

**Anna ILNICKA, Jerzy P. ŁUKASZEWICZ**

Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Wydział Chemii  
Katedra Chemii Materiałów, Adsorpcji i Katalizy  
ul. J. Gagarina 7, 87-100 Toruń  
e-mail: annakucinska@o2.pl

## Wysokoazotowe chitynowe materiały węglowe

### Nitrogen-doped Chitin Carbon Materials

The large-scale practical application of fuel cells will be difficult to realize if the expensive platinum-based electrocatalysts for oxygen reduction reactions (ORRs) cannot be replaced by other efficient, low-cost, and stable electrodes. This paper concerns nitrogen-containing carbon materials which can act as a metal-free potential new electrode material. Nitrogen-doped microporous carbons were fabricated by an original simple chemical activation method in which chitin and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  were employed as the carbon precursor and activation agent, respectively. In addition, a couple of samples were synthesized with urea. The textural and chemical properties of the porous carbons could be easily controlled by changing the  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ /chitin ratio and activation temperature. The microstructure and composition were extensively investigated by the elemental analysis, low temperature nitrogen sorption, X-ray photoelectron spectroscopy, and scanning electron microscopy. The resulting carbons show well-developed porosity and different amounts of nitrogen, depending on preparation conditions. It is found that the pyrolysis temperature yielded a considerable effect on the pore structure, elemental composition, and chemical configuration. Microporosity was the main contributor to the total pore volume for all carbons. Due to high pore volume, well-suited porosity and high nitrogen content (9.87 wt.%), these porous carbons may be applied as electrode material for oxygen reduction reaction. The presented exceptional features such as simple and convenient preparation procedure, easily obtained raw materials (chitin), and low cost, makes that new nitrogen-doped activated carbons are promising materials for microbial fuel cells.

**Keywords:** natural resources, chitin, activated carbon, nitrogen

### Wstęp

Niesłabnące zainteresowanie pozyskiwaniem materiałów węglowych posiadających na powierzchni heteroatomowe grupy funkcyjne przyczynia się do poszukiwania coraz bardziej korzystnych z ekonomicznego punktu widzenia prekursorów fazy węglowej. Prowadzone są intensywne prace, w szczególności dotyczące połączeń węgiel-azot, które pełnią rolę katalizatorów w tlenowej redukcji tlenu (ang. *Oxygen Reduction Reaction* - ORR). Reakcja redukcji tlenu na katodzie jest kluczowa dla wielu procesów, a skuteczne elektrokatalizatory są ważne dla zastosowań w ogniwach paliwowych czy bateriach metal-powietrze [1]. Alternatywą dla powszechnie stosowanych platynowych katalizatorów jest zastosowanie domiesz-

kowanych azotem nanostrukturyzowanych materiałów węglowych. Wan i inni [2] przedstawili porównanie właściwości katalitycznych uporządkowanych mezoporowatych materiałów węglowych zawierających azot i materiałów bazujących na platynie. Przeprowadzone badania wykazały, że katalizatory N/C posiadają lepsze właściwości niż katalizatory Pt/C w reakcjach elektrodowych, zachodzących zarówno w medium kwaśnym, jak i alkalicznym. W licznych pracach do produkcji katod węglowych wykorzystywane są odmienne formy węgla, m.in. grafen czy nanorurki węglowe. Wang i inni [3] badali możliwy synergetyczny efekt dla domieszkowanych borem i azotem nanorurek węglowych, które cechowała wyższa selektywność wobec ORR i lepsza metanolowa tolerancja niż dla komercyjnego elektrokatalizatora Pt/C. Gong i inni [4] otrzymali pionowe nanorurki węglowe zawierające azot poprzez pirolizę ftalocyjaniny żelaza(II). Przyłączenie atomów azotu w sprzężonych płaszczyznach nanorurek węglowych korzystnie wpływa na wzrost gęstości dodatnich ładunków na sąsiadujących atomach węgla. Zjawisko to w połączeniu z czteroelektronowym procesem ORR przebiega z bardzo dobrą wydajnością. Z kolei Wang i inni [5] syntezowali grafen domieszkowany borem i azotem poprzez termiczne wyżarzanie tlenku grafenu w obecności kwasu borowego i amoniaku. Dodatek niewielkich ilości azotu i boru wykazuje elektrokatalityczną aktywność, selektywność i długoterminową trwałość połączone z doskonałą termiczną stabilnością i porowatością. Ahn i inni [6] otrzymali mezoporowate bogate w azot materiały węglowe, używając SBA-15 jako twardy templat i etylenodiamin. Materiały te zastosowano jako katalizator katodowy w mikrobowych ogniach paliwowych i udowodniono, że są stabilne katalitycznie oraz nie wykazują znacznych zmian maksimum gęstości mocy dla pomiarów wykonanych po upływie miesiąca.

Alternatywę dla wysokoazotowych materiałów otrzymywanych z syntetycznych prekursorów stanowią surowce pochodzenia naturalnego. Watson i inni [7] przebadali szereg komercyjnie dostępnych węgli aktywowanych otrzymanych z węgla brunatnego, łupin orzecha kokosowego, twardego drewna oraz węgla bitumicznego, które zostały poddane działaniu gazowego amoniaku w temperaturze 700°C. Traktowanie amoniakiem spowodowało zmniejszenie zawartości tlenu do 29÷58% oraz wzrost zawartości azotu do 1,8% atomowych. Wzrost zawartości azotu skutkował wzrostem aktywności katalitycznej w reakcji ORR, obserwowanym poprzez wzrost potencjału początkowego i przeniesienia liczby elektronów w przejściu redukcji czteroelektronowej. Innym przykładem jest wykorzystanie przez Wanga i innych [8] kości ryb do otrzymania mikro- oraz mezoporowatych materiałów węglowych, dla których zawartość azotu sięga 5,4% wagowo, a uzyskane materiały są aktywne katalitycznie. Schnepf i inni [9] w swoich badaniach użyli żelatyny oraz azotanu żelaza i magnezu do otrzymywania porowatego kompozytu MgO/Fe<sub>3</sub>C/C, który wykorzystano w reakcji ORR. Kolejnym przykładem zastosowania żelatyny do produkcji wolnego od metali materiału katodowego jest praca Nam i innych [10]. W pracy tej węgiel Ketjenblack został wkomponowany do zawierających azot arkuszy węglowych. Uzyskany po pirolizie materiał wykazywał wzrost katalitycznej aktywności w reakcji ORR dzięki obecności azotowych grup pirydynowych.

Dla tych materiałów uzyskano zawartość azotu mieszczącą się w zakresie od 1,19 do 1,79% atomowo. W ostatnich latach pojawiły się również prace wykorzystujące chitozan jako nowy prekursor fazy węglowej w otrzymywaniu węgla bogatych w azot. W pierwszej pracy Kucińska i inni [11] wykazali możliwość chitozanu do wytwarzania materiałów węglowych zawierających azot na poziomie 6% atomowych, w których dominujące formy stanowił azot w postaci pirydynowych i pirolowych grup funkcyjnych.

Natura jest źródłem materiałów biologicznych, takich jak drewno i chityna, których poszczególne składniki, takie jak: celuloza, lignina, hemiceluloza,  $\alpha$ -chitynowe włókna czy matryca mineralno-białkowa, odgrywają szczególną rolę w produkcji materiałów węglowych. Niektóre ze składników (hemiceluloza, matryca mineralno-białkowa) zachowują się jak naturalne miękkie templaty podczas zwęglania drewna i chityny [12]. Budowa chityny wykazuje podobieństwo do celulozy, różnica polega na tym, że w chitynie występują grupy acetyloaminowe zamiast grupy hydroksylowej. Z tego powodu chityna, podobnie jak celuloza, może zostać przekształcona w węgiel aktywowany, jednakże wzbogacony w azotowe grupy funkcyjne. Wobec powyższego, w niniejszej pracy zaproponowano wykorzystanie naturalnego biopolimeru chityny jako nowego prekursora do otrzymywania wysokoazotowych materiałów węglowych. Materiały były syntezowane poprzez pirolizę chityny i węglanu sodu w czterech różnych temperaturach z zakresu 600÷900°C. Zbadano wpływ prowadzonego procesu na właściwości otrzymanych materiałów, które zostaną wykorzystane w kolejnych badaniach jako katalizatory w reakcji ORR.

## 1. Metodyka badań

### 1.1. Przygotowanie próbek

Do 5 g chityny, otrzymanej z muszli skorupiaków morskich (produkt handlowy CAS: 1398-61-4, Sigma Aldrich), dodano 20 cm<sup>3</sup> wody destylowanej, następnie 23 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu solnego o stężeniu 7,49x10<sup>-6</sup>M. W kolejnym etapie uzyskaną masę poddaje się działaniu wodnego roztworu węglanu sodu o stężeniu 4,04x10<sup>-6</sup>M i w objętości od 20 do 60 cm<sup>3</sup>. W wybranych przypadkach dodawany jest wodny roztwór mocznika w ilości 20 cm<sup>3</sup> o stężeniu 4,16 M. Uzyskaną masę pozostawiono do czasu odparowania nadmiaru wody. Całość umieszcza się w piecu rurowym, do wnętrza którego podaje się w przepływie gazową mieszaninę azotu i tlenu o stosunku objętościowym 99,9:0,1%. Piec rurowy zaopatrzony jest w głowicę szklaną z króćcem, przez który odprowadzany jest wypływający gaz obojętny, niosący gazowe produkty karbonizacji chityny. Piec rurowy ogrzewany jest stopniowo, szybkość grzania wynosi 10°C/min, do temperatury z zakresu 600÷900°C. Po otrzymaniu zadanej temperatury uzyskany materiał węglowy jest wygrzewany przez 1 godzinę, a następnie chłodzony do temperatury pokojowej. W ostatnim etapie otrzymany materiał jest przenoszony do szklanego, zaazotowanego pojemnika do przechowywania próbek.

W drugiej części pracy w celu usunięcia pozostałego po karbonizacji węglanu sodu oraz węglanu zawartego w chitynie otrzymane po karbonizacji materiały węglowe poddano działaniu stężonego kwasu solnego. Na 1 g węgla stosowano 12 cm<sup>3</sup> kwasu, po czym całość mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego przez 20 min. Następnie całość dokładnie przemywano wodą destylowaną do osiągnięcia pH 7 odcieku i suszono w suszarce w temperaturze 100°C przez 24 godziny.

Nazwy poszczególnych próbek zostały stworzone wg klucza CA\_T/A(V)/U(4.16), gdzie poszczególne człony oznaczają: CA - chityna, T - temperatura prowadzonego procesu karbonizacji, °C, A - wodny roztwór aktywatora Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, V - objętość dodawanego roztworu aktywatora, cm<sup>3</sup>, U(4.16) - wodny roztwór mocznika o stężeniu 4,16 M.

## 1.2. Wykonane analizy

Analizę zawartości pierwiastków C, H i N wykonano, stosując analizator składu elementarnego Vario MACRO CHN firmy ELEMENTAR Analysensysteme GmbH, Niemcy. Zawartość pozostałych pierwiastków, w tym tlenu, obliczono z różnicy.

Parametry struktury porowatej oznaczono metodą adsorpcji i desorpcji azotu w temperaturze -196°C przy użyciu analizatora ASAP 2010 firmy Micromeritics, USA. Przed pomiarami adsorpcyjnymi wszystkie próbki odgazowywano w temperaturze 200°C w ciągu około 8 h, zasadniczo do ciśnienia poniżej 0,1333 Pa. Powierzchnię właściwą porów S<sub>BET</sub> wyznaczono z równania Brunauera-Emmetta-Tellera (BET). Objętość mikroporów V<sub>mi</sub> wyznaczono na podstawie parametrów równania Horvatha-Kawazoe. Objętość całkowitą porów V<sub>t</sub> wyznaczono z jednego punktu na izotermie adsorpcji.

Zdjęcia mikroskopowe badanych materiałów wykonano za pomocą wysokorozdzielczego skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) Quantax 200 z detektorem XFlash 4010 produkcji Bruker AXS, Niemcy.

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

## 2. Wyniki badań

### 2.1. Analiza elementarna

Skład elementarny próbek otrzymanych materiałów węglowych podano w tabeli 1. Zawartość azotu mieści się w zakresie od 1,68 do 5,76% wag. dla próbek otrzymanych bez dodatku mocznika, dodatek mocznika powoduje wzrost zawartości azotu do poziomu 5,55÷9,87% wag. Wyniki te wskazują, że dodatek mocznika jest efektywną metodą dla przyłączania azotu do matrycy węglowej. Generalnie, zawartość azotu zmniejsza się wraz ze wzrostem temperatury karbonizacji dla próbek, w przypadku których stosowano 20 cm<sup>3</sup> roztworu aktywatora. Dla dwóch serii

próbek otrzymanych w temperaturach 700 i 800°C, gdzie stosowano  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  w ilościach od 20 do 60  $\text{cm}^3$ , nie jest obserwowana widoczna tendencja wzrostu lub spadku ilości azotu. Ogólnie można przyjąć, że zawartość azotu spada dla próbek, w przypadku których stosowano wysokie ilości aktywatora, co obserwowane jest dla próbek CA\_700/A(60), CA\_800/A(60), w przypadku których odnotowano odpowiednio 2,81 i 1,83% wag. azotu.

Tabela 1. Skład pierwiastkowy węgli aktywowanych otrzymanych z chityny

Table 1. Elemental composition of the activated carbons obtained from chitin

| Próbka               | Skład pierwiastkowy, % wag. |       |      |                          |
|----------------------|-----------------------------|-------|------|--------------------------|
|                      | N                           | C     | H    | Pozostałość - w tym tlen |
| CA_600/A(20)         | 5,76                        | 74,11 | 1,69 | 18,45                    |
| CA_700/A(20)         | 5,35                        | 85,84 | 1,13 | 7,68                     |
| CA_700/A(30)         | 3,08                        | 71,03 | 2,14 | 23,75                    |
| CA_700/A(40)         | 3,32                        | 73,50 | 2,11 | 21,07                    |
| CA_700/A(50)         | 2,83                        | 74,66 | 2,00 | 20,51                    |
| CA_700/A(60)         | 2,81                        | 73,65 | 2,12 | 21,42                    |
| CA_800/A(20)         | 3,36                        | 81,24 | 1,34 | 14,06                    |
| CA_800/A(30)         | 1,68                        | 80,01 | 1,67 | 16,65                    |
| CA_800/A(40)         | 2,24                        | 81,12 | 1,69 | 14,95                    |
| CA_800/A(50)         | 2,12                        | 81,53 | 1,48 | 14,87                    |
| CA_800/A(60)         | 1,83                        | 81,24 | 0,67 | 16,26                    |
| CA_850/A(20)         | 2,47                        | 86,78 | 1,41 | 9,34                     |
| CA_900/A(20)         | 1,88                        | 83,51 | 1,22 | 13,39                    |
| CA_600/A(20)/U(4.16) | 9,87                        | 68,48 | 1,81 | 19,85                    |
| CA_700/A(20)/U(4.16) | 7,77                        | 82,88 | 1,44 | 7,92                     |
| CA_800/A(20)/U(4.16) | 6,65                        | 85,17 | 1,13 | 7,05                     |
| CA_850/A(20)/U(4.16) | 6,73                        | 80,38 | 1,50 | 11,39                    |
| CA_900/A(20)/U(4.16) | 5,55                        | 83,50 | 1,25 | 9,70                     |

## 2.2. Badania sorpcyjne

Dla uzyskanych serii próbek CA\_T/A(V) oraz CA\_T/A(V)/U(4.16) wyliczono pole powierzchni BET ( $S_{\text{BET}}$ ). Otrzymane wyniki zestawiono w tabeli 2. Uzyskane węgle są w głównej mierze materiałami mikroporowatymi. Zastosowanie węgla sodu jako czynnika aktywującego spowodowało rozwinięcie struktury porowatej. Badane wysokoazotowe materiały węglowe charakteryzują się dużą powierzchnią właściwą  $S_{\text{BET}}$ , mieszczącą się w przedziale od 293  $\text{m}^2/\text{g}$  (dla próbki CA\_600/A(20)) do 1346  $\text{m}^2/\text{g}$  (dla próbki CA\_800/A(60)). Całkowita objętość porów  $V_t$  tych materiałów osiągnęła duże wartości w przedziale od 0,157  $\text{cm}^3/\text{g}$  (dla próbki CA\_600/A(20)) do 0,718  $\text{cm}^3/\text{g}$  (dla próbki CA\_800/A(60)). Analiza izoterm adsorpcji przedstawionych na rysunkach 1A i 1B oraz parametry struktury porowatej zamieszczone w tabeli 2 pozwalają na stwierdzenie, że dodatek mocznika nie powoduje jednakowych zmian struktury porowatej wpływającej na

adsorpcję azotu. Wraz ze wzrostem temperatury do 800°C wzrasta  $S_{\text{BET}}$ . Dla wyższych temperatur 850 i 900°C pola powierzchni właściwej wynoszą odpowiednio 990 i 915 m<sup>2</sup>/g dla próbek CA\_850/A(20), CA\_900/A(20). Porównując próbki otrzymane w określonych temperaturach bez i z dodatkiem mocznika, obserwowana jest zbliżona objętość mikroporów  $V_{\text{mi}}$ , natomiast objętość mezoporów  $V_{\text{me}}$  wzrasta z 0,167 cm<sup>3</sup>/g dla próbki CA\_700/A(20) do 0,230 cm<sup>3</sup>/g dla próbki po dodaniu mocznika.

Tabela 2. Parametry struktury porowatej wysokoazotowych węgli aktywowanych

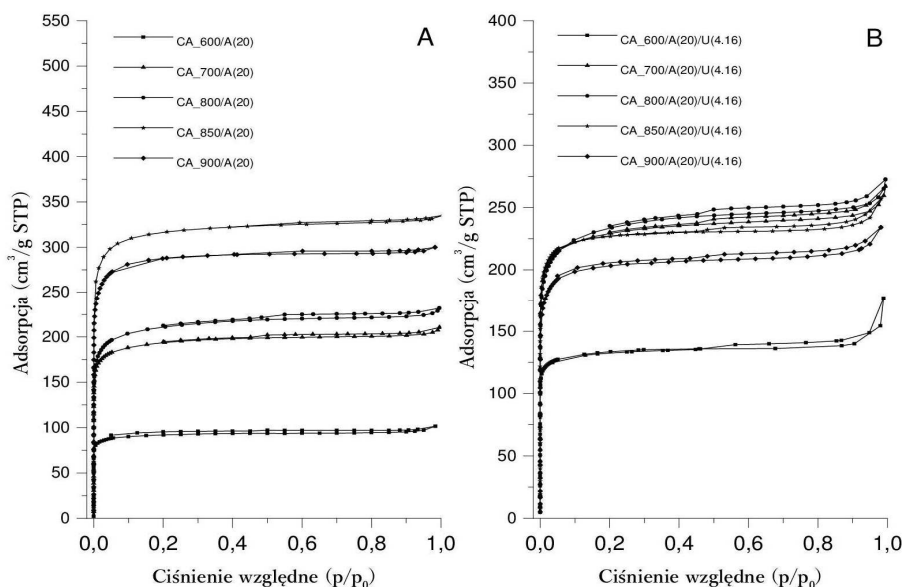
Table 2. Porous texture characteristics of nitrogen-rich activated carbons

| Próbka               | $S_{\text{BET}}$<br>m <sup>2</sup> /g | $V_{\text{mi}}$<br>cm <sup>3</sup> /g | $V_{\text{t}}$<br>cm <sup>3</sup> /g |
|----------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|
| CA_600/A(20)         | 293                                   | 0,142                                 | 0,157                                |
| CA_700/A(20)         | 621                                   | 0,150                                 | 0,325                                |
| CA_700/A(30)         | 701                                   | 0,340                                 | 0,357                                |
| CA_700/A(40)         | 687                                   | 0,333                                 | 0,349                                |
| CA_700/A(50)         | 740                                   | 0,358                                 | 0,381                                |
| CA_700/A(60)         | 680                                   | 0,327                                 | 0,371                                |
| CA_800/A(20)         | 682                                   | 0,132                                 | 0,359                                |
| CA_800/A(30)         | 1092                                  | 0,528                                 | 0,564                                |
| CA_800/A(40)         | 822                                   | 0,396                                 | 0,420                                |
| CA_800/A(50)         | 1022                                  | 0,488                                 | 0,542                                |
| CA_800/A(60)         | 1346                                  | 0,640                                 | 0,718                                |
| CA_850/A(20)         | 990                                   | 0,486                                 | 0,519                                |
| CA_900/A(20)         | 915                                   | 0,442                                 | 0,464                                |
| CA_600/A(20)/U(4.16) | 453                                   | 0,207                                 | 0,274                                |
| CA_700/A(20)/U(4.16) | 742                                   | 0,160                                 | 0,413                                |
| CA_800/A(20)/U(4.16) | 757                                   | 0,110                                 | 0,422                                |
| CA_850/A(20)/U(4.16) | 724                                   | 0,351                                 | 0,398                                |
| CA_900/A(20)/U(4.16) | 651                                   | 0,313                                 | 0,362                                |

Zgodnie z klasyfikacją IUPAC [13], wszystkie izotermy zamieszczone na rysunku 1 są izotermami typu I z dominującym udziałem mikroporów i śladowym udziałem mezoporów.

Na podstawie wyników dystrybucji porów wyznaczonej metodą DFT stwierdzono, że nowe wysokoazotowe węgle aktywowane mają bardzo zbliżone rozkłady porów. Zmiany położenia maksimów pików szerokości porów dla poszczególnych próbek nie różnią się między sobą spektakularnie, a różnica obserwowana jest głównie w objętościach tych porów. Dla przykładowych dwóch próbek otrzymanych bez dodatku mocznika, tj. CA700/A(20) i CA800/A(20), maksima przypadają odpowiednio na 1,25 i 1,27 nm. Dla próbek otrzymanych w tych samych temperaturach karbonizacji, lecz z udziałem mocznika, tj. CA700/A(20)/U(4.16) i CA800/A(20)/U(4.16), maksima przypadają na pory o nieznacznie niższych sze-

rokościach 1,18 i 1,17 nm. Analiza rozkładu porów tych czterech reprezentatywnych próbek wykazała, że najwyższe objętości przypadają dla porów o szerokości równej 0,8 nm. Rozkłady dla pozostałych próbek również mieszczą się głównie w zakresie od 0 do 2 nm, co pozwala na stwierdzenie, że otrzymane materiały są materiałami typowo mikroporowatymi.



Rys. 1. Niskotemperaturowe izotermy adsorpcji azotu dla próbek karbonizowanych w temperaturach z zakresu 600÷900°C: A) bez mocznika, B) z dodatkiem mocznika

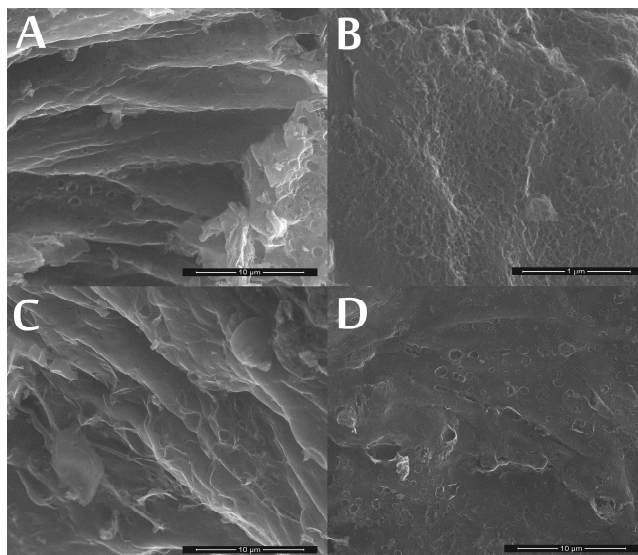
Fig. 1. Low-temperature nitrogen adsorption isotherms for samples carbonized in different temperatures in the range of 600÷900°C: A) without urea, B) with urea

### 2.3. Skaningowa mikroskopia elektronowa

Morfologia wysokoazotowych węgli aktywowanych została zobrazowana za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego. Zdjęcia SEM wykonane dla reprezentatywnych próbek zostały przedstawione na rysunku 2 (niższa zawartość  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  w prekursorze) i na rysunku 3 (wyższa zawartość  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  w prekursorze). Równolegle zobrazowano próbki otrzymane z identyczną ilością  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , lecz bez dodatku mocznika (rys. 2A i 2C) lub z mocznikiem (rys. 2B i 2D). Szczegółowa analiza zarejestrowanych obrazów ujawnia, że próbki z mocznikiem mają gładszą powierzchnię. Wniosek ten wynika z porównania rysunków 2B i 2D z rysunkami 2A i 2C oraz 3B i 3D z 3A i 3C. Podobnie, intensywne użycie  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (rys. 3) prowadzi do intensywnego tworzenia nieregularnych struktur przestrzennych. Wszystkie próbki wykazują podobną nieregularną powierzchnię z ostrymi krawędziami i dużymi wnękami. W przypadku próbek uzyskanych z mniejszą ilością  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (rys. 2) powierzchnie węgli są pozbawione tego typu elementów.

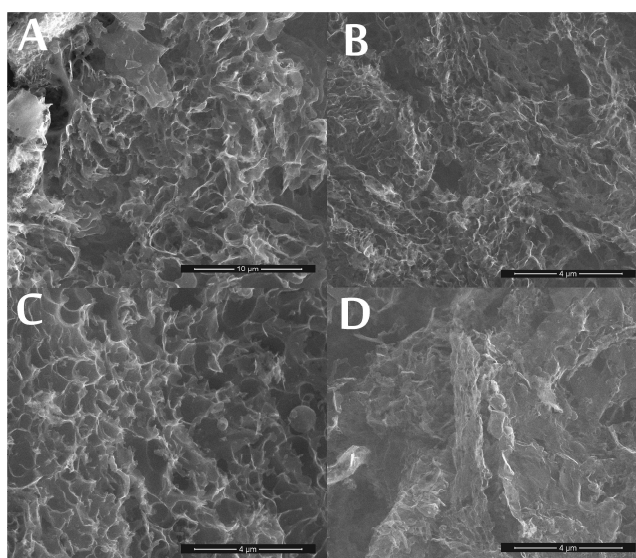
Zaobserwowana morfologia powierzchni (detale o wymiarach mikrometrycznych) pozostaje w związku ze strukturą porowatą na poziomie nanometrycznym,

gdyż zasadniczo zaobserwowano wzrost pola powierzchni węgli uzyskanych z prekursorów intensywnie wzbogacanych w  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Ponadto stwierdzono, że zastosowanie mocznika prowadzi do redukcji parametrów strukturalnych węgla.



Rys. 2. Zdjęcia SEM dla próbek: A) CA\_700/A(20), B) CA\_700/A(20)/U(4.16), C) CA\_800/A(20), D) CA\_800/A(20)/U(4.16)

Fig. 2. SEM images for samples: A) CA\_700/A(20), B) CA\_700/A(20)/U(4.16), C) CA\_800/A(20), D) CA\_800/A(20)/U(4.16)



Rys. 3. Zdjęcia SEM dla próbek: A) CA\_700/A(30), B) CA\_700/A(40), C) CA\_800/A(30), D) CA\_800/A(40)

Fig. 3. SEM images for samples: A) CA\_700/A(30), B) CA\_700/A(40), C) CA\_800/A(30), D) CA\_800/A(40)



## 2.4. Analiza XPS

Analizę rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów wykonano dla czterech próbek reprezentatywnych dla całej serii pomiarowej, tj. CA\_700/A(20), CA\_700/A(20)/U(4.16), CA\_800/A(20) oraz CA\_800/A(20)/U(4.16). Na podstawie widm C1s w analizowanych próbkach ustalono obecność połączeń węgiel-tlen w postaci grup C-OH/C-O, C=O, O=C-O oraz  $-\text{CO}_3$ , występujących odpowiednio przy wartościach energii wiązania:  $286,5 \pm 0,2$  eV,  $287,7 \pm 0,2$  eV,  $289,0 \pm 0,2$  eV,  $290,6 \pm 0,4$  eV. Analiza widm energii elektronów N1s w badanych próbkach (przedstawiona w tabeli 3) pozwoliła na dekonwolucję pików sumarycznych N1s do czterech składowych powiązanych z obecnością azotu w następujących formach: N-pirydynowy (N-6)  $E(\text{N}1s) = 398,3 \pm 0,2$  eV, N-pirolowy (N-5)  $E(\text{N}1s) = 400,0 \pm 0,3$  eV, azot IV-rzędowy (N-Q)  $E(\text{N}1s) = 402,5 \pm 0,2$  eV oraz tlenek N-pirydyny (N-X)  $E(\text{N}1s) = 403\text{-}405$  eV. Całkowita zawartość azotu w postaci czterech zidentyfikowanych form wynosi od 3,45 do 6,57% atomowo. Dominującymi formami azotu są: azot pirydynowy i pirolowy, ich całkowity udział w stosunku do łącznej zawartości azotu mieści się w zakresie od 78,15 do 87,82%. Ilościowa analiza ujawnia, że azotu prezentowanego w formie N-5 jest więcej niż form N-6, N-Q i N-X w kolejności  $\text{N-5} > \text{N-6} > \text{N-Q} > \text{N-X}$ , wyjątek stanowi próbka CA\_800/A(20)/U(4.16), dla której kolejność przedstawia się następująco:  $\text{N-6} > \text{N-5} > \text{N-X} > \text{N-Q}$ . Należy jednak pamiętać, że spośród czterech omawianych węgli właśnie ta próbka została uzyskana z udziałem dodatkowego nośnika azotu, jakim był mocznik. Wykazano, że warunki karbonizacji i aktywacji umożliwiają otrzymywanie adsorbentów węglowych o pożądanej z punktu widzenia potencjalnych zastosowań zawartości azotowych grup funkcyjnych.

Tabela 3. Dane wynikające z analizy XPS próbek otrzymanych z chityny, aktywowanych  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

Table 3. The resulting data by the XPS analysis for samples obtained from chitin, activated by  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

| Próbka               | Zawartość, % at. |      |      |      | Udział N-5 i N-6 % |
|----------------------|------------------|------|------|------|--------------------|
|                      | N-6              | N-5  | N-Q  | N-X  |                    |
| CA_700/A(20)         | 1,16             | 1,82 | 0,41 | 0,15 | 84,18              |
| CA_700/A(20)/U(4.16) | 2,65             | 3,12 | 0,59 | 0,21 | 87,82              |
| CA_800/A(20)         | 1,3              | 1,61 | 0,36 | 0,18 | 84,35              |
| CA_800/A(20)/U(4.16) | 2,57             | 2,51 | 0,67 | 0,75 | 78,15              |

## Podsumowanie

W pracy przedstawiono nowy sposób otrzymywania wysokoazotowych węgli aktywowanych. Uzyskane rezultaty wskazują, że wykorzystanie chityny do otrzymania materiałów węglowych pozwala na sterowanie właściwościami struktural-

nymi i powierzchniowymi uzyskanych materiałów. Otrzymane materiały węglowe, zawierające od 1,88 do 9,8% wag. azotu, charakteryzują się powierzchniami właściwymi z zakresu od 293 do 1346 m<sup>2</sup>/g oraz dużymi objętościami porów od 0,157 do 0,718 cm<sup>3</sup>/g ze znacznym udziałem mikroporów. Badania XPS wskazały obecność czterech rodzajów azotowych grup funkcyjnych. Analiza elementarna potwierdziła wysoką zawartość azotu oraz jej wzrost w przypadku próbek dodatkowo karbonizowanych z dodatkiem mocznika. Zaobserwowano spadek zawartości azotu wraz ze wzrostem temperatury prowadzonego procesu karbonizacji z 5,76 do 1,88% wag. dla próbek uzyskanych bez dodatku mocznika oraz spadek z 9,87 do 5,55% wag. dla próbek uzyskanych z dodatkiem mocznika. Zdjęcia ze skaningowego mikroskopu elektronowego potwierdzają porowaty charakter otrzymanych materiałów węglowych. Uzyskane wyniki poświadczają, iż dobór odpowiednich parametrów prowadzonego procesu karbonizacji pozwala na uzyskanie głównie pirydynowych i pirolowych azotowych grup funkcyjnych, których obecność pozwala na wykorzystanie ich w procesach elektrodowych, katalitycznych czy adsorpcyjnych. Opracowanie procesu odpowiedniej utylizacji odpadów przetwórstwa skorupiaków (chitynowe pancerze) jest bardzo korzystne z ekonomicznego i ekologicznego punktu widzenia i ważne dla przyszłych komercyjnych zastosowań nowych wysokoazotowych materiałów węglowych.

### Podziękowania

*Praca została przygotowana z wykorzystaniem środków Narodowego Centrum Nauki w ramach projektu na podstawie umowy UMO-2014/15/N/ST8/03399 (A.I.).*

### Literatura

- [1] Wang Z.L., Wu W., Nanotechnology-enabled energy harvesting for self-powered micro/nanosystems, *Angewandte Chemie International Edition* 2012, 51, 11700-11721.
- [2] Wan K., Yu Z.-P., Liang Z.-X., Polyaniline-derived ordered mesoporous carbon as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction, *Catalysts* 2015, 5, 1034.
- [3] Wang S., Iyyamperumal E., Roy A., Xue Y., Yu D., Dai L., Vertically aligned BCN nanotubes as efficient metal-free electrocatalysts for the oxygen reduction reaction: A synergetic effect by co-doping with boron and nitrogen, *Angewandte Chemie International Edition* 2011, 50, 11756-11760.
- [4] Gong K., Du F., Xia Z., Durstock M., Dai L., Nitrogen-doped carbon nanotube arrays with high electrocatalytic activity for oxygen reduction, *Science* 2009, 323, 760-764.
- [5] Wang S., Zhang L., Xia Z., Roy A., Chang D.W., Baek J.-B., Dai L., BCN graphene as efficient metal-free electrocatalyst for the oxygen reduction reaction, *Angewandte Chemie International Edition* 2012, 51, 4209-4212.
- [6] Ahn Y., Ivanov I., Nagaiah T.C., Bordoloi A., Logan B.E., Mesoporous nitrogen-rich carbon materials as cathode catalysts in microbial fuel cells, *Journal of Power Sources* 2014, 269, 212-215.
- [7] Watson V.J., Nieto Delgado C., Logan B.E., Improvement of activated carbons as oxygen reduction catalysts in neutral solutions by ammonia gas treatment and their performance in microbial fuel cells, *Journal of Power Sources* 2013, 242, 756-761.

- [8] Wang H., Wang K., Song H., Li H., Ji S., Wang Z., Li S., Wang R., N-doped porous carbon material made from fish-bones and its highly electrocatalytic performance in the oxygen reduction reaction, *RSC Advances* 2015, 5, 48965-48970.
- [9] Schnepf Z., Zhang Y., Hollamby M.J., Pauw B.R., Tanaka M., Matsushita Y., Sakka Y., Doped-carbon electrocatalysts with trimodal porosity from a homogeneous polypeptide gel, *Journal of Materials Chemistry A* 2013, 1, 13576-13581.
- [10] Nam G., Park J., Kim S.T., Shin D.-B., Park N., Kim Y., Lee J.-S., Cho J., Metal-free Ketjen-black incorporated nitrogen-doped carbon sheets derived from gelatin as oxygen reduction catalysts, *Nano Letters* 2014, 14, 1870-1876.
- [11] Kucinska A., Cyganiuk A., Lukaszewicz J.P., A microporous and high surface area active carbon obtained by the heat-treatment of chitosan, *Carbon* 2012, 50, 3098-3101.
- [12] Ilnicka A., Lukaszewicz J.P., Discussion remarks on the role of wood and chitin constituents during carbonization, *Frontiers in Materials* 2015, 2, 1-6.
- [13] Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniowska T., Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure Appl. Chem.* 1985, 57, 603-619.

## Streszczenie

Otrzymywanie nowych wysokoazotowych materiałów węglowych cieszy się coraz większym zainteresowaniem, o czym świadczą liczne prace pojawiające się na przestrzeni ostatnich lat. Zainteresowanie tą grupą materiałów wynika z szerokiego pola ich zastosowań, m.in. w adsorpcji CO<sub>2</sub> lub w urządzeniach elektrochemicznych. Występowanie określonych grup funkcyjnych na powierzchni wysokoazotowych materiałów węglowych determinuje pole ich zastosowań. Nowe materiały węglowe zostały otrzymane poprzez zaproponowaną metodę aktywacji chemicznej, w której chityna i Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> były odpowiednio wykorzystane jako prekursor węglowy i czynnik aktywujący. Ponadto kilka próbek zsyntetyzowano z dodatkiem mocznika. Własności teksturalne i chemiczne porowatych węgli mogą być łatwo sterowane przez zmianę stosunku Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/chityna i temperatury aktywacji. Mikrostruktura i skład zostały gruntownie zbadane poprzez analizę elementarną, izotermy sorpcji azotu, rentgenowską spektroskopię oraz skaningową mikroskopię elektronową. Uzyskane węgle wykazują wysoko rozwiniętą porowatość i różne ilości azotu, zależne od warunków prowadzonego procesu. Stwierdzono, że temperatura pirolizy ma znaczący wpływ na strukturę porów, skład pierwiastkowy i konfigurację chemiczną. Temperatura pirolizy od 600 do 900°C wpływa na powierzchnię właściwą i zawartość azotu w węglu aktywowanym. Mikropory stanowią dominującą formę w całkowitej objętości porów. Ze względu na dużą objętość porów, dobrze określoną mikroporowatość i wysoką zawartość azotu (9,87% wag.) te porowate węgle mogą być przykładowo stosowane jako materiał elektrodowy w reakcji redukcji tlenu.

**Słowa kluczowe:** surowiec naturalny, chityna, węgiel aktywowany, azot