

**Anna ILNICKA, Bartłomiej WASINIĄK, 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: jerzy\_lukaszewicz@o2.pl

## **Chitozan w syntezie węgla aktywowanych wzbogaconych w azot - najnowsze osiągnięcia**

### **Chitosan in the Synthesis of Nitrogen-doped Activated Carbons - Recent Achievements**

The paper reviews several methods for the preparation of chitosan-originated nitrogen-rich activated carbons N<sub>AC</sub>. The review considers the historical aspect of the synthesis development including the first scientific paper and patent application in this field. The relationship between the method for N<sub>AC</sub> manufacturing from chitosan and their textural properties as surface area, total pore volume, and the nature of the porosity is presented. The influence of the N<sub>AC</sub> obtaining method on the nitrogen content in the carbons is discussed, too. Identified potential applications of chitosan-originated N<sub>AC</sub>s are described in relation to their basic physical and chemical properties.

**Keywords:** chitosan, nitrogen-doped carbon, synthesis, applications

### **Wstęp**

Węgle aktywowane o wysokiej zawartości azotu (ang. *N-rich Activated Carbons* - N<sub>AC</sub>) opisywane są w literaturze zarówno w kontekście ich otrzymywania, co jest pewnym wyzwaniem technologicznym, jak i właściwości ukierunkowanych na zastosowania w praktyce [1-3]. W przeszłości koncentrowano się na zastosowaniu N<sub>AC</sub> jako specyficznych adsorbentów o znacznej zasadowości powierzchni wynikającej z obecności w powierzchniowych atomach azotu pary elektronowej aktywnej w szeregu reakcji. W szczególności są to adsorpcja tlenków o charakterze kwaśnym jak CO<sub>2</sub> i SO<sub>2</sub> w fazie gazowej oraz wiązanie (kompleksowanie) kationów metali przejściowych w fazie ciekłej [1-3]. W takim ujęciu N<sub>AC</sub> mają zastosowanie w szeroko rozumianej ochronie środowiska oraz ochronie zdrowia i życia ludzkiego. W ochronie środowiska N<sub>AC</sub> mogą znaleźć zastosowanie jako efektywne adsorbenty metali ciężkich z roztworów wodnych oraz jako adsorbenty tlenków o charakterze kwasowym: CO<sub>2</sub> i SO<sub>2</sub> [4-7]. Zainteresowanie N<sub>AC</sub> wzrosło po stwierdzeniu, że są one zdolne do odwracalnego wiązania jonów w superkondensatorach [2, 8]. Kolejnym impulsem do intensyfikacji badań było

udowodnienie, że wybrane azotowe grupy funkcyjne mogą pełnić rolę centrów katalitycznych w reakcji redukcji tlenu (ang. *Oxygen Reduction Reaction* - ORR) i/lub stabilizować reaktywne atomy węgla, również katalizujące ten proces w środowisku ciekłym [9, 10]. Reakcja ta była przedmiotem badań eksperymentalnych oraz studiów teoretycznych [10, 11]. Szereg prac przypisuje kluczową rolę w tym procesie tylko wybranym azotowym grupom funkcyjnym, tj. pirolowym i pirydynowym [10].

N<sub>AC</sub> można otrzymać jedną z trzech podstawowych metod:

- 1) wtórne wzbogacanie w azot wcześniej wytworzonego AC w fazie gazowej, np. przez kontakt z NH<sub>3</sub> w podwyższonej temperaturze [12],
- 2) wtórne wzbogacanie w azot wcześniej wytworzonego AC w fazie ciekłej przez impregnację związkami bogatymi w azot i ponowne wygrzewanie [13],
- 3) karbonizację surowca organicznego bogatego w azot i założenie, że część azotu zawartego w prekursorze zostanie przeniesiona do finalnego produktu, czyli AC.

Metody 1 i 2 prowadzą do powierzchniowego wzbogacenia AC w azot, podczas gdy rezultatem metody 3 jest wzbogacenie AC w azot w całej jego masie. Dotychczas stosowanie metody 3 polegało głównie na beztlenowej pirolizie szeregu syntetycznych polimerów. Synteza N<sub>AC</sub> z tego typu prekursorów skutkuje węglami o korzystnych parametrach, jak rozwinięte pole powierzchni właściwej  $S_{\text{BET}}$  oraz względnie wysoka zawartość azotu  $C_{\text{N}\%}$ . Przykładowe liczbowe wartości  $S_{\text{BET}}$  oraz  $C_{\text{N}\%}$  dla N<sub>AC</sub> otrzymanych z syntetycznych polimerów zawarto w tabeli 1 (skrót b.d. oznacza brak danych).

Tabela 1. Przykładowe wartości pola powierzchni  $S_{\text{BET}}$  oraz zawartości azotu  $C_{\text{N}\%}$  w węglach otrzymanych z polimerów syntetycznych

Table 1. Example values of surface area  $S_{\text{BET}}$  and nitrogen content  $C_{\text{N}\%}$  in carbons obtained from synthetic polymers

Polimer syntetyczny	$S_{\text{BET}}$ m <sup>2</sup> /g	$C_{\text{N}\%}$	Literatura
Polianilina	325÷514	6,7÷10,89 at.%	[14]
Polianilina	115÷670	6,5÷12,6% wag.	[15]
Polianilina	24÷94,2	8,7÷13,3% wag.	[16]
Polianilina	b.d.	10,3÷14,9% wag.	[17]
Polianilina	200÷205	2,1÷10,8% wag.	[18]
Acetonitryl	286÷1034	7,0÷8,8% wag.	[19]
Polipirol	1060÷1170	4,24÷4,72% wag.	[20]
Polipirol	1560	5,5 at.%	[21]
Poliakrylonitryl	644÷800	C/N 5,75÷22,26 at.%	[22]
Poliakrylonitryl	520÷840	b.d.	[23]

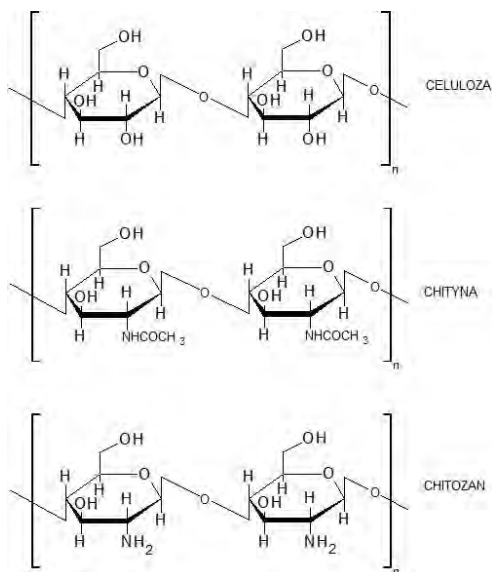
Korzystne wartości  $S_{\text{BET}}$  i  $C_{\text{N}\%}$  nie zmieniają faktu, że taki dobór surowców do otrzymywania N<sub>AC</sub> oraz zastosowana procedura wytwarzania pozostają przeważnie w sprzeczności z tendencją do obniżenia kosztów wytwarzania, a przede

wszystkim nie spełniają zasad „Zielonej Chemii” [24]. Podobne wątpliwości naręcza stosowanie metod 1 i 2, chociaż ich niekwestionowaną zaletą jest użycie powszechnie stosowanych AC wytworzonych tradycyjnymi metodami akceptowanymi ze względów ekonomicznych, jak również środowiskowych.

Celem artykułu jest podsumowanie najnowszych kierunków w syntezie N\_AC na drodze karbonizacji nowych prekursorów bogatych w azot. Przegląd stosowanych metod i prekursorów uwzględnia nadanie N\_AC korzystnych właściwości użytkowych oraz dostosowanie do zasad „Zielonej Chemii”.

## Chitozan

Chitozan jest bogatym w azot polimerem pochodzenia biologicznego, który nie jest jednak w naturze dostępny wprost. Jest on otrzymywany przez deacetylację występującego w przyrodzie biopolimeru, tj. chityny. W praktyce chityna jest pozyskiwana z pancerzy odławianych skorupiaków, takich jak kraby i kryl. Jednak pozyskana chityna jest materiałem kompozytowym zawierającym właściwy biopolimer oraz inne składniki. W efekcie chityna jest materiałem nierozpuszczalnym w wodzie [25]. Ogranicza to w bardzo dużym stopniu możliwości jej przekształcania w inne materiały, np. N\_AC. Zarówno chityna, chitozan, jak i celuloza wykazują daleko idące podobieństwa strukturalne (rys. 1). W porównaniu do celulozy w chitozanie, grupy wodorotlenowe są zastąpione przez grupy aminowe i dlatego chitozan jest potencjalnym prekursorem N\_AC, gdyż jest bogaty w azot. Druga różnica polega na rozpuszczalności chitozanu w wodnych roztworach wybranych kwasów przy jednoczesnym braku rozpuszczalności celulozy.



Rys. 1. Wzór strukturalny celulozy, chityny i chitozanu

Fig. 1. Structural formula of cellulose, chitin, and chitosan

Jak wykazały dotychczas prowadzone badania, prosta karbonizacja czystego chitozanu i czystej celulozy prowadzi do otrzymywania materiałów węglowych o bardzo słabo rozwiniętej porowatości [26, 27]. Z kolei karbonizacja surowej chityny pozyskanej ze skorupiaków (zawiera czystą chitynę) oraz drewna (zawiera czystą celulozę) prowadzi od razu do wykształcenia struktury porowatej [28]. Powodem jest występowanie w tych złożonych materiałach substancji pełniących rolę naturalnych miękkich templatów usuwanych w drodze zgazowania w czasie termicznej obróbki surowca (karbonizacja beztlenowa) [26]. Uwalnianie naturalnych templatów najprawdopodobniej następuje już po ukształtowaniu zaczątku matrycy węglowej z poddawanej termicznemu rozkładowi celulozy. W przypadku karbonizacji drewna rolę naturalnego templaty pełni m.in. hemiceluloza, rozkładająca się w niższej temperaturze niż celuloza.

Czysty chitozan jest pozbawiony substancji, które mogłyby pełnić rolę naturalnego templaty, i dlatego podjęta próba syntezy N\_AC z chitozanu bazowała na idei zastosowania metody templatowej. Do 2012 roku nie odnotowano w literaturze prób uzyskania N\_AC z chitozanu z zastosowaniem tej metody. Wyżej wspomniany pomysł badawczy był istotną nowością naukową i technologiczną, potwierdzoną uzyskaniem patentu przez autorów artykułu [29]. W 2012 roku ukazała się też publikacja przedstawiająca istotę wynalazku i nowej technologii [27], która polegała na dodawaniu do chitozanu szeregu reagentów, suszeniu oraz karbonizacji prekursora w różnych formach [22, 24]. Opis etapów pierwszej metody otrzymywania węgla z chitozanu zawarto w tabeli 2.

Tabela 2. **Etapy pierwszej templatowej metody otrzymywania N\_AC z chitozanu (metoda A)**  
Table 2. **The stages of the first template method for synthesis of N\_AC from chitosan (A method)**

Etap	Odczynnik	Cel	Skutek
1	Wodny roztwór HCl z zachowaniem pH ok. 7	Protonizacja grup $-NH_2$ do $-NH_3^+$ i nadanie właściwości hydrofilowych	Wchłanianie wody i tworzenie gęstego żelu
2	Woda destylowana	Rozrzedzenie żelu chitozanowego i mieszanie żelu z innymi roztworami	Rozrzedzony i jednorodny żel chitozanowy lub pasta
3	Wodny roztwór $Na_2CO_3$	Wprowadzenie substancji zdolnej do tworzenia nanokrystalitów (twardy templat)	Roztwór właściwy $Na_2CO_3$ w żelu chitozanowym
4	Suszenie	Usunięcie nadmiaru wody i krystalizacja templaty w postaci nanokrystalitów $Na_2CO_3$	Suchy żel chitozanowy z wbudowanymi nanokrystalitami templaty $Na_2CO_3$
5	Karbonizacja beztlenowa	Uzyskanie matrycy węglowej z wbudowanymi nanokrystalitami $Na_2CO_3$	Nieporowata matryca węglowa zawierająca azot
6	Trawienie st. HCl	Usunięcie nanokrystalitów templaty $Na_2CO_3$	Surowa porowata matryca węglowa, tj. N_AC
7	Plukanie wodą destylowaną	Odmycie zanieczyszczeń rozpuszczalnych w wodzie	N_AC o rozwiniętej powierzchni właściwej i znacznej zawartości azotu bez zanieczyszczeń

Powyższa metoda może być zmodyfikowana, począwszy od etapu 3, według co najmniej pięciu scenariuszy (tab. 3).

Tabela 3. **Możliwe modyfikacje metody A otrzymywania N<sub>2</sub>AC z chitozanu**Table 3. **Possible modifications of the A method for N<sub>2</sub>AC synthesis from chitosan**

Metoda	Modyfikowany etap bazowej metody A	Opis modyfikacji	Literatura
B	3	Rezygnacja z roztworu Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . Dodanie stałego i nierozpuszczalnego templaty, np. CaCO <sub>3</sub> lub SiO <sub>2</sub> . W przypadku templaty SiO <sub>2</sub> w etapie 6 należy zastosować roztwór HF.	[30, 31]
C	3	Rezygnacja z roztworu Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . Dodanie wodnego roztworu ZnCl <sub>2</sub> . Wówczas etapy 6 i 7 są połączone i polegają na długotrwałym wypłukiwaniu gorącą wodą destylowaną aż do zaniku obecności jonów chlorkowych.	[32]
D	3	Rezygnacja z roztworu Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . Dodanie wodnego roztworu H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> . Wówczas etapy 6 i 7 są połączone i polegają na długotrwałym wypłukiwaniu gorącą wodą destylowaną aż do zaniku obecności jonów fosforanowych.	[28]
E	3	We wszystkich wariantach metody syntezy, tj. A, B, C lub D, stosuje się opcjonalnie dodatek substancji małowcząsteczkowej rozpuszczalnej w wodzie i zawierającej azot w celu zwiększenia zawartości azotu w N <sub>2</sub> AC.	[33]
F	3	We wszystkich wariantach metody syntezy, tj. A, B, C, D lub E, stosuje się dodatek rozpuszczalnych soli metali w celu nadania N <sub>2</sub> AC nowych właściwości, np. katalitycznych lub biobójczych.	[34, 35]
G	1	Surowy chitozan w stanie stałym lub po przeprowadzeniu do postaci żelu jest karbonizowany w celu uzyskania nieporowatego N <sub>2</sub> AC (pierwszy etap). W drugim etapie surowy N <sub>2</sub> AC jest wygrzewany z silnymi zasadami, np. NaOH lub KOH. Synteza kończy się odmyciem zanieczyszczeń rozpuszczalnych w wodzie.	[36]
H	1	Surowy chitozan w stanie stałym lub po przeprowadzeniu do postaci żelu jest karbonizowany w celu uzyskania nieporowatego N <sub>2</sub> AC (pierwszy etap). W drugim etapie surowy N <sub>2</sub> AC jest wygrzewany w kontakcie z CO <sub>2</sub> .	[37]

Celem metody A było rozwinięcie powierzchni materiałów węglowych uzyskiwanych w drodze karbonizacji chitozanu. Modyfikacje B, C, D zmierzały do uzyskania lepszych parametrów strukturalnych N<sub>2</sub>AC, jak dalsze rozwinięcie pola powierzchni, zwiększenie sumarycznej objętości porów, zwiększenie udziału mezoporów. Celem modyfikacji E było zwiększenie zawartości azotu zwłaszcza w przypadku stosowania temperatury karbonizacji powyżej 800°C, kiedy zawartość azotu wyraźnie spada wskutek termicznego rozkładu azotowych grup funkcyj-

nych [38]. Zastosowanie modyfikacji F w postaci dodatku roztworu jonów  $\text{Cu}^{2+}$  prowadzi m.in. do nadania N\_AC nowych właściwości grzybobójczych i bakterio-bójczych.

Tabela 4 zawiera podsumowanie podstawowych właściwości N\_AC uzyskanych wg metod A-F. Wymienione metody zostały opracowane i po raz pierwszy zastosowane przez autorów niniejszej pracy w latach 2012-2016. Metody G i H zostały opracowane przez innych autorów (tab. 3).

Dotychczasowe badania wykazały, że wprowadzenie dodatkowych ilości azotu, tj. podwyższenie  $C_{N\%}$ , jest możliwe, nawet w spektakularny sposób, przez zastosowanie metody E i użycie np. mocznika jako małowcząsteczkowego nośnika azotu. Wprawdzie zawartość  $C_{N\%}$  wzrasta nawet powyżej 13% wag., lecz towarzyszy temu dramatyczne pogorszenie parametrów strukturalnych, zmniejszenie pola powierzchni  $S_{\text{BET}}$  czy spadek sumarycznej objętości porów (tab. 4). Parametry te ulegają 2÷3-krotnemu zmniejszeniu w porównaniu do analogicznych N\_AC, uzyskanych bez stosowania metody F i mocznika.

Tabela 4. Związek między zastosowaną metodą syntezy N\_AC (od A do F) a ich wybranymi właściwościami fizykochemicznymi węgla

Table 4. The relationship between synthesis of N\_AC (from A to F methods) and selected physico-chemical properties of the carbons

Prekursor	Modyfikacja/T (°C)/t (h)	$S_{\text{BET}}$ $\text{m}^2/\text{g}$	N % wag.	$V_t$ $\text{cm}^3/\text{g}$	$V_{\text{me}}$ $\text{cm}^3/\text{g}$	Literatura
CH+ $\text{Na}_2\text{CO}_3$	A/600/1	10÷440	b.d.	b.d.	b.d.	[27]
CH+ $\text{SiO}_2$	B+C+H/9004	84÷317	4,36÷7,27	1,66÷4,10	0,75÷3,75	[31]
CH+ $\text{SiO}_2$	B/900/4	608÷1337	2,17÷5,83	1,04÷4,31	1,50÷4,51	[30]
CH+ $\text{ZnCl}_2$	C/600-800/1	583÷1931	4,5÷7,5	0,31÷1,33	0,008÷0,507	[32]
CH+ $\text{Na}_2\text{CO}_3$	A/600-900/1	441÷1148	2,8÷6,5	0,18÷0,70	>1%	[33]
CH+ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ +mocznik	E/600/1	121÷430	9,4÷13,1	0,11÷0,21	>1%	[33]
CH+ $\text{H}_3\text{PO}_4$	D/600/1	970÷1484	4,8÷7,7	0,439÷1,543	0,408÷1,515	[28]
CH+ $\text{ZnCl}_2$ + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	C+F	102÷1159	5,0÷7,8	b.d.	b.d.	[34]
CH+ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	Brak templa- tu/700/1	102÷123	7,8÷7,9	b.d.	b.d.	[35]

Zasadniczo aktywacja z wykorzystaniem roztworu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  prowadzi do otrzymywania węgla mikroporowatych bez znaczącego udziału mezoporów (metody A i E). Podobnie aktywacja za pomocą  $\text{ZnCl}_2$  (metoda C) prowadzi do otrzymania N\_AC w formie mikroporowatej matrycy węglowej wzbogaconej w azot na poziomie 4,5÷7,5% wag., którego zawartość zmienia się głównie w zależności od temperatury karbonizacji.

Mezoporowate N\_AC mogą znaleźć zastosowania praktyczne w urządzeniach zawierających fazę ciekłą (adsorpcja z roztworu, elektrody w elektrochemicznych źródłach prądu). Ich synteza jest w centrum zainteresowania zespołów badawczych pracujących nad budową superkondensatorów, ogniw paliwowych i baterii metal-powietrze. Metoda syntezy z szablonem stałym  $\text{SiO}_2$  (metoda B) pozwala na uzy-

skanie węgla mezoporowatych o względnie rozwiniętym polu powierzchni (jak na tego typu materiały węglowe) rzędu  $608 \div 1337 \text{ m}^2/\text{g}$ . Równocześnie uzyskuje się znaczące objętości mezoporów nawet powyżej  $4 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Zawartość azotu znajduje się w przedziale  $2,17 \div 5,83\%$  wag., czyli na poziomie pozwalającym nazywać te węgle wysokoazotowymi.

Nieco mniej spektakularne wyniki w zakresie rozwinięcia struktury porowatej (sumaryczna objętość porów) osiągnięto przy zastosowaniu metody D, tj. z użyciem  $\text{H}_3\text{PO}_4$  jako aktywatora. Otrzymane N\_AC są bogate w azot ( $4,8 \div 7,7\%$  wag.), mają większe pola powierzchni niż aktywowane  $\text{SiO}_2$  ( $970 \div 1484 \text{ m}^2/\text{g}$ ), lecz, jak wspomniano, mniejszą sumaryczną objętość porów (do ok.  $1,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ ). Badania wykazały, że w zależności od warunków otrzymywania obserwuje się stopniowe przejście od N\_AC o charakterze mikroporowatym do N\_AC o charakterze mezoporowatym. Ponadto średnica porów w N\_AC uzyskanych z użyciem  $\text{SiO}_2$  wynosi ok. 20 nm, podczas gdy dla materiałów uzyskanych z użyciem  $\text{H}_3\text{PO}_4$  mieści się w granicach od 0,7 do 2 nm (położenie maksimum na krzywej rozkładu wielkości porów (ang. *Pore Size Distribution* - PSD). W takim przypadku uzyskanie sumarycznej objętości mezoporów  $1,5 \text{ cm}^3/\text{g}$  jest istotnym osiągnięciem.

Dodatek roztworu jonów metali (metoda F) nadaje tak otrzymanym materiałom nowe właściwości, np. biobójcze, które potwierdzono w badaniach mikrobiologicznych w stosunku do wybranych szczepów bakterii i grzybów. Dla utrzymania tych właściwości nie jest konieczne rozwijanie powierzchni N\_AC. Wysoką aktywność biobójczą odnotowano dla N\_AC (otrzymywanie z dodatkiem jonów  $\text{Cu}^{2+}$ ) zarówno o rozwiniętym polu powierzchni ( $102 \div 1159 \text{ m}^2/\text{g}$  - N\_AC otrzymany wg metody C), jak i o małym polu powierzchni ( $102 \div 123 \text{ m}^2/\text{g}$  - N\_AC otrzymany bez użycia aktywatora  $\text{ZnCl}_2$ ). Wykorzystanie chitozanu w tych badaniach powoduje zaadsorbowanie jonów  $\text{Cu}^{2+}$  w prekursorze, co jest możliwe z uwagi na obecność grup aminowych w chitozanie. Karbonizacja tak przygotowanego prekursora prowadzi do utworzenia równomiernie rozproszonych w matrycy węglowej nanokrystalitów tlenku miedzi(II), miedzi metalicznej, a przede wszystkim tlenku miedzi(I), który jest odpowiedzialny za kontaktową aktywność biobójczą.

Korzystne właściwości N\_AC uzyskane dzięki stosowaniu chitozanu jako prekursora oraz metod A-F lub innych przyczyniły się do upowszechnienia tematyki chitozanowej w syntezie N\_AC przedstawianej przez innych autorów. Można nawet mówić o znaczącym przyspieszeniu prac nad syntezą N\_AC z chitozanu w latach 2015-2016.

Tabela 5 zawiera informacje o 11 najnowszych zastosowaniach chitozanu jako prekursora w syntezie N\_AC, tj. opis zastosowanej metodologii wytwarzania wraz z opisem zbadanych zastosowań otrzymanych materiałów. Uwagę zwraca zastosowanie procedur dwuetapowych, polegających na wtórnej aktywacji otrzymanego karbonizatu. W tej metodzie stosowano kalcynację z mocnymi zasadami, np. KOH, lub aktywację w fazie gazowej za pomocą  $\text{CO}_2$ . Zastosowanie wtórnej aktywacji prowadzi do znacznego rozwinięcia powierzchni, nawet do poziomu  $3500 \text{ m}^2/\text{g}$ . Jednakże bardzo często nie precyzuje się zawartości azotu w tak otrzymanych materiałach.

Tabela 5. Aktualne kierunki w syntezie N<sub>2</sub>C z wykorzystaniem chitozanuTable 5. Recent directions in the synthesis of N<sub>2</sub>C by means of chitosan

Rok	Prekursor	Synteza: metoda /T (°C)/t (h)	Uzyskany N <sub>2</sub> C	Zastosowanie	Literatura
2014	CH + SWNT (jednościenne nanorurki węglowe)	B/600/2	Mezoporowaty N <sub>2</sub> C, przewodzący kompozyt S <sub>BET</sub> = 628 m <sup>2</sup> /g, C <sub>N%</sub> = b.d.	Superkondensator	[39]
2015	CH + FeCl <sub>3</sub>	A+F/450/1	Nieporowaty N <sub>2</sub> C S <sub>BET</sub> = 4,7÷62,8 m <sup>2</sup> /g, C <sub>N%</sub> = b.d.	Usuwanie jonów Cu <sup>2+</sup> z wody	[40]
2015	CH + H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	A/800/1	Mikro/mezoporowaty N <sub>2</sub> C, przewodząca matryca węglowa S <sub>BET</sub> = 3÷710 m <sup>2</sup> /g, C <sub>N%</sub> = 8,19 % wag.	Superkondensator	[41]
2015	CH, wtórna aktywacja KOH	-/800/3 później kalcynacja z KOH/700-1000/2	Mikro/mezoporowaty N <sub>2</sub> C zawierający nanostruktury grafenowe S <sub>BET</sub> = do 2435 m <sup>2</sup> /g, C <sub>N%</sub> = b.d.	Superkondensator	[42]
2016	CH + aktywacja CO <sub>2</sub>	-/900/15 min później aktywacja CO <sub>2</sub> /900/b.d.	Mikroporowaty N <sub>2</sub> C, S <sub>BET</sub> = do 1101 m <sup>2</sup> /g, C <sub>N%</sub> = do 5,4% wag.	Superkondensator	[37]
2015	CH + wtórna aktywacja KOH	-/700-1000/30 min później kalcynacja z KOH/700-800/1	Mikroporowaty N <sub>2</sub> C, S <sub>BET</sub> = 922÷3066 m <sup>2</sup> /g, C <sub>N%</sub> = b.d.	Akumulacja wodoru	[36]
2013	CH + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	A/600-800/1	Mikroporowaty N <sub>2</sub> C S <sub>BET</sub> = 1,4÷2469 m <sup>2</sup> /g, C <sub>N%</sub> = 1,29÷7,60% wag.	Akumulacja CO <sub>2</sub>	[43]
2013	CH + wtórna aktywacja NaOH	-/400-600/1 później kalcynacja z NaOH/400-600/1	Mikroporowaty N <sub>2</sub> C, S <sub>BET</sub> = do 3500 m <sup>2</sup> /g, C <sub>N%</sub> = do 5,4% wag.	Superkondensator	[44]
2015	Pancerz krewetek + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	-/400-600/1	Mezoporowaty N <sub>2</sub> C S <sub>BET</sub> = 38÷774 m <sup>2</sup> /g, C <sub>N%</sub> = 2,9÷3,9% wag.	Superkondensator	[45]
2016	CH, wtórna aktywacja KOH	-/650/1 później kalcynacja z KOH/750-850/	Mezoporowaty N <sub>2</sub> C S <sub>BET</sub> = 2397÷2807 m <sup>2</sup> /g, C <sub>N%</sub> = 0,2÷0,4 Karbonizowany czysty CH S <sub>BET</sub> = 1,3 m <sup>2</sup> /g C <sub>N%</sub> = b.d.	Superkondensator	[46]
2016	Ścinki pomelo + CaCl <sub>2</sub> + Mocznik	B+E/800/2	Mezoporowaty N <sub>2</sub> C w formie nanopłatków S <sub>BET</sub> = 974 m <sup>2</sup> /g, C <sub>N%</sub> = 9,12% wag.	Superkondensator	[47]



Chitozan i chityna nie są jedynymi odnawialnymi i naturalnymi prekursorami dla otrzymywania N<sub>2</sub>-AC. Literatura dostarcza opisu szeregu innych prekursorów, jak białka roślinne, białka zwierzęce, szkielety roślin, fragmenty roślin, żelatyna, ości ryb czy łupiny orzecha kokosowego itp. [48-50]. Jak dotychczas, użycie tych prekursorów ma charakter jednostkowy dla poszczególnych wymienionych materiałów, dlatego też nie jest możliwe przygotowanie raportu o aktualnym stanie badań jak w przypadku chitozanu.

## Podsumowanie

Zastosowanie chitozanu do otrzymywania bogatych w azot węgla aktywowanych N<sub>2</sub>-AC datuje się od 2012 roku, kiedy to pojawiły się pierwsze opublikowane prace uzupełnione o zgłoszenia patentowe. Wykorzystanie tego surowca ma szereg zalet w stosunku do syntetycznych prekursorów fazy węglowej, głównie ze względu na odnawialny charakter tego materiału oraz wysokie zawartości azotu w otrzymanych z chitozanu N<sub>2</sub>-AC. W latach 2012-2016 można zaobserwować wyraźny wzrost liczby opublikowanych prac naukowych wykorzystujących chitozan do otrzymywania N<sub>2</sub>-AC, które mogą być stosowane jako: materiał elektrodowy w superkondensatorach, ogniwach paliwowych oraz bateriach metal-powietrze, efektywny adsorbent wodoru, adsorbent zanieczyszczeń wody oraz wychwyty CO<sub>2</sub>. Większość prac ukazujących się w latach 2015-2016 obok wkładu w rozwój syntezy N<sub>2</sub>-AC z chitozanu prezentuje bardzo obiecujące wyniki w zakresie praktycznych zastosowań tych materiałów. Szczególnie wiele uwagi poświęca się zastosowaniom elektrochemicznym z uwzględnieniem zdolności tych węgla do katalizowania reakcji redukcji tlenu ORR.

## Literatura

- [1] Jia Y.F., Xiao B., Thomas K.M., Adsorption of metal ions on nitrogen surface functional groups in activated carbons, *Langmuir* 2002, 18, 470-478.
- [2] Li B., Dai F., Xiao Q., Yang L., Shen J., Zhang C., Cai M., Nitrogen-doped activated carbon for a high energy hybrid supercapacitor, *Energy & Environmental Science* 2016, 9, 102-106.
- [3] Zhao Z., Wang Y., Li M., Yang R., High performance N-doped porous activated carbon based on chicken feather for supercapacitors and CO<sub>2</sub> capture, *RSC Advances* 2015, 5, 34803-34811.
- [4] Chen C., Kim J., Ahn W.-S., Efficient carbon dioxide capture over a nitrogen-rich carbon having a hierarchical micro-mesopore structure, *Fuel* 2012, 95, 360-364.
- [5] Li P.-Z., Zhao Y., Nitrogen-rich porous adsorbents for CO<sub>2</sub> capture and storage, *Chemistry – An Asian Journal* 2013, 8, 1680-1691.
- [6] Raymundo-Piñero E., Cazorla-Amorós D., Linares-Solano A., The role of different nitrogen functional groups on the removal of SO<sub>2</sub> from flue gases by N-doped activated carbon powders and fibres, *Carbon* 2003, 41, 1925-1932.
- [7] Xiao B., Thomas K.M., Adsorption of aqueous metal ions on oxygen and nitrogen functionalized nanoporous activated carbons, *Langmuir* 2005, 21, 3892-3902.
- [8] Deng Y., Xie Y., Zou K., Ji X., Review on recent advances in nitrogen-doped carbons: preparations and applications in supercapacitors, *Journal of Materials Chemistry A* 2016, 4, 1144-1173.

- [9] Wei Q., Tong X., Zhang G., Qiao J., Gong Q., Sun S., Nitrogen-doped carbon nanotube and graphene materials for oxygen reduction reactions, *Catalysts* 2015, 5, 1574.
- [10] Zhang B., Wen Z., Ci S., Mao S., Chen J., He Z., Synthesizing nitrogen-doped activated carbon and probing its active sites for oxygen reduction reaction in microbial fuel cells, *ACS Applied Materials & Interfaces* 2014, 6, 7464-7470.
- [11] Sidik R.A., Anderson A.B., Subramanian N.P., Kumaraguru S.P., Popov B.N., O<sub>2</sub> reduction on graphite and nitrogen-doped graphite: Experiment and theory, *The Journal of Physical Chemistry B* 2006, 110, 1787-1793.
- [12] Stöhr B., Boehm H.P., Schlögl R., Enhancement of the catalytic activity of activated carbons in oxidation reactions by thermal treatment with ammonia or hydrogen cyanide and observation of a superoxide species as a possible intermediate, *Carbon* 1991, 29, 707-720.
- [13] Stavropoulos G.G., Samaras P., Sakellariopoulos G.P., Effect of activated carbons modification on porosity, surface structure and phenol adsorption, *Journal of Hazardous Materials* 2008, 151, 414-421.
- [14] Li L., Liu E., Li J., Yang Y., Shen H., Huang Z., Xiang X., Li W., A doped activated carbon prepared from polyaniline for high performance supercapacitors, *Journal of Power Sources* 2010, 195, 1516-1521.
- [15] Lei Z., Zhao M., Dang L., An L., Lu M., Lo A.-Y., Yu N., Liu S.-B., Structural evolution and electrocatalytic application of nitrogen-doped carbon shells synthesized by pyrolysis of near-monodisperse polyaniline nanospheres, *Journal of Materials Chemistry* 2009, 19, 5985-5995.
- [16] Trchová M., Konyushenko E.N., Stejskal J., Kovářová J., Čirić-Marjanović G., The conversion of polyaniline nanotubes to nitrogen-containing carbon nanotubes and their comparison with multi-walled carbon nanotubes, *Polymer Degradation and Stability* 2009, 94, 929-938.
- [17] Rozlívková Z., Trchová M., Exnerová M., Stejskal J., The carbonization of granular polyaniline to produce nitrogen-containing carbon, *Synthetic Metals* 2011, 161, 1122-1129.
- [18] Stejskal J., Trchová M., Hromádková J.I., Kovářová J., Kalendová A., The carbonization of colloidal polyaniline nanoparticles to nitrogen-containing carbon analogues, *Polymer International* 2010, 59, 875-878.
- [19] Xia Y., Mokaya R., Generalized and facile synthesis approach to N-doped highly graphitic mesoporous carbon materials, *Chemistry of Materials* 2005, 17, 1553-1560.
- [20] Fuertes A.B., Centeno T.A., Mesoporous carbons with graphitic structures fabricated by using porous silica materials as templates and iron-impregnated polypyrrole as precursor, *Journal of Materials Chemistry* 2005, 15, 1079-1083.
- [21] Yang C.-M., Weidenthaler C., Spliethoff B., Mayanna M., Schüth F., Facile template synthesis of ordered mesoporous carbon with polypyrrole as carbon precursor, *Chemistry of Materials* 2005, 17, 355-358.
- [22] Lu A., Kieffer A., Schmidt W., Schüth F., Synthesis of polyacrylonitrile-based ordered mesoporous carbon with tunable pore structures, *Chemistry of Materials* 2004, 16, 100-103.
- [23] Kruk M., Kohlhaas K.M., Dufour B., Celer E.B., Jaroniec M., Matyjaszewski K., Ruoff R.S., Kowalewski T., Partially graphitic, high-surface-area mesoporous carbons from polyacrylonitrile templated by ordered and disordered mesoporous silicas, *Microporous and Mesoporous Materials* 2007, 102, 178-187.
- [24] Anastas P.T., Warner J.C., *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, 1998.
- [25] Ravi Kumar M.N.V., A review of chitin and chitosan applications, *Reactive and Functional Polymers* 2000, 46, 1-27.
- [26] Ilnicka A., Lukaszewicz J.P., Discussion remarks on the role of wood and chitin constituents during carbonization, *Frontiers in Materials* 2015, 2.
- [27] 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.

- [28] Ilnicka A., Gauden P.A., Terzyk A.P., Lukaszewicz J.P., Nano-structured carbon matrixes obtained from chitin and chitosan by a novel method, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 2015, 15, 1-9.
- [29] Ilnicka A., Lukaszewicz J.P., Sposób wytwarzania nanoporowatych węgla aktywnych o wysokiej zawartości azotu, *Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej* 2015, Patent nr P.396955.
- [30] Olejniczak A., Lezanska M., Wloch J., Kucinska A., Lukaszewicz J.P., Novel nitrogen-containing mesoporous carbons prepared from chitosan, *Journal of Materials Chemistry A* 2013, 1, 8961-8967.
- [31] Leżańska M., Olejniczak A., Pacuła A., Szymański G., Wloch J., The influence of microporosity creation in highly mesoporous N-containing carbons obtained from chitosan on their catalytic and electrochemical properties, *Catalysis Today* 2014, 227, 223-232.
- [32] Kucinska A., Golembiewski R., Lukaszewicz J.P., Synthesis of N-Rich activated carbons from chitosan by chemical activation, *Science of Advanced Materials* 2014, 6, 290-297.
- [33] Ilnicka A., Lukaszewicz J.P., Synthesis of N-rich microporous carbon materials from chitosan by alkali activation using  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , *Materials Science and Engineering: B* 2015, 201, 66-71.
- [34] Ilnicka A., Walczyk M., Lukaszewicz J.P., The fungicidal properties of the carbon materials obtained from chitin and chitosan promoted by copper salts, *Materials Science and Engineering: C* 2015, 52, 31-36.
- [35] Ilnicka A., Walczyk M., Lukaszewicz J.P., Janczak K., Malinowski R., Antimicrobial carbon materials incorporating copper nano-crystallites and their PLA composites, *Journal of Applied Polymer Science* 2016, 133, n/a-n/a.
- [36] Wróbel-Iwaniec I., Díez N., Gryglewicz G., Chitosan-based highly activated carbons for hydrogen storage, *International Journal of Hydrogen Energy* 2015, 40, 5788-5796.
- [37] Śliwak A., Díez N., Miniach E., Gryglewicz G., Nitrogen-containing chitosan-based carbon as an electrode material for high-performance supercapacitors, *Journal of Applied Electrochemistry* 2016, 1-11.
- [38] Ajay K., Abhijit G., Pagona P., Thermal stability study of nitrogen functionalities in a graphene network, *Journal of Physics: Condensed Matter* 2012, 24, 235503.
- [39] Meng Q., Wu H., Meng Y., Xie K., Wei Z., Guo Z., High-performance all-carbon yarn micro-supercapacitor for an integrated energy system, *Advanced Materials* 2014, 26, 4100-4106.
- [40] Wen Y., Ma J., Chen J., Shen C., Li H., Liu W., Carbonaceous sulfur-containing chitosan-Fe(III): A novel adsorbent for efficient removal of copper (II) from water, *Chemical Engineering Journal* 2015, 259, 372-380.
- [41] Ling Z., Wang G., Zhang M., Fan X., Yu C., Yang J., Xiao N., Qiu J., Boric acid-mediated B,N-codoped chitosan-derived porous carbons with a high surface area and greatly improved supercapacitor performance, *Nanoscale* 2015, 7, 5120-5125.
- [42] Hao P., Zhao Z., Leng Y., Tian J., Sang Y., Boughton R.I., Wong C.P., Liu H., Yang B., Graphene-based nitrogen self-doped hierarchical porous carbon aerogels derived from chitosan for high performance supercapacitors, *Nano Energy* 2015, 15, 9-23.
- [43] Fan X., Zhang L., Zhang G., Shu Z., Shi J., Chitosan derived nitrogen-doped microporous carbons for high performance  $\text{CO}_2$  capture, *Carbon* 2013, 61, 423-430.
- [44] Hu Y., Wang H., Yang L., Liu X., Zhang B., Liu Y., Xiao Y., Zheng M., Lei B., Zhang H., Preparation of chitosan-based activated carbon and its electrochemical performance for EDLC, *Journal of the Electrochemical Society* 2013, 160, H321-H326.
- [45] Qu J., Geng C., Lv S., Shao G., Ma S., Wu M., Nitrogen, oxygen and phosphorus decorated porous carbons derived from shrimp shells for supercapacitors, *Electrochimica Acta* 2015, 176, 982-988.
- [46] Lota K., Acznik I., Sierczynska A., Lota G., The capacitance properties of activated carbon obtained from chitosan as the electrode material for electrochemical capacitors, *Materials Letters* 2016, 173, 72-75.

- [47] Peng H., Ma G., Sun K., Zhang Z., Yang Q., Lei Z., Nitrogen-doped interconnected carbon nanosheets from pomelo mesocarps for high performance supercapacitors, *Electrochimica Acta* 2016, 190, 862-871.
- [48] Schniepp 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.
- [49] 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.
- [50] 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.

## Streszczenie

W ostatnich pięciu latach bogate w azot polimery naturalne, jak chityna i chitozan oraz inne materiały biologiczne o wysokiej zawartości azotu, są intensywnie badane jako prekursorzy węgla aktywowanych o wysokiej zawartości azotu. Szczególnie często obiektem badań jest chitozan jako surowiec karbonizacyjny. Zainteresowanie materiałami posiadającymi na powierzchni heteroatomowe grupy funkcyjne, w szczególności połączenia węgiel-azot, wynika głównie z nadziei na zastosowanie ich jako materiału elektrodowego w elektrochemicznych źródłach prądu, takich jak superkondensatory, baterie metal-powietrze czy ogniwa paliwowe. Opublikowane wyniki wskazują na istotnie korzystne właściwości elektrod i całych urządzeń elektrochemicznych zbudowanych w oparciu o wysokoazotowe materiały węglowe otrzymane z chitozanu. Niniejsza praca jest pierwszym w literaturze podsumowaniem stanu badań nad metodami syntezy węgla aktywowanych otrzymywanych z chitozanu w ciągu ostatnich 5 lat.

**Słowa kluczowe:** chitozan, węgiel wysokoazotowy, synteza, zastosowania