia w rozwoju mechanochemii

Figure 1. The most important episodes in the development of mechanochemistry

### 1.3. URZĄDZENIA I SPRZĘT WYKORZYSTYWANE W MECHANOCEMII

Rozwój mechanochemii wymusił modyfikację i udoskonalenie urządzeń służących do takiej syntezy. Pierwsze reakcje mechanochemiczne przeprowadzano przy użyciu moździerza i tłuczka, ale ze względu na zmienną i stosunkowo małą energię oraz szybkość mielenia z powodzeniem prowadzono tylko nieliczne reakcje chemiczne [5]. Wychodząc naprzeciw potrzebom udoskonalenia procesu mielenia, opracowano specjalne młynki automatyczne, które zapewniają znacznie większą energię mielenia w porównaniu do mielenia w moździerzu oraz umożliwiają dobranie określonych parametrów mielenia. Najczęściej do syntezy mechanochemicznej wykorzystuje się młynki kulowe (planetarne lub wibracyjne), w których mielenie jest wspomagane przez kulki mielące. W zależności od urządzenia, kulki zyskują energię kinetyczną na skutek przeciwnych kierunków ruchu miski mielącej i tarczy nośnej lub w wyniku poziomej oscylacji miski mielącej (Rysunek 2) [5, 9].



Rysunek 2. Zdjęcia przedstawiające: (a) akcesoria do planetarnego młynka kulowego, (b) planetarny młynek kulowy, (c) planetarny młynek wibracyjny, (d) schemat działania planetarnego młynka kulowego oraz (e) schemat działania młynka wibracyjnego [9]. Rysunek wykonany na podstawie pracy [9] za zezwoleniem. Prawa autorskie © 2013, należą do Royal Society of Chemistry

Figure 2. Schematic illustration of: (a) equipment of planetary mill, (b) planetary ball mill, (c) mixer mill, (d) scheme of planetary ball mill action and (e) scheme of mixer mill action [9]. Adapted with permission from ref. [9]. Copyright © 2013, Royal Society of Chemistry

Wykorzystanie młynków elektrycznych wymaga zastanowienia się nad wyborem właściwych warunków prowadzenia reakcji mechanochemicznej takich jak stechiometria, temperatura, ale również energia kinetyczna kul i częstotliwość zderzeń. Parametry reakcji mechanochemicznej można kontrolować wybierając odpowiedni młynek i akcesoria tj. pojemność miski, ilość i średnicę kulek, materiał z jakiego wykonane są miska i kulki, a także prędkość/częstotliwość i czas mielenia. Na przykład, masa użytych reagentów, ilość i średnica kulek oraz pojemność miski mielącej wpływają na trajektorię ruchu kulek, a tym samym na transport masy i energii. Według Knoevenagela w warunkach optymalnych kulki powinny zajmować 25 % całkowitej pojemności miski [1, 9, 10].

#### 1.4. ZALETY I WADY METODY MECHANOCHEMICZNEJ

Synteza mechanochemiczna to ekonomiczna i przyjazna dla środowiska metoda otrzymywania różnorodnych materiałów, w tym porowatych materiałów węglowych. Wydajny proces mielenia zapewniający transport masy i energii umożliwia reakcje między ciałami stałymi w warunkach bezrozpuszczalnikowych i skutecznie rozwiązuje problem stosowania drogich i niebezpiecznych rozpuszczalników, na których bazują tradycyjne metody syntezy. Wykorzystanie energii cieplnej uwalnianej podczas tarcia materiałów zastąpiło konwencjonalne metody ogrzewania [4]. Taki rodzaj syntezy znacząco zmniejsza ilość ciekłych odpadów i zużytej energii, skraca czas syntezy oraz umożliwia łatwe skalowanie procesu.

Istotną wadą mielenia na sucho (NG, ang. Neat Grinding) jest częściowa lub całkowita amorfizacja otrzymanego produktu. Alternatywne podejście opiera się na użyciu małych ilości rozpuszczalników (< 12  $\mu$ l rozpuszczalnika na 1 mg stałych reagentów), tzw. mielenie wspomagane cieczą (LAG, ang. Liquid Assisted Grinding) oraz mielenie wspomagane cieczą i dodatkiem soli nieorganicznej (ILAG, ang. Ion- and Liquid-Assisted Grinding). Obecność małych ilości rozpuszczalnika podczas mechanochemicznego mielenia nie tylko sprzyja otrzymywaniu krystalicznych produktów, ale również zwiększa szybkość i wydajność reakcji. Udoskonalenie syntezy mechanochemicznej umożliwiło jej zastosowanie do otrzymywania szerokiej gamy różnorodnych nanomateriałów [10-13].

## 2. POROWATE MATERIAŁY WĘGLOWE

### 2.1. PARAMETRY STRUKTURY POROWATEJ

Porowatość materiałów węglowych dotyczy zarówno materiałów amorficznych, np. węgla aktywnych, uporządkowanych mezoporowatych węgli, jak i materiałów krystalicznych, np. materiałów grafenowych czy nanorurek węglowych. Obecność pustych przestrzeni w strukturze materiału nadaje mu wyjątkowe właściwości adsorbowania różnorodnych cząsteczek gazów i par. Poznanie parametrów struktury porowatej, tj. objętości porów ( $V_t$ ) i powierzchni właściwej ( $S_{BET}$ ), ale także wymiaru porów i funkcji rozkładu objętości porów (PSD, ang. Pore Size Distribution) ułatwia przewidywanie właściwości adsorpcyjnych materiałów. Przebieg np. izotermy adsorpcji  $N_2$  w temperaturze  $-196^\circ C$  odzwierciedla strukturę wewnętrzną porowatego materiału, dlatego najczęściej wykorzystuje się ją do wyznaczania wspomnianych parametrów. Sam kształt izotermy może dostarczać informacji o wymiarach porów, które wg IUPAC klasyfikuje się ze względu na ich średnicę na: mikro- ( $< 2$  nm), mezo- ( $2 - 50$  nm) i makropory ( $> 50$  nm). Jednak dokładna analiza porowatości jest przeprowadzana przy użyciu różnych teorii i modeli matematycznych. Na przykład klasyczna metoda Barretta, Joynera i Halendy (BJH) opiera się na obliczeniu funkcji rozkładu objętości mezoporów na podstawie ilości zaadsorbowanego azotu dla ciśnień względnych w przedziale od ok. 0,4 do ok. 0,9.  $S_{BET}$  obliczana jest w oparciu o wielowarstwowy model adsorpcji Brunauera, Emmetta i Tellera (BET) zazwyczaj stosowany w przedziale ciśnień względnych od ok. 0,05 do ok. 0,2 [14, 15].

### 2.2. MECHANOCHEMICZNA SYNTEZA POROWATYCH MATERIAŁÓW WĘGLOWYCH

Porowate materiały węglowe to często tanie, nietoksyczne i przyjazne dla środowiska adsorbenty szeroko stosowane w różnych obszarach działalności człowieka. Jednak metody syntezy tych materiałów nadal opierają się głównie na wykorzystaniu dużych ilości rozpuszczalników, co stanowi problem, którego nie można pominąć. Dążenie do udoskonalenia procesu syntezy tych cennych materiałów doprowadziło do zaproponowania przyjaznej dla środowiska metody mechanochemicznej.

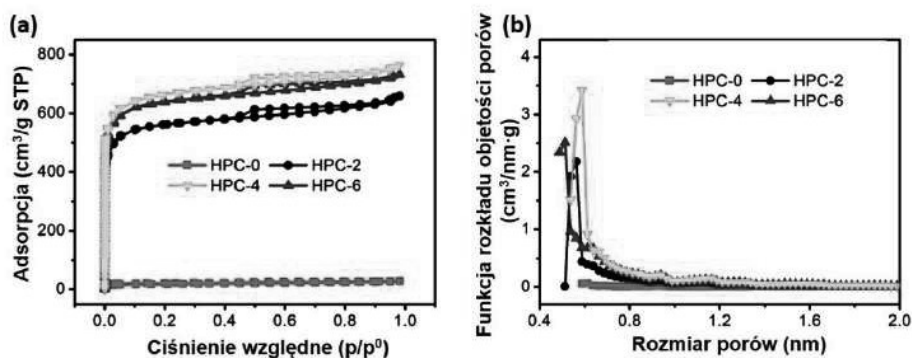
#### 2.2.1. WĘGLE AKTYWNE

Węgla aktywne to amorficzna postać węgla o różnorodnej strukturze porowatej, zawierająca zazwyczaj największą objętość porów o średnicy poniżej 2 nm [14]. Otrzymywane są najczęściej przez karbonizację materiałów o dużej za-

wartości węgla, a następnie aktywację fizyczną w obecności, np. pary wodnej, CO<sub>2</sub> lub aktywację chemiczną przez wygrzewanie z dodatkiem związków nieorganicznych, np. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, KOH, NaOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> lub ZnCl<sub>2</sub> [16, 17]. Ciągły wzrost zapotrzebowania na tanie adsorbenty stał się przyczyną poszukiwań nowych rozwiązań, które przede wszystkim skierowano na wybór odpowiednich prekursorów. Istnienie dużej ilości różnorodnych materiałów bogatych w atomy węgla stwarza szeroki wybór prekursorów do syntezy węgla aktywnych, dlatego podejmuje się próby zastąpienia bardziej tradycyjnych prekursorów, tj. węgla kamiennego, drewna, torfu, węgla brunatnego itp., poprzez wykorzystanie różnego rodzaju odpadów i biomasy jako równie efektywnych oraz tanich surowców do produkcji węgla [16-21]. Otrzymanie materiału porowatego o dobrych właściwościach fizykochemicznych wymaga wyboru odpowiedniego prekursora oraz właściwych warunków procesów karbonizacji i aktywacji. Przykładem są badania Tzvetkov i in. [16], w związku z którymi przeprowadzono aktywację chemiczną węgla otrzymanego ze skorupy kasztanowca wykorzystując tradycyjną metodę w roztworze oraz metodę mechanochemiczną. Jedną próbkę impregnowano roztworem K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, a drugą mielono w młynie kulowym w obecności stałego K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Następnie obie próbki aktywowano w piecu rurowym w temperaturze 700°C w ciągu 1 godziny w atmosferze azotu. Zaobserwowano, że mielenie próbki z aktywatorem wpłynęło na zwiększenie powierzchni właściwej końcowego produktu (903 - 1040 m<sup>2</sup>/g, w zależności od czasu mielenia), w porównaniu do próbki impregnowanej aktywatorem w roztworze (723 m<sup>2</sup>/g). Rajendiran i in. [18] przeprowadzili mechanosyntezę węgla aktywnego z korzenia lotosu aktywowanego K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. W tym przypadku zbadano wpływ temperatury aktywacji na parametry struktury porowatej oraz właściwości elektrochemiczne otrzymanego węgla. Zbyt niska temperatura aktywacji uniemożliwiła utworzenie porów, a zbyt wysoka spowodowała destrukcję struktury porowatej i grafityzację materiału. Wybór odpowiedniej temperatury aktywacji tj. 700 °C umożliwił zwiększenie powierzchni właściwej z 884 do 1400 m<sup>2</sup>/g i objętości porów z 0,40 do 0,81 cm<sup>3</sup>/g. Tak otrzymany materiał charakteryzował się także bardzo dobrymi właściwościami w elektrokatalitycznej redukcji tlenu (ORR, ang. Oxygen Reduction Reaction) oraz jako materiał elektrodowy superkondensatora wykazującego pojemność właściwą 273 F/g mierzoną w ciekłym elektrolicie jonowym przy gęstości prądu 0,34 A/g.

Wzrost wydajności superkondensatorów obserwuje się dla materiałów o dużych powierzchniach właściwych, na których mogą gromadzić się liczne ładunki oraz stosunkowo dużych wymiarach porów, które zapewniają szybki transport masy. Takie wymagania spełniają materiały węglowe o strukturze hierarchicznej, w których mikropory w znacznym stopniu przyczyniają się do tworzenia dużych powierzchni właściwych, a mezo- i makropory zwiększają kine-

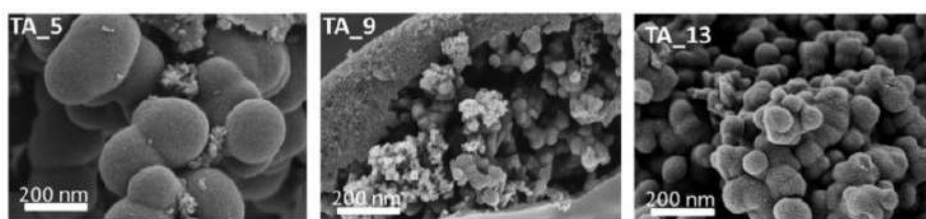
tykę procesu [22-25]. Na przykład Qi i in. [22] otrzymali hierarchiczny porowaty węgiel aktywny z opadłych kwiatów magnolii stosując różne ilości aktywatora ( $\text{KHCO}_3$ ). Skarbonizowany materiał mieszano z  $\text{KHCO}_3$  w młynie kulowym w ciągu 20 min, a następnie wygrzewano w temperaturze  $800\text{ }^\circ\text{C}$  w ciągu 2 godzin. Materiał węglowy otrzymany dla stosunku wagowego węgla do  $\text{KHCO}_3$  1 : 4 (o symbolu HPC-4) miał dużą powierzchnię właściwą ok.  $2150\text{ m}^2/\text{g}$  i bardzo dużą pojemność właściwą  $303\text{ F/g}$  mierzona w ciekłym elektrolicie jonowym przy gęstości prądu  $0,5\text{ A/g}$  (Rysunek 3). W pracach [26, 27] wykorzystano także inne surowce naturalne tj. odpady drzewne, tanię i ligninę. Na przykład węgiel otrzymany z ligniny, mocznika i  $\text{K}_2\text{CO}_3$  miał bardzo dużą powierzchnię właściwą ok.  $3200\text{ m}^2/\text{g}$  i dużą objętość porów ok.  $2\text{ cm}^3/\text{g}$ . Materiał ten charakteryzował się dobrymi właściwościami jako materiał elektrodowy do superkondensatora. Jego pojemność właściwa mierzona w ciekłym elektrolicie jonowym przy gęstości prądu  $0,1\text{ A/g}$  wynosiła  $197\text{ F/g}$ . Innym rozwiązaniem stosowanym w celu poprawienia właściwości elektrochemicznych materiałów węglowych jest ich domieszkowanie atomami azotu [28-31]. Zhang i in. [28] otrzymali mikro-mezoporowaty węgiel o powierzchni właściwej ok.  $1600\text{ m}^2/\text{g}$  i zawartości azotu ok.  $12\%$  stosując bezrozpuszczalnikowe mielenie kulowe orzecha kokosowego,  $\text{KHCO}_3$  i melaminy jako źródła azotu. Ten porowaty węgiel domieszkowany azotem charakteryzował się dużą aktywnością katalityczną w procesie ORR.



Rysunek 3. (a) Izotermy adsorpcji-desorpcji  $\text{N}_2$  zmierzone w temp.  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  i (b) funkcje rozkładu objętości porów wyznaczone dla węgli aktywnych otrzymanych z kwiatów magnolii i przy użyciu różnych ilości aktywatora [22]. Rysunek wykonany na podstawie [22] za zezwoleniem. Prawa autorskie<sup>©</sup> 2018, należą do John Wiley and Sons

Figure 3. (a)  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms at  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  and (b) pore size distributions determined for activated carbons obtained from Magnolia flowers with different mass ratios of the activator [22]. Adapted with permission from ref. [22]. Copyright<sup>©</sup> 2018, John Wiley and Sons

Ciekawą syntezę mechanochemiczną, w której wykorzystano surowce naturalne przedstawili Tiruye i in. [32]. Otrzymali oni sferyczne cząstki węglowe po 1-godzinnym mieleniu kulowym kwasu taninowego (TA), mocznika (U) i soli eutektycznej ( $ZnCl_2/NaCl$ ), a następnie wygrzewaniu otrzymanej mieszaniny w temperaturze 800 °C. Materiał otrzymany dla stosunku molowego mocznika do kwasu taninowego 9 : 1 (TA\_9) charakteryzował się największą powierzchnią właściwą ok. 1570 m<sup>2</sup>/g oraz dobrymi właściwościami elektrochemicznymi m.in. pojemnością właściwą 110 F/g mierzona w ciekłym elektrolicie jonowym pod napięciem 3,5 V. Na rysunku 4 przedstawiono morfologię materiałów otrzymanych po zmieszaniu U i TA w różnym stosunku molowym.

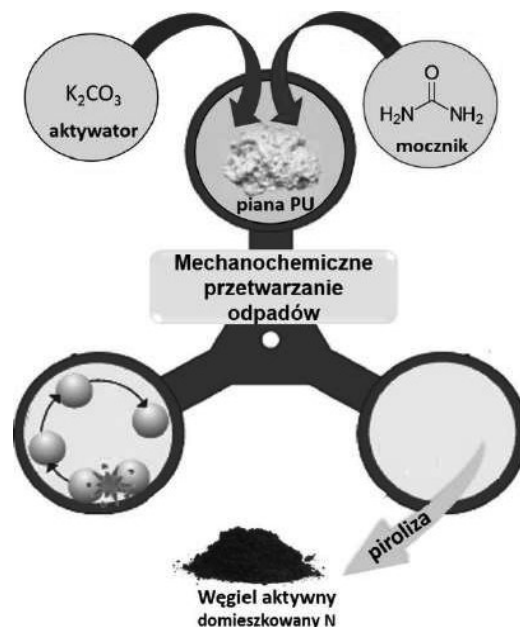


Rysunek 4. Zdjęcia SEM porowatych materiałów węglowych otrzymanych dla różnych stosunków molowych mocznika (U) : kwasu taninowego (TA) (5:1, 9:1, 13:1) [32]. Rysunek wykonany na podstawie [32] za zezwoleniem. Prawa autorskie © 2017, należą do Royal Society of Chemistry

Figure 4. SEM images of porous carbon materials obtained with different molar ratios of urea (U) : tannic acid (TA) (5:1, 9:1, 13:1) [32]. Adapted with permission from ref. [32]. Copyright © 2017, Royal Society of Chemistry

Polimery, czyli materiały najczęściej zbudowane przede wszystkim z łańcuchów węglowych, są ciekawym rozwiązaniem jako prekursor węglowy. Szczególne znaczenie ma możliwość wtórnego wykorzystania odpadów z tworzyw sztucznych, których ogromna ilość stanowi jeden z głównych problemów dzisiejszych czasów. W pracy Schneidermanna i in. [33] prekursorem węgla były odpady z poliuretanu. Rozdrobnioną piankę poliuretanową zmieszano z mocznikiem i  $K_2CO_3$  w wysokoenergetycznym młynie kulowym, a następnie wygrzewano w temperaturze 800 °C w ciągu 1 godziny otrzymując materiał o dużej powierzchni właściwej 2150 m<sup>2</sup>/g i objętości porów 0,90 cm<sup>3</sup>/g (Rysunek 5). Ponadto, węgiel o największej uzyskanej zawartości azotu, tj. ok. 2,8 % wag., wykazywał dobre właściwości jako materiał elektrodowy superkondensatora. Pojemność właściwa mierzona w 1 M roztworze  $Li_2SO_4$  przy gęstości prądu 0,1 A/g wyniosła 99 F/g.





Rysunek 5. Schemat syntezy porowatego węgla domieszkowanego azotem opartej na wysokoenergetycznym mieleniu kulowym i karbonizacji mieszaniny pianki PU, aktywatora i mocznika [33]. Rysunek wykonany na podstawie [33] za zezwoleniem. Prawa autorskie© 2019, należą do Beilstein Institute

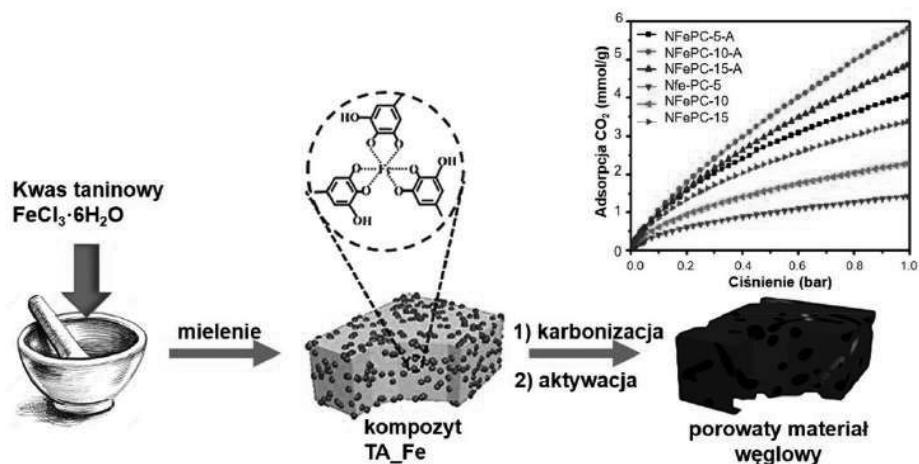
Figure 5. Schematic illustration of the synthesis of N-doped porous activated carbon based on high-energy ball milling and carbonization of the PU foam, activator and urea mixture [33]. Adapted with permission from ref. [33] Copyright© 2019, Beilstein Institute

Ostatnio Leistenschneider i in. [34] zaproponowali bezodpadową metodę otrzymywania superkondensatorów opartych na mezoporowatym materiale węglowym. Materiał węglowy otrzymano z kwasu cytrynowego, tlenku wapnia i glikolu etylenowego, które najpierw zmielono w młynie kulowym, a następnie karbonizowano w temperaturze 900 °C. Optymalizując parametry mielenia, tj. stosunek wagowy kwasu cytrynowego do tlenku wapnia, materiał kulek i misy mielącej, wymiar kulek oraz szybkość mielenia, otrzymano materiały o różnych powierzchniach właściwych sięgających nawet 1600 m<sup>2</sup>/g i pojemności właściwej ok. 130 F/g mierzonej w 1 M Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> przy gęstości prądu 1 A/g. Zaproponowano procedurę, która pozwala otrzymać superkondensator bez wytwarzania odpadów, dzięki wykorzystaniu produktów ubocznych powstałych podczas oczyszczania materiału elektrody jako elektrolitu w powstałym superkondensatorze.

Węgłe aktywne dzięki mikroporowatej strukturze wykazują dobre właściwości adsorpcyjne względem małych cząsteczek. Co więcej, łatwość modyfikacji powierzchni węgla aktywnych poprzez wybór odpowiedniego prekursora węglowe-

go zawierającego heteroatomy bądź modyfikacja wytworzonego karbonizatu, zwiększa selektywność adsorbentu względem cząsteczek adsorbentu. Często na powierzchnię węgla wprowadza się grupy azotowe, które pełniąc rolę zasady Lewisa łączą się z kwasowymi cząsteczkami gazów takimi jak np. CO<sub>2</sub> lub SO<sub>2</sub> powodując zwiększoną zdolność adsorpcji adsorbentu względem tych cząsteczek [35-40]. Na szczególną uwagę zasługuje adsorpcja cząsteczek CO<sub>2</sub> ze względu na stały wzrost emisji tego gazu do atmosfery i związany z tym efekt cieplarniany. Wu i in. [35] wykorzystując szybką 30-minutową reakcję mechanochemiczną melaminy i dopaminy wspomaganą niewielkim dodatkiem rozpuszczalników etanolu i amoniaku (odpowiednio 1,5 ml i 0,45 ml) zsyntetyzowali mikroporowaty, bogaty w azot węgiel aktywny. Po dwugodzinnej karbonizacji w temperaturze 550 °C materiał zmieszano z KOH (w różnym stosunku wagowym) i dalej wygrzewano w tej samej temperaturze w ciągu 3 - 10 godzin. Odpowiednie parametry syntezy tj. stosunek molowy dopaminy do melaminy 0,3 : 0,7; stosunek wagowy węgla do KOH 1 : 6 oraz 2-godzinna aktywacja umożliwiły otrzymanie węgla aktywnego o powierzchni właściwej 866 m<sup>2</sup>/g i dużej zdolności adsorpcji CO<sub>2</sub> pod ciśnieniem 1 bar, tj. 3,64 mmol/g w temperaturze 25 °C i 4,60 mmol/g w temperaturze 0 °C. Autorzy sugerują, że dzięki tak dużej pojemności adsorpcyjnej CO<sub>2</sub> oraz dużej selektywności względem CO<sub>2</sub> w mieszaninie CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> otrzymany materiał można wykorzystać do adsorpcji CO<sub>2</sub> ze spalin przemysłowych.

W pracy [36] przedstawiono mechanochemiczną syntezę węgla aktywnego wykorzystującą proste mielenie w młynku kwasu taninowego (TA) i uwodnionego chlorku żelaza(III) w różnym stosunku molowym. Kompozyt TA\_Fe, powstały w wyniku mielenia substratów, karbonizowano w temperaturze 800 °C. Obecne w karbonizacie żelazo wymyto 2 M kwasem solnym, a oczyszczoną próbkę poddano chemicznej aktywacji po impregnacji za pomocą roztworu KOH (Rysunek 6). Powierzchnie właściwe otrzymanych materiałów osiągnęły 1800 m<sup>2</sup>/g, a objętości porów 2,58 cm<sup>3</sup>/g (dla węgla aktywnego o symbolu NFePC-10-A), co niewątpliwie stało się przyczyną ich bardzo dobrej adsorpcji CO<sub>2</sub> wynoszącej odpowiednio 5,8 mmol/g i 3,4 mmol/g w temperaturze 0 °C i 25 °C pod ciśnieniem 1 bar. Otrzymane materiały charakteryzowały się również dobrą selektywnością CO<sub>2</sub> względem N<sub>2</sub> w mieszaninie CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.



Rysunek 6. Schemat syntezy węgla aktywnego (NFePC-A) otrzymanego z kwasu taninowego i uwodnionego chlorku żelaza(III). Izotermi adsorpcji  $\text{CO}_2$  zmierzone w temperaturze  $0^\circ\text{C}$  na węglach aktywnych otrzymanych dla różnych stosunków molowych reagentów. Rysunek wykonany na podstawie [36] za pozwoleniem. Prawa autorskie<sup>©</sup> 2018, należą do American Chemical Society

Figure 6. Schematic illustration of the synthesis of the activated carbon (NFePC-A) obtained from tannin acid and hydrated iron(III) chloride.  $\text{CO}_2$  adsorption isotherms measured at  $0^\circ\text{C}$  on activated carbons obtained with different molar ratios of reagents. Adapted with permission from ref. [36]. Copyright<sup>©</sup> 2018, American Chemical Society

Innymi gazami, które odpowiadają za istniejące problemy środowiskowe, np. występowanie kwaśnych deszczów i w związku z tym wymagają kontroli emisji do atmosfery są tlenki siarki. Tlenki siarki są też cennym surowcem do otrzymywania wielu produktów, np. barwników, pestycydów, dodatków do żywności itp. Klasyczne metody gromadzenia tego gazu polegające na absorpcji w cieczach mają wiele wad m.in. utrudniona desorpcja, silna korozyjność i wysoka cena. Zhang i in. [39] wykorzystując „suche” mielenie kulowe glukozy i mocznika w stosunku masowym 1 : 1 (GU-1), a następnie karbonizację w temperaturze  $700^\circ\text{C}$  w ciągu 2 godzin w atmosferze azotu otrzymali ultramikroporowaty węgiel aktywny o powierzchni właściwej  $777\text{ m}^2/\text{g}$  i dużej zawartości azotu  $\sim 15,3\%$  wag. Otrzymany materiał charakteryzował się dużą zdolnością do adsorpcji  $\text{SO}_2$  mierzoną w temperaturze  $23^\circ\text{C}$  tj.  $7,6\text{ mmol/g}$  pod ciśnieniem 1 bar oraz  $4,16\text{ mmol/g}$  pod ciśnieniem 0,1 bar oraz dużą selektywnością adsorpcji  $\text{SO}_2$  z mieszaniny zawierającej  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$  i  $\text{N}_2$ . Tak dobre właściwości adsorpcyjne można przypisać dużej zawartości azotu w strukturze tego materiału. Autorzy zauważyli także, że cząsteczki  $\text{SO}_2$  oddziałują wyłącznie z azotem pirydynowym, w związku z tym zwiększanie ilości mocznika, a w konsekwencji tworzenie się „azotu grafitowego” w strukturze tego materiału nie poprawia jego pojemności adsorpcyjnej względem  $\text{SO}_2$ . Ponadto piroliza mocznika powoduje powstawanie

grafityzowanego węgliku azotu ( $g-C_3N_4$ ), którego obecność w dużych ilościach utrudnia tworzenie mikroporów.

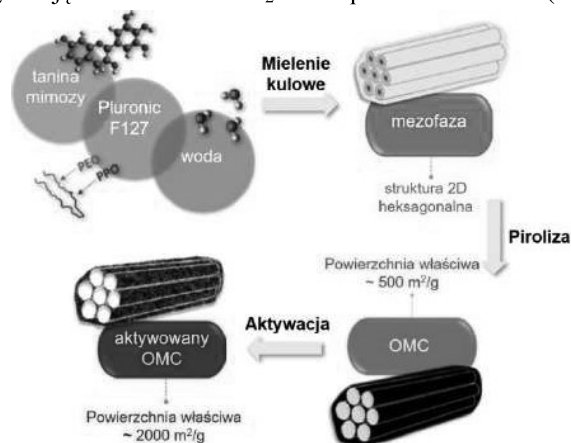
### 2.2.2. UPORZĄDKOWANE MEZOPOROWATE WĘGLE

Uporządkowane mezoporowate węgle (OMCs, ang. Ordered Mesoporous Carbons) to bardziej zaawansowana grupa porowatych materiałów węglowych, która rozwiązuje problem utrudnionego przenoszenia masy w mikroporowatych węglach aktywnych. Mezoporowatość oraz uporządkowana struktura porów usprawniają transport cząsteczek. Co więcej możliwość projektowania struktury i wymiaru porów umożliwiła dostosowanie właściwości materiałów węglowych do konkretnego zastosowania [41]. Znane są dwie metody otrzymywania OMCs, tzw. metoda twardych matryc oparta na wykorzystaniu np. matryc krzemionkowych oraz metoda miękkich matryc, w której wykorzystuje się surfaktanty lub kopolimery blokowe. Miękkie matryce tworzą micelle, które usuwa się poprzez ekstrakcję lub rozkład podczas wygrzewania. W efekcie powstają jednorodne uporządkowane pory [42, 43]. Mielenie kulowe z powodzeniem zastosowano do inicjacji reakcji tworzenia polimerów koordynacyjnych będących prekursorami węgla i wysycenia nimi porów twardej matrycy krzemionkowej [44,45]. Zhang i in. [44] otrzymali wysoko uporządkowany mezoporowaty węgiel prowadząc krótką 4-minutową reakcję mechanochemiczną pomiędzy chlorkiem miedzi, bipirydyną i krzemionką, a następnie 2-godzinną karbonizację powstałego polimeru w temperaturze  $500\text{ }^\circ\text{C}$  w atmosferze argonu. Otrzymany w ten sposób OMC miał powierzchnię właściwą ok.  $1030\text{ m}^2/\text{g}$  i objętość mezoporów ok.  $1\text{ cm}^3/\text{g}$ .

Zhang i in. [46] zaproponowali mechanochemiczną syntezę OMC oraz ich kompozytów azotowo-magnezowych opartą na metodzie miękkich matryc. W tym celu zmieszano kopolimer blokowy Pluronic F127, rezorcynę, aldehyd ftalowy i melaminę, a powstałą mieszaninę poddano obróbce termicznej (termopolimeryzacji w temperaturze  $100^\circ\text{C}$  i karbonizacji w temperaturze  $800\text{ }^\circ\text{C}$ ) otrzymując materiał o powierzchni właściwej  $526\text{ m}^2/\text{g}$  i dobrych zdolnościach do adsorpcji  $\text{CO}_2$  tj.  $2,26\text{ mmol/g}$  w temperaturze  $25\text{ }^\circ\text{C}$  i  $0,71\text{ mmol/g}$  w temperaturze  $75\text{ }^\circ\text{C}$  pod ciśnieniem 1 bar. Adsorpcja  $\text{CO}_2$  na kompozycie azotowo-magnezowym otrzymanym według tej samej procedury, ale z dodatkiem azotanu magnezu była większa i wyniosła  $2,45\text{ mmol/g}$  w temperaturze  $25\text{ }^\circ\text{C}$  i  $1,17\text{ mmol/g}$  w temperaturze  $75\text{ }^\circ\text{C}$ . Podobną syntezę zaproponowali Wang i in. [47], którzy prowadząc 5-minutowe mielenie w młynku rezorcyny, aldehydu tereftalowego i kopolimeru trójblokowego F127, a następnie karbonizację w temperaturze  $600\text{ }^\circ\text{C}$  otrzymali wysoce uporządkowany mezoporowaty węgiel o powierzchni właściwej ok.  $750\text{ m}^2/\text{g}$  i potencjalnej możliwości wykorzystania go do adsorpcji  $\text{CO}_2$ . Yoshida i in. [48] prowadząc 1-godzinną aktywację za pomocą KOH w tempera-

turze 800 °C mezoporowatego węgla otrzymanego w wyniku mielenia rezorcynolu, heksametylenotetraminy i Pluronicu F127, zwiększyli jego powierzchnię właściwą z 396 do 1520 m<sup>2</sup>/g. W pracy [49] opisano właściwości elektrochemiczne OMC otrzymanego z rezorcynolu, heksametylenotetraminy, Pluronicu F127 i melaminy. Po 15-minutowym mieleniu kulowym i karbonizacji w temperaturze 600 °C materiał miał dużą powierzchnię właściwą ok. 650 m<sup>2</sup>/g i wykazywał dobrą pojemność właściwą ok. 150 F/g mierzoną w ciekłym elektrolicie jonowym przy gęstości prądu 0,2 A/g oraz wysoką początkową pojemność rozładowania ok. 510 mAh/g.

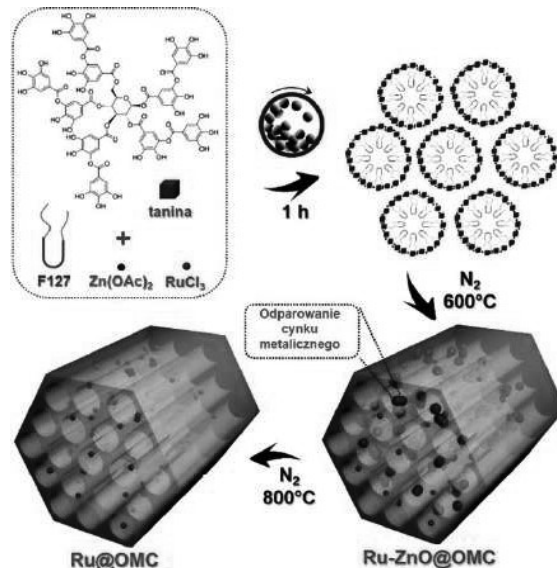
Toksyczność fenolu i rezorcyny to ważny aspekt, którego nie można pominąć, dlatego poszukuje się, podobnie jak w przypadku węgla aktywnych, alternatywnych, bardziej ekologicznych prekursorów OMCs. Przykładem są taniny, czyli polifenole pochodzenia roślinnego, które są zdolne do reakcji autokondensacji, a zatem nie wymagają użycia środków sieciujących. Ta niezwykła cecha czyni je nietoksycznymi i przyjaznymi dla środowiska zamiennikami rezorcyny i fenolu. W pracach [50,51] otrzymano uporządkowane mezoporowate węgle o dwuwymiarowej heksagonalnej strukturze za pomocą mechanochemicznej samoorganizacji taniny z kopolimerem trójblokowym (Pluronic F127, PEO<sub>99</sub>-PPO<sub>65</sub>-PEO<sub>99</sub>) w obecności niewielkiej ilości wody, a następnie karbonizację w temperaturze 900 °C w ciągu 1 godziny. Zmieniając stosunek użytych reagentów, tj. taniny, kopolimeru i wody, uzyskano uporządkowany mezoporowaty węgiel o największej powierzchni właściwej ~ 500 m<sup>2</sup>/g. Autorzy wykazali również, że powierzchnię tego OMC można z powodzeniem zwiększyć do ~ 2000 m<sup>2</sup>/g prowadząc aktywację w obecności CO<sub>2</sub> w temperaturze 900 °C (Rysunek 7).



Rysunek 7. Schemat mechanochemicznej syntezy aktywowanego OMC z taniny mimozy. Rysunek wykonany na podstawie [50] za pozwoleniem. Prawa autorskie © 2019, należą do American Chemical Society

Figure 7. Schematic illustration of the synthesis of activated OMC from mimosa tannin. Adapted with permission from ref. [50]. Copyright © 2019, American Chemical Society

Zhang i in. [52] otrzymali OMC o strukturze heksagonalnej bazując na mechanochemicznej samoorganizacji taniny, kopolimeru trójblokowego F127 i octanów metali (Zn i Ni). Kompozyt otrzymany po 1-godzinnym mieleniu kulowym reagentów aktywowano w temperaturze 800°C w ciągu 2 godzin w celu usunięcia polimerowej matrycy i odparowania cynku. Otrzymany OMC oraz kompozyt OMC z nikiem charakteryzowały się dużymi powierzchniami właściwymi (do 1060 m<sup>2</sup>/g). Wang i in. [53] zastępując octan niklu chlorkiem rutenu otrzymali kompozyt OMC z rutenem (Ru@OMC) o powierzchni właściwej ok. 780 m<sup>2</sup>/g (Rysunek 8). Podobną syntezę przeprowadzili także Zhao i in. [54] otrzymując uporządkowany mezoporowaty węgiel domieszowany azotem. Taninę, Pluronic F-127 oraz octan metalu mielono w młynie kulowym z różnymi prekursorami azotu, tj. mocznikiem, melaminą, tyrozyną i tryptofanem, a następnie karbonizowano w temperaturze 800 °C otrzymując mezoporowate węgle o różnej zawartości azotu tj. od 1,3 do 9,7 % i różnej porowatości, np. dla tryptofanu powierzchnie właściwe zmieniały się w przedziale od 410 do 710 m<sup>2</sup>/g. Najbardziej porowaty węgiel o powierzchni właściwej 710 m<sup>2</sup>/g i zawartości azotu 1,8 % wag. adsorbował najwięcej CO<sub>2</sub> wskazując, że w tym przypadku zdolność adsorpcji CO<sub>2</sub> badanych węgli zależała w większym stopniu od ich porowatości niż ilości grup azotowych.



Rysunek 8. Schemat syntezy OMCs w wyniku sieciowania taniny z jonami metali w obecności kopolimeru trójblokowego. Rysunek wykonany na podstawie [53] za zezwoleniem. Prawa autorskie<sup>©</sup> 2019, należą do John Wiley and Sons

Figure 8. Schematic illustration of the synthesis of OMCs through the crosslinking of tannin with metal ions in the presence of a triblock copolymer. Adapted with permission from ref. [53]. Copyright<sup>©</sup> 2019, John Wiley and Sons

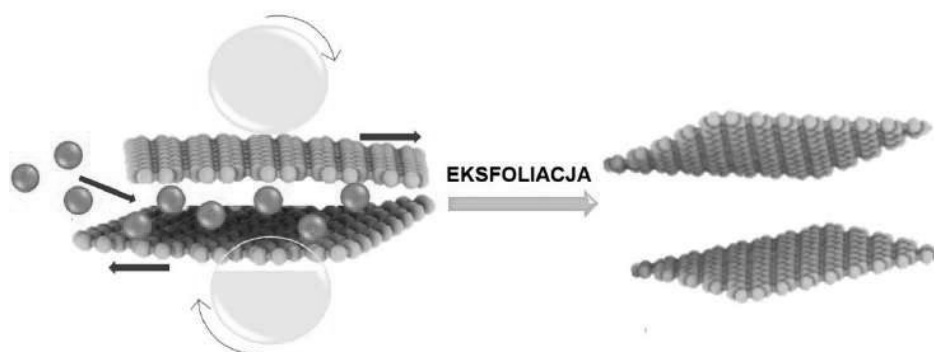
### 2.2.3. MATERIAŁY GRAFENOWE

Grafen to dwuwymiarowa struktura zbudowana z atomów węgla o hybrydyzacji  $sp^2$  połączonych w sześciocłonowe pierścienie. Od 2004 r., gdy Novoselov i Geim [55] po raz pierwszy otrzymali ten materiał, cieszy się on dużym zainteresowaniem badaczy ze względu na swoje niezwykle właściwości fizykochemiczne. Grafen charakteryzuje się, m.in. dużą gęstością i ruchliwością nośników ładunku (odpowiednio  $>10^{12} \text{ cm}^{-2}$  i  $2 \cdot 10^5 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ), bardzo dużą pojemnością właściwą (550 F/g) oraz rozwiniętą powierzchnią właściwą (2360  $\text{m}^2/\text{g}$ ), co wiąże się z szeroką gamą potencjalnych zastosowań [56, 57]. Duże zapotrzebowanie na ten materiał jest przyczyną ciągłych badań metod syntezy, które umożliwią jego produkcję na dużą skalę. Okazało się, że materiały grafenowe mogą być w wydajny sposób otrzymywane metodą mechanochemiczną.

Synteza grafenu w wyniku mechanicznej eksfoliacji grafitu polega na przewyciężaniu sił van der Waalsa i rozwarstwieniu warstw grafenowych. Próby mielenia samego grafitu skończyły się niepowodzeniem ze względu na duże energie mielenia prowadzące do fragmentacji warstw grafenowych i produktu o dużej zawartości węgla amorficznego [58]. W pracy Buzaglo i in. [58] wykazano, że impregnowanie grafitu odpowiednim rozpuszczalnikiem przed mieleniem zapobiega amorfizacji i prowadzi do wytworzenia materiału grafenowego z dużą wydajnością ( $> 90 \%$ ) podczas stosunkowo krótkiego czasu mielenia ( $< 2$  godz). Autorzy sugerują, że zaadsorbowane na powierzchni grafitu cząsteczki rozpuszczalnika amortyzują działanie siły uderzenia prowadząc do niższych energii mielenia. Inne podejście zaproponowali Amiri i in. [59] prowadząc mielenie kulowe grafitu metodą „na mokro” w temperaturze ciekłego azotu. Badania polegały na dopasowaniu energii powierzchniowych rozpuszczalników i grafitu w niskiej temperaturze, co w połączeniu z działaniem siły ścinającej podczas mielenia, umożliwiło otrzymanie jedno-, dwu- i kilkuwarstwowego grafenu z małą zawartością defektów strukturalnych już po 45-minutowym mieleniu.

Jedną z najczęściej opisywanych w literaturze metod mechanochemicznej syntezy grafenu jest mielenie kulowe grafitu z dodatkiem różnych środków wspomagających mielenie, np.: suchym lodem [60, 61], wodorotlenkiem potasu [62], grafityzowanym azotkiem węgla [63], melaminą [64-66], jodem [67], chlorowodorkiem guanidyny [68], mocznikiem [69], siarczanem(VI) sodu [70], kwasem cytrynowym [71], chlorkiem sodu [72], boranem amonu [73], azotkiem boru [74], fluorem [75], selenem [76], siarką [77], triazyną [78], glinem [79], indem [80] lub wypełniając naczynie mielące odpowiednim gazem, np. amoniakiem, tlenkiem siarki (VI) [60, 81] lub azotem [82]. W takim podejściu wykorzystuje się fakt, że podczas mielenia na powierzchni grafitu tworzą się miejsca o wysokiej energii sprzyjające gromadzeniu się różnych cząsteczek, które zapobiegają aglome-

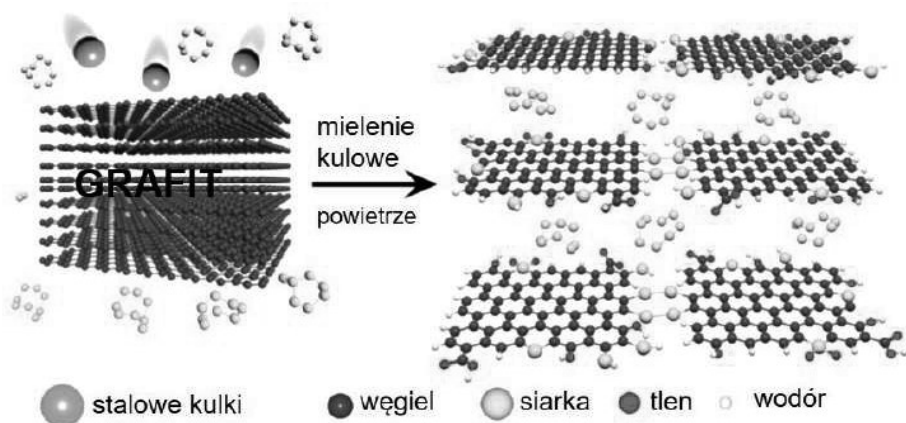
racji, zwiększają odległości pomiędzy warstwami grafitowymi oraz osłabiają oddziaływania międzywarstwowe i w konsekwencji ułatwiają ich rozwarstwienie. Połączenie zjawiska interkalacji cząsteczek pomiędzy warstwami grafitu oraz działania siły ścinającej wytworzonej podczas mielenia umożliwia otrzymanie warstw grafenowych (Rysunek 9) [83].



Rysunek 9. Schemat mechanochemicznej eksfoliacji grafitu  
Figure 9. Schematic illustration of mechanochemical graphite exfoliation

Wiodącym potencjalnym zastosowaniem grafenu jest elektrochemia, gdzie niezwykle ważne są właściwości elektryczne, ale także porowatość i skład chemiczny materiału. Obecność wcześniej wymienionych środków wspomagających mielenie nie tylko umożliwia rozwarstwienie grafitu, ale także modyfikację właściwości fizykochemicznych warstw grafenowych w wyniku funkcjonalizacji ich powierzchni, przede wszystkim na krawędziach, co z jednej strony może poprawić parametry elektryczne, a z drugiej przyczynia się do powstania defektów strukturalnych (Rysunek 10) [60, 68, 84]. Badania Nath i in. [60] pokazały, że grafen otrzymany na drodze mielenia kulowego grafitu i suchego lodu charakteryzuje się niższym poziomem defektów strukturalnych (~ 16 %) w porównaniu do grafenu otrzymanego w wyniku tradycyjnej eksfoliacji grafitu w roztworze (~ 49 %). Ponadto tak otrzymany grafen ma dużą powierzchnię właściwą ok. 585 m<sup>2</sup>/g oraz dużą pojemność właściwą równą 366 F/g zmierzoną w 1 M roztworze H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> przy gęstości prądu 1 A/g. Dwugodzinna aktywacja próbki w temperaturze 900 °C w atmosferze argonu zwiększyła powierzchnię właściwą tego materiału do ok. 632 m<sup>2</sup>/g.





Rysunek 10. Schemat mechanochemicznej syntezy funkcjonalizowanych nanopłytek grafenu. Rysunek wykonany na podstawie [77] za zezwoleniem. Prawa autorskie<sup>©</sup> 2014, należą do American Chemical Society

Figure 10. Schematic illustration of the synthesis of functionalized graphene nanoplates. Adapted with permission from ref. [77]. Copyright<sup>©</sup> 2014, American Chemical Society

Niedawno Priyanka i in. [63] prowadząc mielenie kulowe grafitu i  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  otrzymali materiał grafenowy o dużej powierzchni właściwej ok.  $970 \text{ m}^2/\text{g}$  z wydajnością  $\sim 25 \%$ . Jeon i in. [67] wykorzystali funkcjonalizację jodem do otrzymania wysokiej jakości nanopłytek grafenowych. Przeprowadzono mielenie niskiej jakości grafitu i jodu w planetarnym młynie kulowym. Otrzymany materiał miał dużą powierzchnią właściwą ok.  $970 \text{ m}^2/\text{g}$  oraz charakteryzował się dużą krystalicznością i czystością. Badania elektrochemiczne wskazują także na dużą aktywność elektrokatalityczną tego materiału dla ORR oraz znaczną stabilność względem zanieczyszczeń (metanolu i tlenku węgla(II)).

Poprawę właściwości elektrochemicznych materiału grafenowego najczęściej uzyskuje się poprzez funkcjonalizację atomami azotu, co autorzy tłumaczą korzystnym wpływem krawędziowego rozmieszczenia pirydynowych i pirolowych grup funkcyjnych na jego przewodnictwo elektryczne i właściwości elektrokatalityczne [64, 65, 68, 69]. Na przykład Liu i in. [68] przeprowadzili mechanochemiczną eksfoliację grafitu i funkcjonalizację materiału grafenowego stosując chlorowodorek guanidyny (GH) jako prekursor azotu oraz 1-godzinny proces aktywacji w temperaturze  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ . Zmieniając stosunek masowy grafitu do GH otrzymano materiały grafenowe o zawartości azotu od  $4,87 \%$  wag. do  $17,83 \%$  wag. Próbką o największej zawartości azotu wykazała nie tylko największą powierzchnią właściwą ( $366 \text{ m}^2/\text{g}$ ), ale także największą aktywność elektrochemiczną dla ORR mierzoną w  $0,1 \text{ M}$  roztworze KOH. Innym przykładem są badania Wu i in. [64], którzy otrzymali materiał grafenowy w wyniku mielenia kulowego grafitu i melaminy. Następnie po 6-gdzinnym procesie aktywacji w tem-

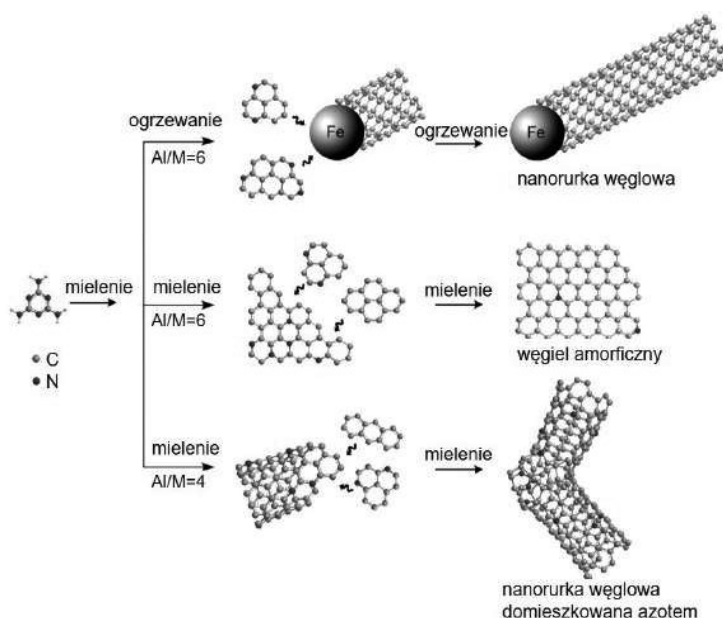
peraturze 900 °C uzyskany materiał wykazywał znakomite właściwości elektrochemiczne jako materiał elektrodowy superkondensatora. Elektroda zbudowana z materiału otrzymanego w wyniku zastosowania stosunku wagowego grafitu do melaminy 1 : 7,5 wykazała największą pojemność właściwą tj. 83,8 mF/cm<sup>2</sup>.

#### 2.2.4. NANORURKI WĘGLOWE

Nanorurki węglowe to struktury węglowe zbudowane z jednej, dwóch lub kilku warstw grafenowych zwiniętych w rurki o średnicy powyżej 1 nm. Po raz pierwszy zostały odkryte przez Sumio Iijima w 1991 roku [85] i nadal są bardzo atrakcyjnym obiektem badań. Podobnie jak grafen mają doskonałe właściwości elektryczne, optyczne i mechaniczne, a dzięki dobrym właściwościom adsorpcyjnym mogą być zastosowane m.in. do magazynowania czystych nośników energii, a także jako materiał anodowy do akumulatorów litowo-polimerowych oraz jako selektywne adsorbenty [86]. Nanorurki węglowe najczęściej otrzymuje się za pomocą metod wysokotemperaturowych lub metodą osadzania z fazy gazowej (CVD, ang. Chemical Vapour Deposition), aczkolwiek podjęto też próby wykorzystania w tym celu metody mechanochemicznej [87-96].

Amorfizacja grafitu podczas wysokoenergetycznego mielenia kulowego, choć niepożądana podczas syntezy grafenu, została skutecznie wykorzystana do otrzymywania nanorurek węglowych. Mielenie grafitu zmniejsza wymiar cząstek, tworzy defekty strukturalne oraz wolne atomy węgla, które sprzyjają zarodkowi nanorurek węglowych. Co więcej, metale pochodzące z materiału kulek i misy katalizują tworzenie tych zarodków. Podczas obróbki cieplnej następuje wzrost zarodków i utworzenie termodynamicznie stabilnych struktur węglowych w postaci nanorurek [87,88]. Zjawisko to wykorzystali m.in. Chen i in. [87] otrzymując nanorurki węglowe o powierzchni właściwej 325 m<sup>2</sup>/g po 150-godzinnym mieleniu i dalej po 3-godzinnym wygrzewaniu grafitu w temperaturze 1400 °C. W pracach [89-92] nanorurki węglowe otrzymano stosując inne prekursory węgla, na przykład Rounaghi i in. [89] otrzymali nanorurki węglowe z melaminy i glinu (Al). Mielenie kulowe przeprowadzono w atmosferze argonu stosując stalowe kule i misę. Zauważono, że przy mniejszym stosunku wagowym Al do melaminy, nanorurki węglowe tworzyły się już podczas mielenia, natomiast zwiększenie ilości Al w stosunku do melaminy spowodowało amorfizację materiału podczas mielenia i utworzenie nanorurek dopiero po obróbce termicznej w temperaturze 1300 °C. Wzrost nanorurek z postaci amorficznej przypisano katalitycznym właściwościom żelaza pochodzącego z materiału kul i naczynia mielącego (Rysunek 11). Nanorurki węglowe otrzymano także z biomasy, wykorzystując brązowy torf jako prekursor węgla [90]. W tej syntezie przeprowadzono pirolizę torfu w temperaturze 950 °C,

a następnie 10-godzinną aktywację mechaniczną w młynie kulowym otrzymując nanorurki węglowe o powierzchni właściwej  $510 \text{ m}^2/\text{g}$ .



Rysunek 11. Schemat tworzenia różnych nanostruktur węglowych podczas mielenia i wygrzewania mieszaniny Al-melamina. Rysunek wykonany na podstawie [89] za zezwoleniem. Prawa autorskie<sup>©</sup> 2019, należą do Royal Society of Chemistry

Figure 11. Schematic illustration of creating various carbon nanostructures during milling and heating of the Al-melamine mixture. Adapted with permission from ref. [89]. Copyright<sup>©</sup> 2019, Royal Society of Chemistry

Karimi i in. [94] zaproponowali inną strategię syntezy nanorurek węglowych zastępując proces obróbki cieplnej w piecu egzotermiczną reakcją termitową. Mielenie mieszaniny termitowej ( $\text{Al} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) z grafitem prowadzi do reakcji egzotermicznej i wzrostu temperatury w wyniku uwalnianego ciepła. Reakcję mechanochemiczną prowadzono w ciągu 100 godzin (z przerwami na chłodzenie misy mielącej) wykorzystując stalowe kulki o średnicy 1 cm. Uzyskano różne temperatury adiabaticzne dzięki odpowiednim proporcjom wagowym grafit : Al :  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Okazało się, że wydajność syntezy nanorurek jest największa dla najwyższej otrzymanej temperatury tj. ok.  $2050 \text{ }^\circ\text{C}$ , której nie uzyskuje się podczas powszechnie stosowanego wygrzewania w piecu.

Mielenie kulowe wykorzystano również do funkcjonalizacji nanorurek węglowych poprzez domieszkowanie różnorodnymi pierwiastkami, co nie tylko zmieniło właściwości fizykochemiczne tych materiałów, ale także otworzyło nowe możliwości ich zastosowania [97-103].

### 3. ZASTOSOWANIE POROWATYCH MATERIAŁÓW WĘGLOWYCH OTRZYMANYCH METODĄ MECHANOCHEMICZNĄ

Porowate materiały węglowe są szeroko stosowane dzięki powszechnie dostępnym prekursorom węgla i łatwym metodom otrzymywania tych porowatych materiałów. W ostatnich latach rośnie zainteresowanie tymi materiałami i coraz chętniej prowadzone są badania dotyczące możliwości zastosowania uporządkowanych mezoporowatych węgli, materiałów grafenowych oraz nanorurek węglowych, chociaż nadal najbardziej znane i najczęściej wykorzystywane są węgle aktywne w różnych gałęziach przemysłu. Porowate materiały węglowe znalazły zastosowanie m.in. jako adsorbenty do pochłaniania szkodliwych gazów i par, a także w zastosowaniach elektrochemicznych, przede wszystkim do magazynowania energii (baterie, superkondensatory). Proces adsorpcji chętnie wykorzystuje się do oczyszczania gazów i cieczy, a to za sprawą prostoty i uniwersalności oraz dostępnej, szerokiej grupy adsorbentów. Łatwość otrzymywania, dobrze rozwinięta struktura porowata, a tym samym skuteczność węgli aktywnych stały się przyczyną ich szerokiego wykorzystywania do pochłaniania gazów m.in. dwutlenku węgla. Zdolność pochłaniania CO<sub>2</sub> przez węgiel aktywny otrzymany mechanochemicznie z FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O i kwasu taninowego wyniosła 5,8 mmol/g w temperaturze 0 °C pod ciśnieniem 1 bar [36]. Dzięki dużej powierzchni właściwej i dużej porowatości materiały węglowe cieszą się coraz większym zainteresowaniem jako materiały do magazynowania energii. Porowata struktura zapewnia lepszy transport masy oraz dużą ilość miejsc aktywnych na powierzchni materiału, co w połączeniu z dobrą przewodnością oraz znaczną wytrzymałością mechaniczną umożliwia ich zastosowanie jako materiały elektrod superkondensatorów i baterii. Na przykład węgle aktywne otrzymane z biomasy i aktywowane K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> lub KHCO<sub>3</sub> wykazały dużą pojemność właściwą odpowiednio 273 F/g (0,3 A/g) [18] i 303 F/g (0,5 A/g) [22]. Do magazynowania energii coraz częściej proponuje się bardziej zaawansowane materiały węglowe, np. materiał grafenowy otrzymany mechanochemicznie z grafitu i suchego lodu wykazywał dużą pojemność właściwą tj. 366 F/g (1 A/g) [60].

W tabeli 1 przedstawiono charakterystykę wybranych, porowatych materiałów węglowych otrzymanych metodą mechanochemiczną.

Tabela 1. Właściwości porowatych materiałów węglowych otrzymanych metodą mechanochemiczną  
 Table 1. Properties of porous carbon materials obtained by mechanochemical method

Nazwa materiału	Substraty	S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> /g]	Zastosowanie	Odnosnik literaturowy
<b>Węgłe aktywne</b>				
LUPC	lignina, mocznik, K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	3199	Baterie Li-S (1300 mAh/g <sub>siatka</sub> )	[26]
lignin-urea-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> _1	lignina, mocznik, K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	3041	Superkondensator 177 F/g (ciekły elektrolit jonowy, gęstość prądu 0,1 A/g)	[27]
LD2600P	lignina, KOH	2220	Adsorpcja CO <sub>2</sub> (4,5 mmol/g w 25°C pod ciśnieniem 1 bar)	[37]
HPC-4	kwiat magnolii, KHCO <sub>3</sub>	2150	Superkondensator 303 F/g (ciekły elektrolit jonowy, gęstość prądu 0,5 A/g)	[22]
PUUPC-800-1	poliuretan, mocznik, K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2150	Superkondensator 100 F/g (ciekły elektrolit jonowy, gęstość prądu 0,1 A/g)	[33]
NDAB3-500	<i>Arundo donax</i> , chitozan, ZnCl <sub>2</sub>	1860	Adsorpcja CO <sub>2</sub> (2,1 mmol/g w 25°C pod ciśnieniem 1 bar)	[38]
Carb-SF-3	glikol etylenowy, kwas cytrynowy, izopropanolan tytanu	1814	Superkondensator 138 F/g (ciekły elektrolit jonowy, gęstość prądu 0,1 A/g)	[24]
HSAC-MCS-900-9	orzechy kokosowe	1770	Baterie Li-S	[21]
SD2600P	trociny, KOH	1700	Adsorpcja CO <sub>2</sub> (5,8 mmol/g w 25°C pod ciśnieniem 1 bar)	[37]
NPCMC	orzech kokosowy, melamina, KHCO <sub>3</sub>	1680	Elektrokatalityczna reakcja redukcji tlenu	[28]
Cl <sub>15mm</sub>	kwas cytrynowy, tlenek wapnia, glikol etylenowy	1660	Superkondensator 128 F/g (ciekły elektrolit jonowy, gęstość prądu 1 A/g)	[34]
TA_0	kwas taninowy, ZnCl <sub>2</sub> /NaCl	1570	Superkondensator 110 F/g (ciecz jonowa, napięcie 3,5 V)	[32]
NFePC-10-A	kwas taninowy, FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1414	Adsorpcja CO <sub>2</sub> (5,8 mmol/g w 0°C, 3,4 mmol/g w 25°C pod ciśnieniem 1 bar)	[36]

BAC700	korzenie lotosu, K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1400	Superkondensator 273 F/g (ciekły elektrolit jonowy, gęstość prądu 0,34 A/g)	[18]
AC-3	kasztanowiec, K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1040	----	[16]
PDA <sub>0,3</sub> /MA <sub>0,7</sub> - 2	melamina, dopamina, etanol, woda amoniakalna	866	Adsorpcja CO <sub>2</sub> (3,64 mmol/g w 25°C pod ciśnieniem 1 bar)	[35]
GU-1	glukoza, mocznik	777	Adsorpcja SO <sub>2</sub> (7,6 mmol/g w 23°C pod ciśnieniem 1 bar)	[39]
NPC-800	krzemionka, aldehyd izoftalowy, fenylenodiamina	640	Superkondensator 256 F/g (ciekły elektrolit jonowy, gęstość prądu 0,5 A/g)	[23]
CDC-Zn	CaC <sub>2</sub> ZnCl <sub>2</sub>	191	Superkondensator 73 F/g (ciekły elektrolit jonowy, gęstość prądu 1 A/g)	[20]
<b>Uporządkowane mezoporowate węgle</b>				
A105-CTPW	mimoza taniny, Pluronic F127	2061	Superkondensator 37 F/g (ciekły elektrolit jonowy, gęstość prądu 0,2 A/g)	[50]
A75_CT2P0. 75W1.75_60	mimoza taniny, Pluronic F127	1900	Superkondensator 148 F/g (ciekły elektrolit jonowy, gęstość prądu 0,2 A/g)	[51]
MPC-K	rezorcyna, HMT, Pluronic F127	1520	---	[48]
N/O-OMC-1- KOH	KIT-6, Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O, poliwinylpirolid- on	1403	Superkondensator 293 F/g (ciekły elektrolit jonowy, gęstość prądu 1 A/g)	[45]
OMC@F127 <sub>0</sub> - 800	tanina, Pluronic F127, Zn(OAc) <sub>2</sub>	1057	---	[52]
HOMC	CuCl <sub>2</sub> , bipyrydyna, SiO <sub>2</sub>	1030	----	[44]
Ru@OMC	tanina, Pluronic F127, Zn(OAc) <sub>2</sub> , RuCl <sub>3</sub>	780	---	[53]
Mo-OMC	rezorcyna, aldehyd tereftalowy, Pluronic F127	740	---	[47]
MC- Tryptophan- 0.1	tanina, Pluronic F127, Zn(OAc) <sub>2</sub> , tryptofan	710	Adsorpcja CO <sub>2</sub> (2,5 mmol/g w 25°C pod ciśnieniem 1 bar)	[54]
NMgC-0	Pluronic F127, melamina, rezorcyna, p- aldehyd ftalowy, azotan magnezu	526	Adsorpcja CO <sub>2</sub> (2,26 mmol/g 25°C pod ciśnieniem 1 bar)	[46]

N-OMC-4	rezorcynol, heksametyleno- tetramina, Pluronic F127, melamina	251	Superkondensator 150 F/g (ciekły elektrolit jonowy, gęstość prądu 0,2 A/g)	[49]
<b>Materiały grafenowe</b>				
BM-ExG	grafit, g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	970	Baterie, sensory (przewodnictwo elektryczne 620 S/m)	[63]
HIGnPs	grafit, jod	970	Elektrokatalityczna reakcja redukcji tlenu	[67]
ENGNP7	grafit, azot	680	Superkondensator 203 F/g (ciekły elektrolit jonowy, gęstość prądu 0,3 A/g)	[82]
ECG	grafit, suchy lód	632	Superkondensator 366 F/g (ciekły elektrolit jonowy, gęstość prądu 1 A/g)	[60]
InGnPS	Grafit, In	420	Elektrokatalityczna reakcja redukcji tlenu	[80]
NG400	grafit, chlorowodorek guanidyny	366	Elektrokatalityczna reakcja redukcji tlenu	[68]
NGNS	grafit, mocznik	127	Baterie (550 mAh/g)	[69]
<b>Nanorurki węglowe</b>				
MCNT	brązowy torf	510	---	[90]
MWNT	grafit	325	---	[87]
C <sub>200</sub>	grafit	211	---	[88]

### UWAGI KOŃCOWE

Synteza mechanochemiczna to bardzo atrakcyjna metoda syntezy z uwagi na możliwość prowadzenia reakcji chemicznych w temperaturze pokojowej (lub nieco podwyższonej) i ze znaczną redukcją zużycia rozpuszczalników. Z powodzeniem została zastosowana do otrzymywania porowatych materiałów węglowych, tj. węgla aktywnych, mezoporowatych uporządkowanych węgla, materiałów grafenowych, a także nanorurek węglowych. Materiały otrzymane metodą mechanochemiczną mogą konkurować z materiałami otrzymanymi metodami bardziej tradycyjnymi w zakresie selektywnego pochłaniania niebezpiecznych gazów i par, a także magazynowania energii w superkondensatorach i bateriach. Najbardziej efektywnym adsorbentem do adsorpcji CO<sub>2</sub> okazał się węgiel aktywny otrzymany mechanochemicznie z FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O i kwasu taninowego. Adsorpcja CO<sub>2</sub> dla tego materiału wyniosła 5,8 mmol/g w temperaturze 0 °C pod ciśnieniem 1 bar [36]. Najlepszym materiałem do magazyno-

wania energii w superkondensatorach jest otrzymany mechanochemicznie materiał grafenowy o pojemności właściwej 366 F/g mierzonej w ciekłym elektrolicie jonowym przy gęstości prądu 1 A/g [60]. Zadowolające właściwości materiałów otrzymanych metodą mechanochemiczną napawają optymizmem i powodują, że synteza ta dorównuje, a niekiedy nawet przewyższa tradycyjne metody w roztworach.

### PODZIĘKOWANIA

BS i JC - Praca została częściowo sfinansowana ze środków projektu 2016/23/B/ST5/00532 z Narodowego Centrum Nauki.

### PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] K. Mohle, R. Gunther, M. Thormann, N. Sewald, H.J. Hofmann, *Biopolymers*, 1999, **50**, 167.
- [1] J.L. Howard, Q. Cao, D.L. Browne, *Chem. Sci.*, 2018, **9**, 3080.
- [2] H. He, G. Di, X. Gao, X. Fei, *Chemosphere*, 2020, **243**, 125339.
- [3] K. Horie, M. Barón, R. B. Fox, J. He, M. Hess, J. Kahovec, T. Kitayama, P. Kubisa, E. Maréchal, W. Mormann, R. F. T. Stepto, D. Tabak, J. Vohlidal, E. S. Wilks, W. J. Work, *Pure Appl. Chem.*, 2004, **76**, 889.
- [4] E. Boldyreva, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 7719.
- [5] M.J. Muñoz-Batista, D. Rodriguez-Padron, A.R. Puente-Santiago, R. Luque, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2018, **6**, 9530.
- [6] S.L. James, C.J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collier, T. Frišćić, F. Grepioni, K.D.M. Harris, G. Hyett, W. Jones, A. Krebs, J. Mack, L. Maini, A.G. Orpen, I.P. Parkin, W.C. Shearouse, J.W. Steedk, D.C. Waddelli, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 413.
- [7] L. Takacs, *J. Mater. Sci.*, 2018, **53**, 13324.
- [8] L. Takacs, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 7649.
- [9] P. Baláž, M. Achimovičová, M. Baláž, P. Billik, Z. Cherkezova-Zheleva, J.M. Criado, F. Delogu, E. Dutková, E. Gaffet, F.J. Gotor, R. Kumar, I. Mitov, T. Rojac, M. Senna, A. Streletskii, K. Wiczorek-Ciurawam, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 7571.
- [10] D. Tan, F. Garcia, *Chem. Soc. Rev.*, 2019, **48**, 2274.
- [11] M. Leonardi, M. Villacampa, J.C. Menéndez, *Chem. Sci.*, 2018, **9**, 2042.
- [12] C. Xu, S. De, A. M. Balu, M. Ojedad, R. Luque, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 6698.
- [13] D. Jędrzejowski, *Wiad. Chem.*, 2018, **72**, 645.
- [14] P. van der Voort, K. Leus, E. de Canck, *Introduction to Porous Materials*, Wiley, 2019.
- [15] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, *Pure Appl. Chem.*, 2015, **87**, 1051.
- [16] G. Tzvetkov, S. Mihaylova, K. Stoitchkova, P. Tzvetkov, T. Spassov, *Powder Technol.*, 2016, **299**, 41.
- [17] P. Nowicki, H. Wachowska, *Wiad. Chem.*, 2008, **62**, 827.
- [18] R. Rajendiran, M. Nallal, K. H. Park, O. L. Li, H-J. Kim, K. Prabakar, *Electrochim. Acta*, 2019, **317**, 1.
- [19] M.A. Yahya, Z. Al-Qodah, C.W.Z. Ngah, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2015, **46**, 218.
- [20] K. Zhang, S. Tao, X. Xu, H. Meng, Y. Lu, C. Li, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2018, **57**, 6180.
- [21] X. Lin, Y. Liang, Z. Lu, H. Lou, X. Zhang, S. Liu, B. Zheng, R. Liu, R. Fu, D. Wu, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2017, **5**, 8535.
- [22] J. Qi, W. Zhang, L. Xu, *Chem. Eur. J.* 2018, **24**, 18097.



- [23] B. Guo, R. Ma, Z. Li, S. Guo, J. Luo, M. Yang, Q. Liu, T. Thomas, J. Wang, *Nano-Micro Lett.*, 2020, **12**, 20.
- [24] D. Leistenschneider, N. Jäckel, F. Hippauf, V. Presser, L. Borchardt, *Beilstein J. Org. Chem.*, 2017, **13**, 1332.
- [25] P. Nowicki, H. Wachowska, *Wiad. Chem.*, 2009, **63**, 461.
- [26] C. Schneidermann, C. Kensy, P. Otto, S. Oswald, L. Giebeler, D. Leistenschneider, S. Grätz, S. Dörfler, S. Kaskel, L. Borchardt, *ChemSusChem*, 2019, **12**, 310.
- [27] C. Schneidermann, N. Jäckel, S. Oswald, L. Giebeler, V. Presser, L. Borchardt, *ChemSusChem*, 2017, **10**, 2416.
- [28] W. Zhang, J. Qi, P. Bai, H. Wang, L. Xu, *New J. Chem.*, 2019, **43**, 10878.
- [29] D. Leistenschneider, K. Zürbes, C. Schneidermann, S. Grätz, S. Oswald, K. Wegner, B. Klemmed, L. Giebeler, A. Eychmüller, L. Borchardt, *C*, 2018, **4**, 14.
- [30] M.E. Casco, S. Kirchoff, D. Leistenschneider, M. Rauche, E. Brunner, L. Borchardt, *Nanoscale*, 2019, **11**, 4712.
- [31] T. Xing, J. Sunarso, W. Yang, Y. Yin, A.M. Glushenkov, L.H. Li, P.C. Howlett, Y. Chen, *Nanoscale*, 2013, **5**, 7970.
- [32] G.A. Tiruye, D. Muñoz-Torrero, T. Berthold, J. Palma, M. Antonietti, N. Fechler, R. Marcilla, *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**, 16263.
- [33] C. Schneidermann, P. Otto, D. Leistenschneider, S. Grätz, C. Ebbach, L. Borchardt, *Beilstein J. Nanotechnol.* 2019, **10**, 1618.
- [34] D. Leistenschneider, K. Wegner, C. Ebbach, M. Sander, C. Schneidermann, L. Borchardt, *Carbon*, 2019, **147**, 43.
- [35] Y. Wu, J. Wang, Y. Muhammadiyah, S. Subhana, Y. Zhanga, Y. Lingb, J. Lia, Z. Zhaoa, Z. Zhao, *Chem. Eng. J.*, 2018, **349**, 92.
- [36] C. Cai, N. Fu, Z. Zhou, M. Wu, Z. Yang, R. Liu, *Energy Fuels*, 2018, **32**, 10779.
- [37] N. Balahmar, A.C. Mitchell, R. Mokaya, *Adv. Energy Mater.*, 2015, **5**, 1500867.
- [38] G. Singh, I. Young Kim, K. S. Lakhi, S. Joseph, P. Srivastava, R. Naidu, A. Vinu, *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**, 21196.
- [39] J-Y. Zhang, J-B. Zhang, M. Li, Z. Wu, S. Dai, K. Huang, *Chem. Eng. J.*, 2019, 123579, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123579>.
- [40] P. Nowicki, H. Wachowska, *Wiad. Chem.*, 2008, **62**, 999.
- [41] M. Enterría, J.L. Figueiredo, *Carbon*, 2016, **108**, 79.
- [42] J. Choma, M. Jaroniec, M. Kloske, *Wiad. Chem.*, 2005, **59**, 305.
- [43] J. Choma, M. Jaroniec, A. Zawislak, *Wiad. Chem.*, 2008, **62**, 373.
- [44] E. Zhang, G-P. Hao, M. E. Casco, V. Bon, S. Grätz, L. Borchardt, *J. Mater. Chem. A*, 2018, **6**, 859.
- [45] K. Liang, C. Ma, L. Liu, Y. Yu, H. Lv, Y. Zhang, A. Chen, *J. Alloys Compd.*, 2019, **805**, 859.
- [46] Z. Zhang, C. Zhu, N. Sun, H. Wang, Z. Tang, W. Wei, Y. Sun, *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**, 9302.
- [47] Q. Wang, Y. Mu, W. Zhang, L. Zhong, Y. Meng, Y. Sun, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 32113.
- [48] N. Yoshida, Y. Hirota, Y. Uchida, T. Asada, N. Kobayasi, N. Nishiyama, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2018, **272**, 217.
- [49] J. Zhu, J. Yang, R. Miao, Z. Yao, X. Zhuang, X. Feng, *J. Mater. Chem. A*, 2016, **4**, 2286.
- [50] J. Castro-Gutiérrez, N. Díez, M. Sevilla, M.T. Izquierdo, J. Ghanbaja, A. Celzard, V. Fierro, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2019, **7**, 17627.
- [51] J. Castro-Gutiérrez, A. Sanchez-Sanchez, J. Ghanbaja, N. Díez, M. Sevilla, A. Celzard, V. Fierro, *Green Chem.*, 2018, **20**, 5123.
- [52] P. Zhang, L. Wang, S. Yang, J.A. Schott, X. Liu, S. M. Mahurin, C. Huang, Y. Zhang, P.F. Fulvio, M.F. Chisholm, S. Dai, *Nat. Commun.*, 2017, **8**, 15020.

- [53] L. Wang, J. Zhao, P. Zhang, S. Yang, W. Zhan, S. Dai, *Chem. Eur. J.*, 2019, **25**, 8494.
- [54] J. Zhao, W. Shan, P. Zhang, S. Dai, *Chem. Eng. J.*, 2020, **381**, 122579.
- [55] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, *Science*, 2004, **306**, 666.
- [56] B. Szczęśniak, J. Choma, M. Jaroniec, *Wiad. Chem.*, 2016, **70**, 189.
- [57] D.W. Chang, J.-B. Baek, *J. Mater. Chem. A*, 2016, **4**, 15281.
- [58] M. Buzaglo, I.P. Bar, M. Varenik, L. Shunak, S. Pevzner, O. Regev, *Adv. Mater.* 2017, **29**, 1603528.
- [59] A. Amiri, M.N.M. Zubir, A.M. Dimiev, K.H. Teng, M. Shanbedi, S.N. Kazi, S.B. Rozali, *Chem. Eng. J.*, 2017, **326**, 1105.
- [60] N.C.D. Nath, I.-Y. Jeon, M.J. Ju, S.A. Ansari, J.-B. Baek, J.-J. Lee, *Carbon*, 2019, **142**, 89.
- [61] I.-Y. Jeon, Y.-R. Shin, G.-J. Sohn, H.-J. Choi, S.-Y. Bae, J. Mahmood, S.-M. Jung, J.-M. Seo, M.-J. Kim, D.W. Chang, L. Dai, J.-B. Baek, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 2012, **109**, 5588.
- [62] M.A. Kabbani, V. Kochat, S. Bhowmick, M. Soto, A. Som, K.R. Krishnadas, C.F. Woellner, Y.M. Jaques, E.V. Barrera, S. Asif, R. Vajtai, T. Pradeep, D.S. Galvão, A.T. Kabbani, C.S. Tiwary, P.M. Ajayan, *Carbon*, 2018, **134**, 491.
- [63] V. Priyanka, G. Savithiri, R. Subadevi, V. Suryanarayanan, M. Sivakumar, *New J. Chem.*, 2019, **43**, 16200.
- [64] Y. Wu, X. Liu, D. Xia, Q. Sun, D. Yu, S. Sun, X. Liu, Y. Teng, W. Zhang, X. Zhao, *Chin Chem Lett*, 2020, **31**, 559.
- [65] S. Zhuang, E. S. Lee, L. Lei, B. B. Nunna, L. Kuang, W. Zhang, *Int. J. Energy Res.*, 2016, **40**, 2136.
- [66] Y. Xue, H. Chen, J. Qu, L. Dai, *2D Mater.*, 2015, **2**, 044001.
- [67] I.-Y. Jeon, H.-J. Noh, J.-B. Baek, *FlatChem*, 2018, **12**, 10.
- [68] D. Liu, W. Lei, D. Portehault, S. Qina, Y. Chen, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 1682.
- [69] C. Liu, X. Liu, J. Tan, Q. Wang, H. Wen, C. Zhang, *J. Power Sources*, 2017, **342**, 157.
- [70] Y. Lv, L. Yu, C. Jiang, S. Chen, Z. Nie, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 13350.
- [71] S. Mashkouri, N. Arsalania, H. Mostafavi, *J. Alloys Compd*, 2017, **715**, 486.
- [72] B. Alinejad, K. Mahmoodi, *Funct. Mater. Lett.*, 2017, **10**, 1750047.
- [73] L. Liu, Z. Xiong, D. Hu, G. Wu, P. Chen, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 7890.
- [74] O.Y. Posudievsky, O.A. Khazieieva, V.V. Cherepanov, G.I. Dovbeshko, V.G. Koshechkoa, V.D. Pokhodenko, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 47112.
- [75] I.-Y. Jeon, M.J. Ju, J. Xu, H.-J. Choi, J.-M. Seo, M.-J. Kim, I.T. Choi, H.M. Kim, J.C. Kim, J.-J. Lee, H.K. Liu, H.K. Kim, S. Dou, L. Dai, J.-B. Baek, *Adv. Funct. Mater.* 2015, **25**, 1170.
- [76] M.J. Ju, I.-Y. Jeon, H.M. Kim, J.I. Choi, S.-M. Jung, J.-M. Seo, I.T. Choi, S.H. Kang, H.S. Kim, M.J. Noh, J.-J. Lee, H.Y. Jeong, H.K. Kim, Y.-H. Kim, J.-B. Baek, *Sci. Adv.*, 2016, **56**, 1501459.
- [77] J. Xu, J. Shui, J. Wang, M. Wang, H.-K. Liu, S. X. Dou, I.-Y. Jeon, J.-M. Seo, J.-B. Baek, L. Dai, *ACS Nano*, 2014, **8**, 10920.
- [78] V. Leon, A. M. Rodriguez, P. Prieto, M. Prato, E. Vazquez, *ACS Nano*, 2014, **8**, 563.
- [79] I.-Y. Jeon, S.-H. Shin, H.-J. Choi, S.-Y. Yu, S.-M. Jung, J.-B. Baek, *Carbon*, 2017, **116**, 77.
- [80] I.-Y. Jeon, S.-W. Kim, S.-H. Shin, S.-M. Jung, J.-B. Baek, *Mater. Today*, 2020, **6**, 100030.
- [81] I.-Y. Jeon, H.-J. Choi, S.-M. Jung, J.-M. Seo, M.-J. Kim, L. Dai, J.-B. Baek, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 1386.
- [82] G. Wang, J. Zhang, S. Hou, W. Zhang, J. Zhou, Z. Zhao, *Electrochim. Acta*, 2016, **208**, 47
- [83] S. Mancillas-Salas, J. Barroso-Flores, R. Villaurrutia, V. García-Montalvo, E. López-Honorato, *Ceram. Int.*, 2020, **46**, 2413.
- [84] I.-Y. Jeon, S.-Y. Bae, J.-M. Seo, J.-B. Baek, *Adv. Funct. Mater.*, 2015, **25**, 6961.
- [85] S. Iijima, *Nature*, 1991, **354**, 56.
- [86] S.U. Rather, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2020, **45**, 4653.

- [87] Y. Chen, M.J. Conway, J.D.F. Gerald, J.S. Williams, L.T. Chadderton, *Carbon*, 2004, **42**, 1543.
- [88] S.A. Manafi, M.H. Amin, M.R. Rahimpour, E. Salahi, A. Kazemzadeh, *Nanoscale Res. Lett.*, 2009, **4**, 296.
- [89] S.A. Rounaghi, H. Eshghi, S. Scudino, E. Esmaceli, A-R. Kiani-Rashide, J. Eckert, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 2019, **21**, 22121.
- [90] D.V. Onishchenko, *Mater. Sci.*, 2013, **49**, 220.
- [91] V.P. Reval, A.E. Filatenkov, V.U. Yagofarov, D.A. Gulevskii, V.G. Kuryavyi, Y.N. Mansurov, *Mater. Sci. Eng.*, 2016, **127**, 012008.
- [92] D.V. Onishchenko, V.P. Reva, *Russ. J. Phys. Chem. B*, 2013, **7**, 485.
- [93] M. Ahmad, S. Ravi, P. Silva, *Carbon*, 2020, **158**, 24.
- [94] E.Z. Karimi, S.M. Zebarjad, J.V. Khaki, H. Izadi, *J. Alloys Compd*, 2010, **505**, 37.
- [95] E. Evin, Ö. Güler, M. Aksoy, S.H. Güler, *Bull. Mater. Sci.*, 2015, **38**, 857.
- [96] A.P. Terzyk, B. Kruzka, M. Wiśniewski, *Wiad. Chem.*, 2011, **65**, 111.
- [97] R.P. Rocha, O.S.G.P. Soares, J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, *C*, 2016, **2**, 17.
- [98] O.S.G.P. Soares, R.P. Rocha, A.G. Goncalves, J.L. Figueiredo, J.J.M. Orfao, M.F.R. Pereira, *Carbon*, 2015, **91**, 114.
- [99] O.S.G.P. Soares, R.P. Rocha, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo, *C*, 2019, **5**, 30.
- [100] B. Gao, C. Bower, J.D. Lorentzen, L. Fleming, A. Kleinhammes, X.P. Tang, L.E. McNeil, Y. Wu, O. Zhou, *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **327**, 69.
- [101] I.Z. Papp, G. Kozma, R. Puskás, T. Simon, Z. Kónya, Á. Kukovecz, *Adsorption*, 2013, **19**, 687.
- [102] M.A. Kabbani, C.S. Tiwary, P.A.S. Autreto, G. Brunetto, A. Som, K.R. Krishnadas, S. Ozden, K.P. Hackenberg, Y. Gong, D.S. Galvao, R. Vajtai, A.T. Kabbani, T. Pradeep, P.M. Ajayan, *Nat. Commun.*, 2015, **6**, 7291.
- [103] M. Bystrzejewski, T. Pichler, *Wiad. Chem.*, 2006, **60**, 569.

Praca wpłynęła do Redakcji 22 marca 2020 r.