

Anna KUCIŃSKA, Jerzy P. ŁUKASZEWICZ

Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Wydział Chemii, Katedra Chemii Materiałów, Adsorpcji i Katalizy, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń

## Nano-CaCO<sub>3</sub> jako matryca do przygotowania z chitozanu bogatych w azot mezoporowatych materiałów węglowych

Pomimo długiej historii węgle aktywowane wciąż znajdują zastosowanie jako specyficzne adsorbenty i katalizatory. Specyficzność właściwości adsorpcyjnych i katalitycznych jest w dużej części uwarunkowana obecnością określonych pierwiastków na powierzchni węgla, głównie w formie tzw. heteroatomowych grup funkcyjnych. W ostatnim czasie, oprócz węgla aktywowanych zawierających tlenowe grupy funkcyjne, szczególnym zainteresowaniem cieszą się węgle o wysokiej zawartości azotu. Są one otrzymywane ze względu na szereg możliwości zastosowań, jak: adsorpcja gazów o charakterze kwasowym (m.in. CO<sub>2</sub>), adsorpcja jonów metali z roztworów czy wytwarzanie elektrod do superkondensatorów, ogniw paliwowych i innych urządzeń elektrochemicznych. Przedmiotem niniejszej pracy było wykorzystanie naturalnego biopolimeru do otrzymywania węgla aktywowanych. W badaniach zastosowano opracowaną przez autorów oryginalną metodę rozwijania parametrów powierzchniowych, wykorzystując CaCO<sub>3</sub> jako matrycę nieorganiczną i chitozan jako prekursor matrycy węglowej. Głównym celem zastosowanej metody wytwarzania było uzyskanie materiałów o wysokiej zawartości azotu (powyżej 5% wagowo) i rozwiniętych parametrach strukturalnych. Wykazano wpływ sposobu użycia matrycy CaCO<sub>3</sub> oraz temperatury prowadzonego procesu karbonizacji na rozwinięcie pola powierzchni uzyskanych materiałów. W celu sprawdzenia wpływu dodatku, tzw. N-reagenta, na parametry strukturalne otrzymanych materiałów węglowych w jednej z serii próbek zastosowano opcjonalny dodatek małowcząsteczkowego nośnika azotu. Uzyskane pola powierzchni BET mieszczą się w zakresie do 1025 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, a zawartość azotu wynosi do 15,0% wag.

**Słowa kluczowe:** chitozan, węglan wapnia, karbonizacja, węgiel aktywowany, azot

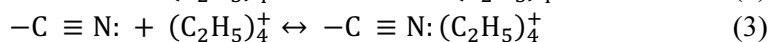
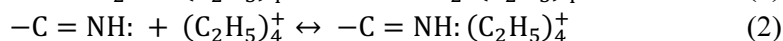
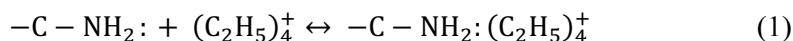
### Wstęp

Szczególnie dużym zainteresowaniem wśród węgla aktywowanych cieszą się materiały zawierające w swej strukturze różnego rodzaju heteroatomowe grupy funkcyjne, m.in. w postaci połączeń węgiel-azot. Zarówno literatura naukowa, jak i techniczna (patenty) wskazuje na szereg potencjalnych zastosowań węgla aktywowanych wzbogaconych w azotowe grupy funkcyjne. Poprzez odpowiednią modyfikację prekursorów lub też gotowych węgla aktywowanych można uzyskać materiały o znacznie lepszych właściwościach adsorpcyjnych i katalitycznych oraz o ściśle określonym charakterze kwasowo-zasadowym czy też hydrofobowo-hydrofilowym [1]. Poniżej przedstawione zostały obszary badawcze i techniki, które potencjalnie mogłyby być odbiorcami wysokoazotowych węgla aktywowa-

nych otrzymanych z chitozanu. Należy podkreślić, że w wymienionych obszarach prowadzone są intensywne prace badawcze dotyczące:

- elektrochemicznych generatorów lub akumulatorów energii;
- adsorbentów CO<sub>2</sub> i innych substancji o charakterze kwasowym;
- adsorbentów jonów metali ciężkich;
- selektywnych katalizatorów.

Szczególnie istotne wydają się zastosowania elektrochemiczne odwołujące się do specyficznych właściwości przypisywanych atomom węgla wbudowanym w matrycę węglową. Modyfikacja węgla aktywowanego przez wprowadzenie azotowych grup funkcyjnych jest obecnie uważana za skuteczną metodę dla zwiększenia przewodności elektrycznej węgla. Ponadto zaobserwowano zwiększenie zdolności do akumulacji (i delokalizacji) ładunku elektrycznego oraz katalizowania reakcji redox. Te właściwości wykorzystywane w superkondensatorach z elektrolitem wodnym umożliwiły wielokrotne zwiększenie pojemności elektrycznej w stosunku do kondensatorów bazujących tylko na ładowaniu warstwy podwójnej. Reakcje redox (na azotowych grupach funkcyjnych) są odpowiedzialne za zjawisko pseudopojemności elektrycznej w elektrolitach wodnych. W elektrolitach niewodnych może funkcjonować inny mechanizm wykorzystujący azotowe grupy funkcyjne [2]:

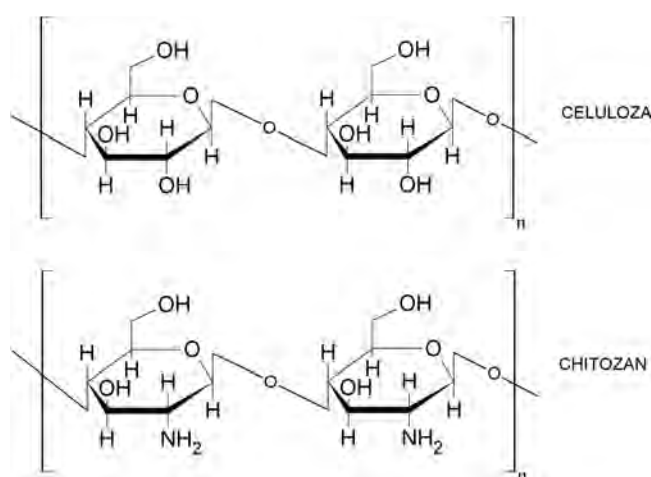


Mechanizm ten wykorzystuje oddziaływanie z azotowymi grupami funkcyjnymi i powstawanie polaronów analogicznie do zachowania się polimerów przewodzących. Brak ugrupowań azotowych skutkuje zmniejszeniem pojemności elektrycznej superkondensatorów zawierających elektrody wykonane ze „zwykłego” (bez azotu) węgla aktywowanego.

W dotychczas stosowanych metodach otrzymywania węgla wzbogaconych w azot wiodącym nurtem jest wygrzewanie prekursora lub węgla aktywowanego w obecności tzw. N-reagenta (np. amoniak, mocznik), czyli związku zawierającego w swej strukturze azotowe grupy funkcyjne. Innym ze sposobów jest karbonizacja i aktywacja (zwykle fizyczna) materiałów zawierających azot. Dotychczas koncentrowano się na wykorzystaniu syntetycznych polimerów, takich jak: poliakrylonitryl, poliamidy, poliimidy, poliwinylpirydyny, żywice melaminowo-formaldehydowe oraz mocznikowo-formaldehydowe. Odmiennym źródłem prekursorów węglowych coraz częściej zaczynają być bogate w azot prekursorzy pochodzenia roślinnego, takie jak: odpady pochodzące z uprawy i przetwórstwa soi, niskiej jakości węgle brunatne bogate w pochodne kwasów huminowych czy też pestki palmy olejowej. Wykorzystanie tego typu materiałów ma uzasadnienie zarówno z ekonomicznego (prowadzi do obniżenia kosztów produkcji adsorbentów), jak i proekologicznego punktu widzenia (rozwiązuje problem z zagospodarowaniem znacznej ilości odpadów). Znane są także nowatorskie metody syntezy,

np. aktywacja fizyczna włókien jedwabiu czy karbonizacja pianki melaminowej, używanej do produkcji gąbek do mycia. Zwykle część azotu zawartego w prekursorze przechodzi do matrycy węglowej, a część wyzwalana się w postaci lotnych i ciekłych produktów małowcząstkowych, uwalnianych podczas wygrzewania. Zamysł ten jest jak najbardziej prawidłowy z teoretycznego punktu widzenia, jednak wysoki koszt polimerów syntetycznych i/lub niska wydajność przejścia polimeru w węgiel są podstawowymi przeszkodami w upowszechnieniu takiego podejścia do syntezy węgla wysokoazotowych na skalę większą niż laboratoryjna.

Alternatywą dla użycia polimerów syntetycznych może być karbonizacja naturalnych, łatwo dostępnych, tanich substancji pochodzenia przyrodniczego bogatych w azot. Takimi substancjami są naturalne polimery - chityna i chitozan. Jednakże piśmiennictwo naukowe i techniczne dotyczące przetwarzania tych polimerów w węgle aktywowane jest wyjątkowo ubogie. Zasadniczo do 2012 roku nie odnotowuje się publikacji dotyczących transformacji chitozanu w węgiel aktywowany o korzystnych parametrach strukturalnych. Za prekursorskie doniesienie można uznać zgłoszenie patentowe do Urzędu Patentowego RP [3]. Jedną z przyczyn takiego stanu rzeczy mogły być problemy analogiczne do występujących przy karbonizacji czystej celulozy (karbonizat otrzymany z czystej celulozy jest zwykle nieporowaty). Prawdopodobieństwo analogicznego zachowania celulozy i chitozanu podczas beztlenowej karbonizacji jest wysokie ze względu na podobieństwo struktury chemicznej celulozy i chitozanu (rys. 1).



Rys. 1. Budowa chemiczna celulozy i chitozanu

Fig. 1. The chemical structure of cellulose and chitosan

Można oczekiwać, że chitozan analogicznie do celulozy będzie wydajnie przekształcał się w matrycę węglową. Nie można jednak przewidzieć, czy azot zawarty w chitozanie zostanie chociaż w części przeniesiony do matrycy węglowej uformowanej z tego polimeru w wyniku procesu beztlenowej karbonizacji. Jednorodność chemiczna czystego chitozanu sugeruje, że nie ma w nim substancji porogen-

nej, która, uwalniając się podczas karbonizacji, pozostawiałaby wolne przestrzenie, tzn. pory. W przyrodzie występują materiały, które tak jak drewno zawierają szkieletotwórczą celulozę oraz naturalną matrycę, tj. ligninę, która w czasie karbonizacji przekształca się do substancji lotnych i pozostawia wolne przestrzenie w matrycy węglowej, powstałej głównie z celulozy. W odniesieniu do chityny brak jest takiego naturalnego materiału porotwórczego i chityna wyodrębniona ze skorupiaków nie przypomina pod tym względem drewna. Podobnie jest z chitozaniem, który jest efektem sztucznej chemicznej przeróbki chityny. Podejmując prace badawcze, uwzględniono powszechną dostępność chityny i chitozanu oraz fakt, że ich zasoby są w sposób ciągły odnawiane wskutek rozwoju skorupiaków, tj. źródła chityny. Dominującym źródłem pozyskiwania chityny są pancerze skorupiaków, głównie krabów, krewetek i kryli, przetwarzanych do celów spożywczych. Daje to możliwość poszerzenia pola zastosowań chityny (stanowiącej produkt odpadowy), a w konsekwencji uzyskanego z niej chitozanu. Wykorzystanie chityny i chitozanu jako prekursora do otrzymywania węgla aktywowanych znajduje uzasadnienie nie tylko z proekologicznego punktu widzenia (zagospodarowanie znacznej ilości odpadów), ale posiada także aspekt ekonomiczny związany z obniżeniem kosztów produkcji adsorbentów węglowych bogatych w azot.

Rodzaj struktury porowatej powstałej podczas procesu aktywacji determinuje późniejsze wykorzystanie otrzymanych węgla aktywowanych. Prowadzone są badania nad uzyskaniem materiałów o ściśle określonym rodzaju oraz rozmiarze porów. Materiały o takich właściwościach można uzyskać poprzez zastosowanie technik z wykorzystaniem matryc nieorganicznych. Przeprowadzone przez autorów wcześniejsze badania [4] bazowały na wykorzystaniu jako matrycy  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  i doprowadziły do otrzymania ściśle mikroporowatych materiałów węglowych. Literatura opisuje metody syntezy  $\text{CaCO}_3$  oraz metody otrzymywania mezoporowatych materiałów węglowych, w których jest on wykorzystywany [5-11]. Jednakże brak jest doniesień dotyczących jednoczesnego wykorzystania chitozanu (jako nowego prekursora) i  $\text{CaCO}_3$  (jako matrycy) do otrzymywania wysokoazotowych materiałów węglowych, co skłoniło autorów do podjęcia badań obejmujących tę tematykę.

## 1. Materiał i metody

**Procedura otrzymywania węgla z chitozanu z wykorzystaniem  $\text{CaCO}_3$  jako aktywatora opiera się na kilku etapach:**

Etap 1. Surowy sproszkowany chitozan spęcznia się za pomocą wody destylowanej, a następnie w celu częściowej degradacji i protonowania grup aminowych dodawany jest wodny roztwór  $\text{HCl}$ , po czym dodawana jest kolejna porcja wody.

Etap 2 (opcjonalny). W celu zwiększenia zawartości azotu w węglach aktywowanych otrzymywanych z chitozanu w jednej z serii otrzymanych materiałów stosowano dodatkowy tzw. N-reagent, czyli związek zawierający w swej strukturze atomy azotu.

Etap 3. Masa chitozanowa mieszana jest z nanocząsteczkami  $\text{CaCO}_3$ .

**Etap 4.** Tak przygotowana próbka poddawana jest procesowi karbonizacji dzięki umieszczeniu jej we wnętrzu urządzenia grzewczego (piec rurowy, Thermolyne F21100), zapewniającego kontrolowane ogrzewanie surowca w warunkach beztlenowych. Wygrzewanie węgla prowadzi się w zadanej temperaturze z zakresu 600÷800°C przez okres 1 godziny, po czym ochładza się do temperatury 50°C, cały czas pozostawiając w stałym przepływie azotu. Strumień inertnego gazu unosi lotne substancje wydzielające się z chitozanu wskutek podwyższonej temperatury. Zatem beztlenowa termoliza chitozanu dostarcza dwóch produktów: ciekłego - traktowanego jako produkt uboczny - i stałego - węgla.

**Etap 5.** Otrzymany po karbonizacji materiał węglowy poddawany jest działaniu mocnego kwasu, tj. HCl, po czym przemywa się go wodą destylowaną, odsącza na lejku Büchnera i suszy.

Struktura porowata i inne właściwości fizykochemiczne powierzchni węgla zostały zbadane wieloma metodami:

**SEM** - Aparatura: Skaningowy mikroskop elektronowy produkcji LEO Electron Microscopy Ltd model 1430 VP, Anglia.

**Niskotemperaturowa adsorpcja-desorpcja azotu** - Izotermy adsorpcji-desorpcji azotu w temperaturze 77 K zostały wykonane na analizatorze ASAP 2010 firmy Micromeritics, USA. Na podstawie uzyskanych izoterm wykonane zostały obliczenia powierzchni właściwej metodą BET (Brunauer-Emmett-Teller).

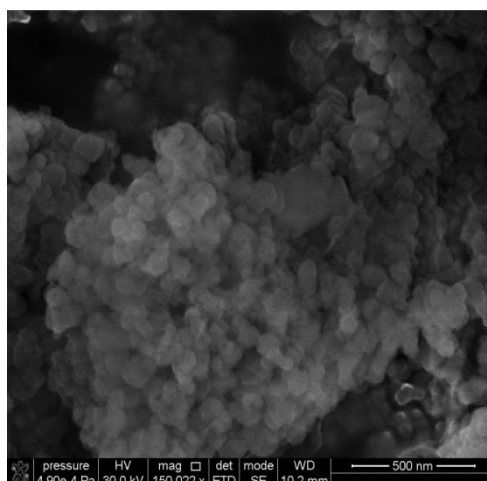
**Analiza elementarna pierwiastków CHN** - Aparatura: Analizator elementarny Vario MACRO CHN firmy ELEMENTAR Analysensysteme GmbH, Niemcy.

**XPS** - Badania widm fotoelektronowych prowadzono przy użyciu spektrometru fotoelektronów ESCALAB-210 firmy VG Scientific, Anglia.

## 2. Wyniki i dyskusja

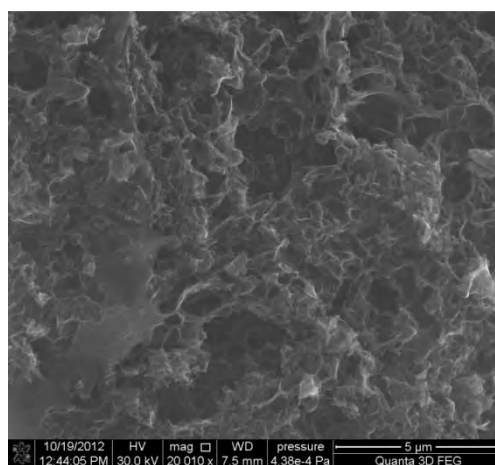
Prowadzona aktywacja polega na wprowadzeniu matrycy nieorganicznej w postaci sproszkowanego CaCO<sub>3</sub> (rys. 2), którego pojedyncze ziarna mają wymiar nanometryczny (średnice w przedziale 15÷100 nm zgodnie z danymi producenta SS Nano, zweryfikowanymi badaniami SEM).

Po skarbonizowaniu próby chitozanowej zawierającej nanocząstki CaCO<sub>3</sub> matryca nieorganiczna zostaje wbudowana w matrycę węglową. Uzyskany materiał węglowy nie wykazuje rozwinięcia parametrów strukturalnych. Dopiero po wytrawieniu roztworem kwasu chlorowodorowego w matrycy węglowej powstają puste przestrzenie po usuniętym węglanie. Stwierdzenia te można zobrazować, analizując morfologię powierzchni otrzymanych węgli za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM). Przykładowy obraz uzyskanego materiału węglowego przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 2. Obraz SEM nanocząstek  $\text{CaCO}_3$

Fig. 2. SEM image of  $\text{CaCO}_3$  nanoparticles



Rys. 3. Obraz SEM powierzchni węgla otrzymanego z chitozanu po wytrawieniu w roztworze HCl

Fig. 3. SEM image of carbon surface obtained from chitosan after etching in solution of HCl

Bardziej obiektywnym potwierdzeniem zmian zachodzących po usunięciu nanokrystalitów matrycy węglanowej są pomiary parametrów strukturalnych wykonane z wykorzystaniem niskotemperaturowej adsorpcji azotu. Wyniki uzyskane na podstawie tej analizy przedstawiono w tabeli 1.

W nazwach próbek liczby 600-800 oznaczają temperatury prowadzonych procesów karbonizacji. Druga część nazwy zapisana po kropce „u” oznacza wykorzystanie matrycy, jaką był  $\text{CaCO}_3$ , zaś „N” oznacza zastosowanie dodatkowego N-reagenta, zawierającego w swej strukturze atomy azotu.

Tabela 1. Pole powierzchni właściwej, parametry strukturalne materiałów węglowych otrzymanych z chitozanu oraz zawartość azotu w poszczególnych próbkach

Table 1. The specific surface area, the structural parameters of carbon materials obtained from chitosan and the nitrogen content of each sample

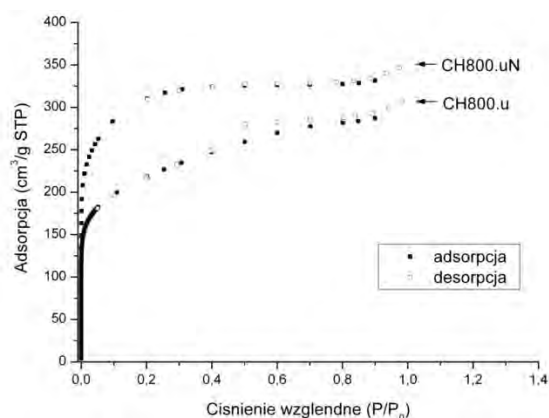
Próbka	S <sub>BET</sub> m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	V <sub>total</sub> <sup>a</sup> cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	Średnia średnica porów nm	Zawartość N % wag.
CH600.u	158	0,13	2,21	6,8
CH700.u	711	0,45	1,45	9,6
CH750.u	768	0,48	1,26	9,3
CH800.u	737	0,48	1,33	8,8
CH600.uN	486	0,29	0,89	14,1
CH700.uN	798	0,43	0,95	15,0
CH750.uN	928	0,59	1,30	13,4
CH800.uN	1025	0,54	0,99	10,9

<sup>a</sup>całkowita objętość porów obliczona dla ciśnienia względnego 0,98

Tabela 1 ukazuje również wagową zawartość azotu w otrzymanych węglach aktywowanych (analiza elementarna CHN). W węglach otrzymanych tylko z chitozanu zawartość azotu mieści się w granicach 6,8÷9,6% wag. Zastosowanie dodatkowego nośnika azotu powoduje, że zawartość azotu wzrasta do poziomu 10,9÷15,0% wag. Wzrost temperatury karbonizacji w zakresie 600÷700°C powoduje wzrost zawartości azotu w badanych węglach niezależnie od stosowania (lub nie) dodatkowego nośnika azotu. Przekroczenie temperatury 750°C powoduje spadek zawartości azotu, czego przyczyną jest opisywany w literaturze termiczny rozkład grup funkcyjnych na powierzchni węgla towarzyszący postępującej grafityzacji.

W przypadku węgla otrzymanych z użyciem dodatkowego nośnika azotu wzrost temperatury karbonizacji w zakresie 600÷800°C zwiększa wyraźnie pole powierzchni właściwej. Podobnie wzrasta całkowita objętość porów 0,59 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>. Węgłe otrzymane wyłącznie z chitozanu wykazują częściowe pogorszenie parametrów strukturalnych (pole powierzchni właściwej, całkowita objętość porów) po przekroczeniu temperatury karbonizacji wynoszącej 750°C. Szczególnie istotne jest, że węgle otrzymane we względnie wysokich temperaturach, tj. 750÷800°C, zachowują wysoką zawartość azotu. Wysoka temperatura karbonizacji sprzyja tworzeniu się struktur grafitopodobnych i wysokiemu przewodnictwu elektrycznemu, co jest istotne w przypadku zastosowań elektrochemicznych (materiał elektrodowy).

Zastosowane metody modyfikacji zmieniły charakter powierzchni węgla, zmieniając znacznie strukturę porowatą (powierzchnia właściwa BET). Kształty przykładowych izoterm, zamieszczonych na rysunku 4, wskazują na różnice charakteru uzyskanych z chitozanu materiałów węglowych bez N-reagenta i z jego dodatkiem.



Rys. 4. Izotermy adsorpcji/desorpcji  $N_2$  dla próbek CH800.u i CH800.uN

Fig. 4. Isotherms of  $N_2$  adsorption/desorption for samples CH800.u and CH800.uN

Izoterma oznaczona CH800.uN, otrzymana dla materiału uzyskanego z wykorzystaniem N-reagenta, wskazuje na mikroporowaty charakter analizowanego materiału węglowego. Przedstawiona izoterma jest izotermą typu I (według klasyfikacji IUPAC) i jest charakterystyczna dla wszystkich materiałów uzyskanych w analogiczny sposób. Dla próbki otrzymanej bez dodatku N-reagenta CH800.u przedstawiona izoterma jest izotermą typu IV (według klasyfikacji IUPAC), wskazuje to na mezoporowaty charakter otrzymywanych w ten sposób węgli.

Obok całkowitej zawartości azotu równie ważne jest określenie chemicznego stanu atomów azotu związanych z matrycą węglową tzn., próba zdefiniowania chemicznej struktury azotowych grup funkcyjnych zwłaszcza na powierzchni. Grupy powierzchniowe będą aktywne w procesach występujących w określonych polach zastosowań, np. elektrochemia, kataliza i adsorpcja. W tym celu zbadano powierzchnię próbek metodą XPS. Wyniki pomiarów dla przykładowego węgla aktywowanego CH800.uN (uzyskanego z chitozanu z dodatkiem N-reagenta) przedstawia tabela 2. Zawarte w niej wyniki dotyczące składu pierwiastkowego (% atomowy) odnoszą się do cienkiej warstwy powierzchniowej i dlatego mogą się różnić w stosunku do wyników analizy elementarnej, która dostarcza wyników w odniesieniu do całej objętości próbki (% wag.). Źródłem różnicy są też odmienne jednostki. Niemniej, również wykorzystując metodę XPS, odnotowano bardzo wysoką zawartość azotu 8,7% atomowo. Analiza energii wiązania elektronów 1s w węglu, tlenie i azocie pozwala na zidentyfikowanie grup funkcyjnych obecnych na powierzchni badanych węgli. Odnotowane maksima energii wiązania C1s są charakterystyczne dla typowych tlenowych grup funkcyjnych, jak hydroksylowe, karbonylowe i karboksylowe. Obecne są także grupy węglanowe (energia wiązania 291,1 eV). Cechą charakterystyczną zarejestrowanych widm C1s jest obecność indywidualów chemicznych, które można określić jako alifatyczne związki węgla (284,6 eV). Zwykle zawartość alifatycznych form węgla jest znikoma w węglach aktywowanych otrzymanych w drodze karbonizacji prekursorów organicznych, np. drewna wielu gatunków drzew. Energie wiązania O1s są komplementarne do grup funkcyjnych sugerowanych na podstawie analizy energii C1s.



Ze względu na cel badań, tj. uzyskanie węgla aktywowanych o wysokiej zawartości azotu, szczególnie ważne jest określenie chemicznej postaci ugrupowań powierzchniowych zawierających azot. Analiza energii wiązania N1s wskazuje na istnienie czterech form wiązania azotu na powierzchni węgla, gdzie zauważono zbliżony udział wiązania w postaci C=N w pirymidynie (400,6 eV) oraz azotu z wodorem (398,8 eV). Zaobserwowano także znaczny udział połączeń azotu w aminach (397,3 eV). Połączenie N-tlenek pirydyny (403,0 eV) charakteryzuje się nieznacznym udziałem.

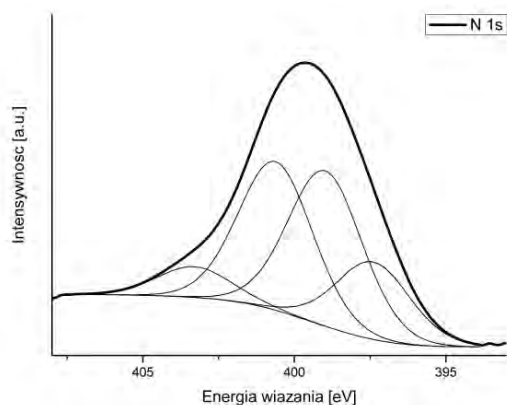
Analiza energii wiązania dla widma Ca 2p<sub>3</sub> pozwoliła na ustalenie zawartości procentowej wapnia w badanym węglu. Odnotowano śladową zawartość tego pierwiastka w próbce (0,3% atomowo), który może być pozostałością użytej matrycy. Na podstawie tego wyniku można uznać, że zastosowany tempalt CaCO<sub>3</sub> jest praktycznie całkowicie usuwalny z matrycy węglowej przez trawienie roztworem kwasu chlorowodorowego.

Tabela 2. **Obszary funkcjonalne obecne w widmach XPS: C1s, N1s i O1s dla przykładowej próbki CH800.uN**

Table 2. **Functional areas present in the XPS spectra: C1s, N1s, and O1s for a representative CH800.uN sample**

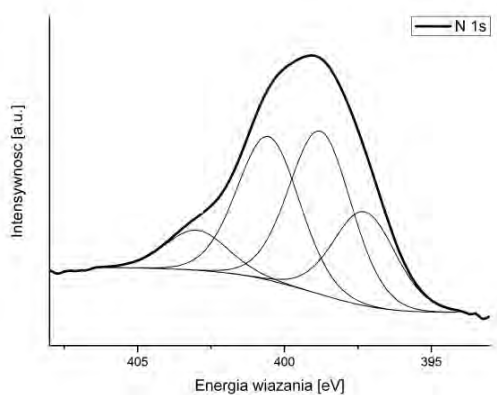
Linia	Energia wiązania eV	Udział % at.	Sugerowane wiązanie
C1s	282,3	5,8	C-H
C1s	283,6	18,3	C=C
C1s	284,6	21,8	atomy węgla o hybrydyzacji sp <sup>2</sup>
C1s	285,1	8,3	atomy węgla o hybrydyzacji sp <sup>2</sup> związane z N
C1s	286,2	13,0	C-OH
C1s	287,6	6,9	C=O
C1s	289,2	4,0	O=C-O
C1s	291,1	2,0	węglany
		<b>80,1</b>	
O1s	529,7	1,3	tlenki
O1s	531,3	2,9	C=O
O1s	532,8	2,7	C-O
O1s	534,3	1,1	O=C-O*
O1s	536,0	0,4	H-O-H
		<b>8,4</b>	
N1s	397,3	1,8	C-N sp <sup>3</sup> , np. aminy
N1s	398,8	3,2	N-H
N1s	400,6	2,8	C=N (sp <sup>2</sup> ) pirymidyna
N1s	403,0	0,8	N-tlenek pirydyny
		<b>8,7</b>	
Ca 2p <sub>3</sub>	347,2	0,3	Ca <sup>2+</sup>

Rysunki 5 i 6 przedstawiają widma N1s otrzymane dla węgla CH700.u i CH800.uN, z których węgiel CH700.u był uzyskany (w temperaturze 700°C) bez wykorzystania dodatkowego N-reagenta. Oba widma niezależnie od użycia dodatkowego nośnika są jakościowo niemal identyczne. Zatem formy wiązania azotu w badanych węglach wydają się być niezmiennie, zaobserwowano jedynie niewielką różnicę pod względem ilościowym proponowanych grup funkcyjnych. Zróżnicowania tych form nie wywołuje także istotna zmiana temperatury karbonizacji, gdzie węgiel CH800.uN był karbonizowany w 800°C.



Rys. 5. Widmo XPS (N1s) wysokiej rozdzielczości dla próbki CH700.u

Fig. 5. N1s high resolution XPS spectrum for the representative CH700.u carbon sample



Rys. 6. Widmo XPS (N1s) wysokiej rozdzielczości dla próbki CH800.uN

Fig. 6. N1s high resolution XPS spectrum for the representative CH800.uN carbon sample

## Wnioski

Autorzy opracowali oryginalną metodę przetwarzania naturalnego biopolimeru do węgla aktywowanych z wykorzystaniem prostej i taniej matrycy nieorganicznej.

Otrzymane w ten sposób węgle charakteryzują się bardzo korzystnymi parametrami strukturalnymi, jak: rozwinięte pole powierzchni właściwej do  $1025 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  i znaczna objętość porów do  $0,59 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . Struktura porowata węgli aktywowanych otrzymanych z chitozanu może być w znacznym stopniu modelowana przez właściwe użycie matryc nieorganicznych, tj. obok węgli ściśle mikroporowatych można otrzymywać węgle aktywowane o charakterze mikro-mezoporowatym. Jednocześnie węgle otrzymywane w szerokim zakresie temperatur karbonizacji ( $600\text{--}800^\circ\text{C}$ ) bez dodatku tzw. N-reagenta, czyli związku zawierającego w swej strukturze atomy azotu, charakteryzują się bardzo wysoką naturalną zawartością azotu ( $6,8\text{--}9,6\%$  wag.) w różnej formie chemicznej. Na podstawie analizy wyników XPS wskazano na możliwość tworzenia na powierzchni uzyskanych materiałów węglowych azotowych grup funkcyjnych, takich jak: aminowa (I-rzędowa), pirymidynowa oraz tlenek N-pirydyny, znajdujących się w różnym otoczeniu chemicznym.

## Literatura

- [1] Nowicki P., Pietrzak R., Węgle aktywne wzbogacone w azot - otrzymywanie, właściwości i potencjalne zastosowania, *Adsorbenty i Katalizatory* 2012, 7, 129-144.
- [2] Garcia B.B., Candelaria S.L., Cao G., Nitrogenated porous carbon electrodes for supercapacitors, *J. Mater. Sci.* 2012, 47, 5996-6004.
- [3] Kucińska A., Łukaszewicz J.P., Sposób wytwarzania nanoporowatych węgli aktywnych o wysokiej zawartości azotu (nr P396955, listopad 2011).
- [4] Kucińska A., Cyganiuk A., Łukaszewicz J.P., A microporous and high surface area active carbon obtained by the heat - treatment of chitosan, *Carbon* 2012, 50, 3098-3101.
- [5] Mao Y., Duan H., Xu B., Zhang L., Hu Y., Zhao C., Wang Z., Chen L., Yang Y., Lithium storage in nitrogen-rich mesoporous carbon materials, *Energy & Environmental Science* 2012, 5, 7, 7950-7955.
- [6] Xu B., Shi L., Guo X., Peng L., Wang Z., Chen S., Cao G., Wu F., Yang Y., Nano-CaCO<sub>3</sub> templated mesoporous carbon as anode material for Li-ion batteries, *Electrochimica Acta* 2011, 56, 6464-6468.
- [7] Zhao C., Wang W., Yu Z., Zhang H., Wang A., Yang Y., Nano-CaCO<sub>3</sub> as template for preparation of disordered large mesoporous carbon with hierarchical porosities, *J. Mater. Chem.* 2010, 20, 976-980.
- [8] Zou W.J., Mo S.S., Zhou S.L., Zhou T.X., Xia N.N., Yuan D.S., Preparation of mesoporous carbon/polypyrrole composite materials and their supercapacitive properties, *Journal of Electrochemical Science and Engineering* 2011, 1, 1, 67-73.
- [9] Xu B., Peng L., Wang G., Cao G., Wu F., Easy synthesis of mesoporous carbon using nano-CaCO<sub>3</sub> as template, *Carbon* 2010, 48, 2377-2380.
- [10] Chen J., Liu R., Shen Z., Song J., Chu G., High-gravity reactive precipitation process and morphology control for precipitated calcium carbonate, *Chinese Journal of Process Engineering* 2002, 2, 4, 309-313.
- [11] Chen J-F., Wang Y-H., Guo F., Wang X-M., Zheng C., Synthesis of nanoparticles with novel technology: high-gravity reactive precipitation, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2000, 39, 4, 948-954.

## Nano-CaCO<sub>3</sub> as Template to Preparation from Chitosan of Nitrogen-rich Mesoporous Carbon Materials

Despite a long history active carbons still are used as special adsorbents and catalysts. The specificity of the adsorptive and catalytic properties is largely determined by the presence of certain elements in the surface of the carbon, mainly in the form of so-called heteroatomic functional groups. Recently, in addition to oxygen-containing activated carbon functional groups, nitrogen-rich active carbons have gained particular interest. They are fabricated due to a number of possible applications, such as adsorption of acidic gases (among others CO<sub>2</sub>), the adsorption of metal ions from solutions, or production of electrodes for supercapacitors, fuel cells and other electrochemical devices. The object of this study was to use a natural biopolymer for the preparation of activated carbons. The studies developed by the authors exploit an original method for the achievement of useful surface parameters based on the application of a template-CaCO<sub>3</sub> and chitosan as a precursor of carbon matrix. The main purpose of the method of preparation was to obtain carbonaceous materials of a high nitrogen content (more than 5% by weight) and satisfactory structural parameters. It was proven that a proper CaCO<sub>3</sub> usage and variation of carbonization temperature led to the development of the surface area and pore structure. In order to test the effect of the so-called N-reagent on the structural parameters of active carbons, one of a series of samples was subjected to the action of a low molecular weight nitrogen carrier. The porous structure of activated carbons derived from chitosan can be tailored by the proper use of templates, i.e. strictly microporous activated carbons can be manufactured as well as a micro-mesoporous carbons. The activated carbons obtained in a wide range of carbonization temperature (600÷800°C) even without the addition of N-reactant had a very high level of nitrogen (6.8÷9.6% by weight) bonded to the carbon matrix in various chemical form. BET surface area for the activated carbons obtained using N-reactant approached 1025 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, while the content of nitrogen reached 15.0% by weight. Basing on the results of XPS analysis several chemical types of nitrogen functional groups such as amine (I-row), pyrimidine and pyridine N-oxide were detected.

**Keywords:** chitosan, calcium carbonate, carbonization, activated carbon, nitrogen