

Uniwersytet Mikołaja Kopernika
Wydział Chemii
Katedra Chemii Materiałów Adsorpcji i Katalizy

Dr Maria Goretti Leżańska

dokumenty dotyczące postępowania habilitacyjnego
na podstawie osiągnięcia pt.

***Nowe mezoporowate adsorbenty węglowe otrzymane
z polimerów syntetycznych lub surowców naturalnych
wobec templatów
i ich promowanie atomami azotu***

Obszar nauk ścisłych
Dziedzina nauk chemicznych
Dyscyplina naukowa: chemia

Załącznik 1 – Kopia dyplomu

Załącznik 2A – Autoreferat w języku polskim

Załącznik 2B – Autoreferat w języku angielskim

*Załącznik 3 – Wykaz opublikowanych prac naukowych oraz informacja o osiągnięciach
dydaktycznych, współpracy naukowej i popularyzacji nauki*

Załącznik 4 – Kopie prac naukowych stanowiących osiągnięcie naukowe

Załącznik 5 – Kopie oświadczeń współautorów

Załącznik 6 – Analiza bibliometryczna

Załącznik 7 – Dane kontaktowe

Załącznik 8 – wersja elektroniczna z załącznikami na płycie CD (2 egzemplarze)

Toruń 2019

I. Imię i nazwisko. Maria Leżańska

II. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe – nazwa, miejsce i rok ich uzyskania oraz tytuł rozprawy doktorskiej.

1995 Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu; ukończyłam Chemię Środowiska, tytuł magistra;

2003 Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu; obroniłam pracę doktorską, w zakresie chemii fizycznej, pt. „Charakterystyka mezoporowatych sit molekularnych modyfikowanych w procesie nawęglania”, stopień doktora – praca została wyróżniona.

III. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych.

1.X.1995 - 30.IX.2006 asystent, Wydział Chemii UMK w Toruniu;

1.X.2006 - 30.IX.2013 adiunkt, Wydział Chemii UMK w Toruniu;

2.XI.2013 - 30.IX.2018 adiunkt, Wydział Chemii UMK w Toruniu.

IV. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2017 r. poz. 1789):

1. **Tytuł osiągnięcia naukowego:** „*Nowe mezoporowate adsorbenty węglowe otrzymane z polimerów syntetycznych lub substancji naturalnych wobec template'w i ich promowanie atomami azotu.*”

2. **Publikacje wchodzące w skład osiągnięcia naukowego:**

1. [H1] Maria Leżańska*, Jerzy Włoch, Jan Kornatowski. Nitrogen-containing carbon replicas of SBA-15 and MLV prepared from pyrrole as carbon precursor, in: Zeolites and related materials: trends, targets and challenges. Pt. B Amsterdam : Elsevier, 2008; S. 945-948, Studies in Surface Science and Catalysis **174**, 945-948 (2008). (IF 0) Mój udział 90% (MNISzW 10) Cytowania⁸ 5

Zaplanowałam i wykonałam wszystkie syntezy materiałów krzemianowych i replik węglowych. Otrzymałam po raz pierwszy repliki węglowe z pirolu, materiału MLV- o strukturze cebulopodobnej. Zaplanowałam i wykorzystałam następujące metody badawcze do charakterystyki otrzymanych materiałów: adsorpcja azotu, TEM, TGA, XPS, EDX. Napisałam pracę.

2. [H2] Maria Leżańska*, Jerzy Włoch, Grzegorz Szymański, Ilona Szpakowska, Jan Kornatowski. Properties of CMK-8 carbon replicas obtained from KIT-6 and pyrrole at various contents of ferric catalyst; Catalysis Today **150**, 77-83 (2010). (IF 2.993) Mój udział 65% (MNISzW 32) Cytowania 11

Zaplanowałam syntezy nowych materiałów węglowych z pirolu w matrycach KIT-6. Modyfikowałam matryce krzemianowe związkami żelaza. Wykonałam większość tychże materiałów. Zaplanowałam i scharakteryzowałam otrzymane (również przez współautorów) wyniki dla

materiałów węglowych: adsorpcji azotu, TEM, XPS, analizy elementarnej. Napisałam pracę, (z wyjątkiem opisu części katalitycznej).

3. [H3] Maria Leżańska*, Piotr Pietrzyk, Zbigniew Sojka.

Investigations into the Structure of Nitrogen-Containing CMK-3 and OCM-0.75 Carbon Replicas and the Nature of Surface functional groups by Spectroscopic and Sorption Techniques; Journal of Physical Chemistry C **114**, 1208-1216 (2010). (IF 4.524) Mój udział 75%

(MNISzW 32) Cytowania 30

Otrzymałam templaty krzemianowe SBA-15 i MLV-0.75. Wykonałam materiały węglowe-repliki w oparciu o struktury templatów, z zastosowaniem metody utleniającej polimeryzacji pirolu wewnątrz mezoporów uporządkowanych materiałów krzemianowych, do których wcześniej wprowadziłam FeCl_3 . (Otrzymałam po raz pierwszy węgle zawierające azot o strukturze przypominającej cebulki). Zbadałam strukturę i skład oraz porównałam właściwości fizykochemiczne obu typów replik. Zinterpretowałam wyniki adsorpcyjne (sorpcja azotu, wody) oraz XPS, TEM, TG, analizy elementarnej. Określiłam, czy/jak rodzaj struktury wpływa na utrzymanie w niej odpowiedniej ilości heteroatomów azotu, przy założeniu analogicznych warunków obróbki termicznej. Napisałam pierwszą wersję pracy i brałam udział w jej korekcie.

4. [H4] Maria Leżańska*, Jerzy Włoch, Janusz Niedojadło, Jan Kornatowski.

Synthesis and characterization of carbonaceous replicas of multilayered vesicular siliceous materials; Microporous and Mesoporous Materials **114**, 463-469 (2008). (IF 2.555) Mój udział 76%

(MNISzW 24) Cytowania 6

Otrzymałam wszystkie opisywane w pracy materiały krzemianowe i ich repliki węglowe. Po raz pierwszy tą metodą uzyskałam krzemianowe materiały MLV o strukturze cebulowej oraz repliki węglowe z sacharozy. Napisałam pracę.

5. [H5] Maria Leżańska*, Piotr Pietrzyk, Anna Dudek, Jerzy Włoch.

Nitration and reduction route to surface groups of mesoporous carbons obtained from sucrose and phloroglucinol/formaldehyde precursors; Materials Chemistry and Physics **149-150**, 539-552 (2015). (IF 2.101) Mój udział 60%

(MNISzW 35) Cytowania 5

Określiłam koncepcję pracy. Otrzymałam uporządkowane krzemiany mezoporowate MCM-48, SBA-15, KIT-6 oraz ich repliki węglowe z sacharozy. Syntezowałam materiał węglowy CMC-1 z floroglucyny i formaldehydu. Zaplanowałam i wykonałam większość modyfikacji powierzchni węgla, których celem było wzbogacenie jej azotem, przez wprowadzenie grup nitrowych i aminowych oraz liganda TCPP (5,10,15,20-tetrakarboksyfenyloporfina). Zinterpretowałam wyniki adsorpcyjne, XRD, XPS, TPD, analizę elementarną i Boehma. Napisałam pierwszą wersję pracy i brałam udział w redagowaniu wersji ostatecznej.

6. [H6] Andrzej Olejniczak, Maria Leżańska*, Jerzy Włoch, Anna Kucińska, Jerzy P. Łukaszewicz.

Novel Nitrogen-containing Mesoporous Carbons Prepared from Chitosan; Journal of Materials Chemistry A **1**, 8961-8967 (2013).

(czasopismo Journal of Materials Chemistry, podzieliło się na A, B, C w 2013 roku i IF = 0 w tym pierwszym roku, ale $\text{IF}_{2014} = 7.443$ i $\text{IF}_{2015} = 8.262$) Mój udział 65%

(MNISzW 0) Cytowania 47

Ustaliłam skład ilościowy wszystkich mieszanin w syntezie kompozytów chitozan-krzemionka. Wykonałam syntezy wszystkich materiałów kompozytowych i węglowych. Zoptymalizowałam

warunki suszenia kompozytu, karbonizacji oraz usuwania templaty krzemianowej, celem uzyskania materiału węglowego. Opracowałam rysunki i tabele. Zinterpretowałam wyniki, (z wyjątkiem widm Ramana). Napisałam pierwszą wersję manuskryptu oraz odpowiadałam na recenzje.

7. [H7] Maria Leżańska*, Andrzej Olejniczak, Aleksandra Pacuła, Grzegorz Szymański, Jerzy Włoch. The influence of microporosity creation in highly mesoporous N-containing carbons obtained from chitosan on its catalytic and electrochemical properties; *Catalysis Today*, **227**, 223-232 (2014).

(IF 3.893)

Mój udział 60%

(MNISzW 35) Cytowania 18

Określiłam koncepcję pracy. Zmodyfikowałam sposób syntezy mezoporowatych materiałów węglowych z templatem - Ludoxem AS-40 pod kątem generowania mikroporowatości. Wykonałam wszystkie syntezy materiałów węglowych z chitozanu oraz węgle z chitozanu modyfikowane za pomocą ZnCl_2 . Przeprowadziłam karbonizację materiałów, mielenie i usunęłam templaty krzemianowe. Zaplanowałam pomiary, które miały na celu potwierdzenie możliwości zastosowania wyżej wymienionych węgli jako materiały elektrodowe oraz określenie przydatności wygenerowanych w materiale mezoporowatym mikroporów dla procesu katalitycznego utleniania SO_2 w fazie ciekłej. Zinterpretowałam wyniki adsorpcji azotu, analizy elementarnej, mikroskopii elektronowej SEM i XRD. Podsumowałam wyniki badań elektrochemicznych i katalitycznych – (Fig. 9). Pisałam pracę. Odpowiedziałam na recenzje.

8. [H8] Maria Leżańska*, Andrzej Olejniczak, Jerzy P. Łukaszewicz.

Hierarchical porous carbon templated with a silica spheres of diameter of 14 nm from pure chitosan or a chitosan/ ZnCl_2 solution; *Journal of Porous Materials*, **25**, 1633-1648 (2018)

(IF 1.858)

Mój udział 85%

(MNISzW 20) Cytowania 1

Określiłam koncepcję pracy. Wykonałam wszystkie syntezy materiałów węglowych z chitozanu oraz węgli z chitozanu modyfikowanych za pomocą ZnCl_2 z udziałem templaty - Ludoxu HS-40. Zaproponowałam modyfikację sposobu usuwania krzemionki z materiału węglowego. Zinterpretowałam wyniki adsorpcji azotu, analizy elementarnej, analizy termicznej, mikroskopii elektronowej SEM i TEM oraz XRD. Napisałam pracę i odpowiedziałam na recenzje.

9. [H9] Andrzej Olejniczak*, Maria Leżańska*, Aleksandra Pacuła, Paweł Nowak, Jerzy Włoch, Jerzy P. Łukaszewicz.

Nitrogen-containing mesoporous carbons with high capacitive properties derived from a gelatin biomolecule; *Carbon* **91**, 200-214 (2015).

(IF 6.196)

Mój udział 50%

(MNISzW 40) Cytowania 20

Wykonałam wszystkie syntezy materiałów węglowych z żelatyny. Zinterpretowałam wyniki analiz: adsorpcji azotu, TGA, XRD, analizy elementarnej. Odpowiedziałam na recenzje.

10. [H10] Maria Lezanska*, Andrzej Olejniczak*, Anna Rokicinska, Piotr Kustrowski, Jerzy Łukaszewicz.

Type A and B gelatin as precursors of silica-templated porous carbon with a specified number of nitrogen – and oxygen-containing functionalities; *Materials Express*, **7**, 123-133, (2017).

(IF 1.597)

Mój udział 65%

(MNISzW 30) Cytowania 1

Określiłam koncepcję pracy. Zaproponowałam użycie trzech rodzajów żelatyny różnego pochodzenia, o odmiennej wartości punktu izoelektrycznego, jako prekursorów w syntezie węgla wobec - Ludoxu AS-40. Wykonałam syntezę kompozytów węgiel-krzemionka oraz węgla. Zoptymalizowałam warunki karbonizacji. Zinterpretowałam wyniki adsorpcyjne, XPS, EA, analizy termicznej, a także wyznaczyłam punkt izoelektryczny dla żelatyny spożywczej. Napisałam pracę i odpowiedziałam na recenzje.

* Autor do korespondencji;

3. **Wprowadzenie**

Najważniejszy z punktu widzenia syntezy węgla aktywnego o silnie rozwiniętej powierzchni i odpowiednich porach, który ma spełniać określone parametry dla pożądanego zastosowania, jest wybór odpowiedniego surowca i metody otrzymywania. Ogromne zainteresowanie tą dziedziną wiedzy znajduje odzwierciedlenie w postaci wielu przeprowadzonych i usystematyzowanych, w postaci ogromnej liczby prac, osiągnięć badawczych, pozwala szukać coraz to nowych rozwiązań.

3.1 Dlaczego właśnie azot? Postacie azotu w strukturze węglowej i właściwości materiału wynikające z ich występowania

Odpowiedzią na pytanie, dlaczego właśnie azotem promuje strukturę węglową jest jego unikalna struktura elektronowa $[\text{He}] 2s^2 2p^3$. Atom azotu posiada wolną parę elektronową, która w zależności od miejsca jego występowania w strukturze związku, może być donorowana, co decyduje o zasadowości związku. Atom azotu charakteryzuje się obecnością jednego elektronu więcej niż atom węgla. Ta cecha i wzajemne rozmieszczenie atomów węgla i azotu w płaszczyźnie pseudografitowej, decydują o rzeczywistym ładunku na atomie azotu w strukturze. Promowanie powierzchni heteroatomami, a w szczególności azotem prowadzi do wzrostu aktywności węgla w procesie redukcji tlenu (Oxygen Reduction Reaction), w szczególności w środowisku zasadowym, wzrostu stabilności węgla [1] oraz zwiększenia jego tolerancji względem paliwa-alkoholu, w przypadku zastosowania jako katoda w alkalicznym ogniwie paliwowym [2,3].

Już sam proces nanoszenia Pt na nośnik węglowy przebiega w taki sposób, na jaki pozwala struktura elektronowa tego nośnika. Wprowadzone atomy azotu mogą wpływać na rozkład ładunku na sąsiadujących atomach węgla. Wprowadzony atom azotu kieruje atom Pt, w taki sposób żeby wiązał się z atomem węgla, co właśnie pomaga uniknąć migracji nanocząstek platyny i tworzenia większych aglomeratów, prowadząc do wzrostu aktywności katalitycznej [4-6].

Zawartość azotu w węglu niestety maleje ze wzrostem temperatury karbonizacji, ale zdolność do jego zatrzymywania w strukturze zależy od rodzaju prekursora. Trudno czynić porównania prekursorów pod tym kątem, ze względu na różne początkowe ilości azotu zarówno w surowcach naturalnych, jak i syntetycznych, np. polimerach. Doniesienia Xiao i wsp. potwierdzają, że około 15-40% wag. azotu początkowego pozostaje w strukturze węglowej, głównie jako azot N-Q nawet po obróbce termicznej w 1400°C [7]. Postać (N-Q) jest reprezentowana przez atomy azotu o formalnym ładunku +1 [8]. Stąd wysokie wartości adsorpcji anionów na powierzchni zawierającej ten rodzaj azotu.

Azot N-Q jest na ogół częścią większych struktur grafenowych i może występować w pozycji centralnej (należący do trzech pierścieni benzenowych) lub w pozycji dolinowej (należący do dwóch pierścieni). Chociaż azot N-Q dolinowy, powinien charakteryzować się wyższą energią, XPS (*Spektroskopia Fotoelektronów w zakresie Promieniowania X*), nie odróżnia tych dwu form od siebie [9]. Za pomocą spektroskopii XPS można badać na powierzchni obecność czterech postaci azotu: azotu pirydynowego (N-6), azotu pirolowego/pirydonowego (N-5), azotu czwartorzędowego/grafitowego (N-Q) oraz azotu (N-X) [8].

Wprowadzone do struktury węglowej atomy azotu są odpowiedzialne za pseudopojemność, w przypadku zastosowania w superkondensatorze. Największe znaczenie przypisać można procesom pseudopojemnościowym zachodzącym w środowisku kwaśnym. W reakcjach, które zapewniają pseudopojemność mogą brać udział heteroatomy, np. tlenu i/lub azotu. Przykładowe grupy zawierające tlen, które przyczyniają się do wzrostu pojemności to, grupy chinonowe [10,11], podczas gdy grupy karboksylowe, fenolowe, estrowe nie biorą udziału w reakcjach pseudopojemnościowych.

Zgodnie z danymi literaturowymi, azot pirydynowy (N-6) oraz pirydonowy i pirolowy (N-5) są odpowiedzialne za pseudopojemność w środowisku kwaśnym [12-15]. Wprowadzenie bogatego w elektrony azotu do warstw grafitowych powoduje wzrost przewodnictwa materiału węglowego [16]. Wysokie przewodnictwo zapewnia wysoką gęstość mocy [17]. Wysokiemu przewodnictwu sprzyja także duża gęstość materiału węglowego. Chociaż z drugiej strony szerokie pory, dające wkład do objętości, pełnią ważną rolę w transporcie. Superkondensator powinien charakteryzować się odpowiednim rozkładem porów, głównie mikroporów o średnicy mniejszej od 1 nm, zarówno dla zastosowania w elektrolicie wodnym jak i organicznym [18].

Wprowadzenie grup funkcyjnych zawierających azot na powierzchnię węgla zwiększa jego specyficzną adsorpcję. Centra zasadowe, (jak pokazały XPS i Spektroskopia Ramana) są głównie związane z zawierającymi azot defektami ulokowanymi na podstawowych płaszczyznach warstw grafenowych [19]. Heteroatomy takie jak azot powodują wzrost polarności powierzchni, którą bada się za pomocą metod: adsorpcji wody i kalorymetrii imersyjnej [20]. Cząsteczki wody reagują z heteroatomami, które stanowią polarne centra na krawędziach grafenowych. Entalpia adsorpcji wody rośnie liniowo z ilością takich centrów. Dzięki wyżej opisanym właściwościom materiały węglowe dotowane azotem cieszą się dużym zainteresowaniem gdyż dają obiecujące rezultaty w zastosowaniach zarówno elektrochemicznych, jako elektrody w ogniwach, bateriach [21] i w superkondensatorach [22], a także w procesach adsorpcji CO₂ [23] i innych zastosowaniach związanych z ochroną środowiska, bazujących na usuwaniu zanieczyszczeń [24].

3.2 Wprowadzenie azotu do struktury węglowej – prekursorzy zawierające azot lub modyfikacja po syntezie, jako punkt odniesienia mojej pracy

Azot do struktury węglowej może być wprowadzany w postaci grup funkcyjnych, przez modyfikację po syntezie, gotowego materiału węglowego za pomocą NH₃ [25], mocznika [26], cyjanowodoru [25], amin, pirydyny, lub w wyniku karbonizacji prekursorów zawierających azot.

Utlenianie za pomocą HNO_3 powoduje wzrost zwilżalności powierzchni próbki, co poprawia magazynowanie energii w materiale węglowym zastosowanym w superkondensatorze, na skutek zmniejszenia oporu wewnętrznego próbki i w pewnym stopniu wzrostu objętości mezoporów [27]. Wytworzone na powierzchni grupy funkcyjne mogą być niestabilne, np. podczas zastosowań elektrochemicznych w kolejnych cyklach ładowanie-rozładowanie. Spadek pojemności elektrycznej może być spowodowany blokowaniem mikroporów przez grupy funkcyjne [28,29] lub zmniejszeniem przewodnictwa próbki spowodowanym utlenianiem [28,30,31].

Aby wyeliminować te niedogodności można użyć prekursora węglowego zawierającego odpowiednią ilość azotu, np. monomeru łatwo ulegającego polimeryzacji. W literaturze opisano otrzymywanie węgli zawierających azot stosując następujące prekursory: polianilinę [32,33-35], polipirol [36,37-40], poliakrylonitryl [41-43], melaminę [44], melaminę i formaldehyd [15], winylopirydynę [45], poliimid [46], ftalocyjaninę [47,48], związki organometaliczne [49], a także ciecze jonowe [50,51].

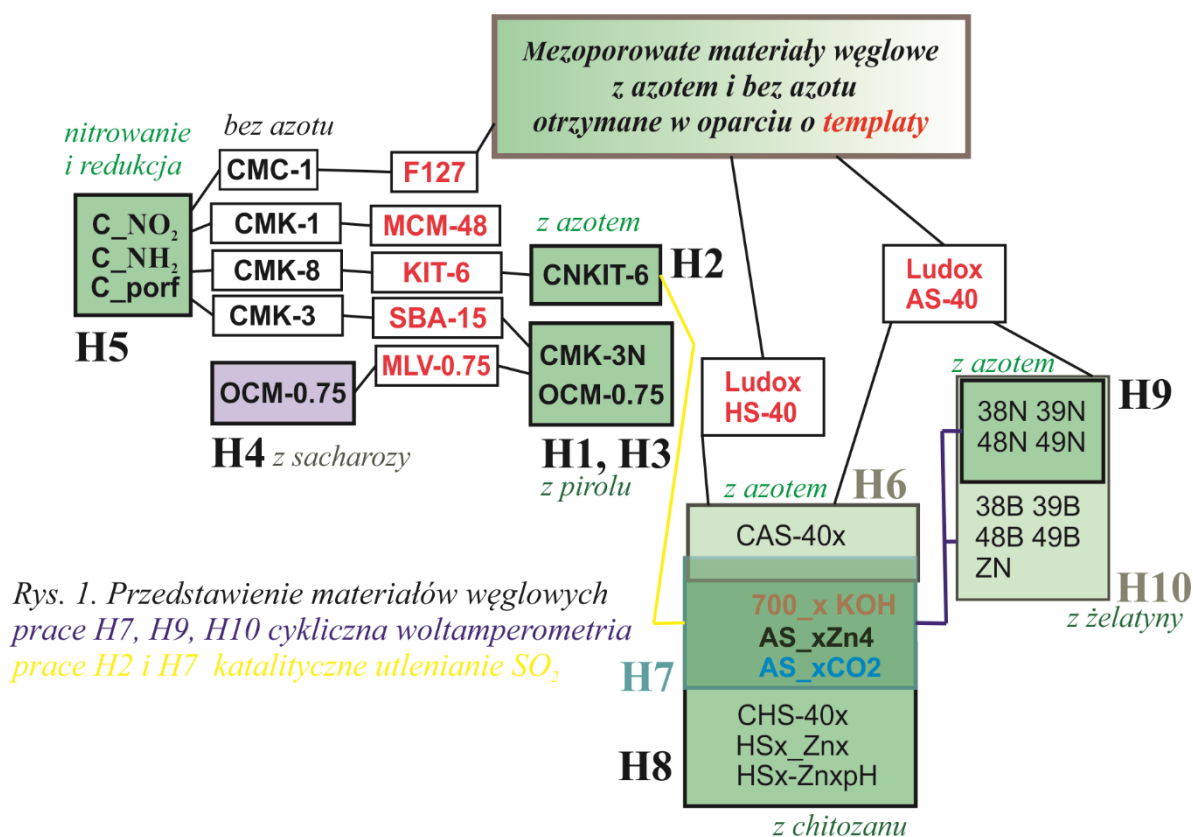
Mikro-mezoporowate węgle z pirolu są przedmiotem prac [H1, H2 i H3], wchodzących w skład niniejszej rozprawy habilitacyjnej **Rys. 1**. Praca [H4] dotyczy nowej struktury MLV i jej - repliki OCM niezawierającej azotu. Struktura MLV posłużyła następnie do wytworzenia repliki z azotem z pirolu.

Jednym z wątków mojej pracy było również zbadanie wytworzonych na powierzchni węgli mezoporowatych w procesie nitrowania grup funkcyjnych. W pracy [H5] ustaliłam także warunki redukcji powierzchniowych grup $-\text{NO}_2$ do grup $-\text{NH}_2$, które to następnie posłużyły do zaszczepienia ligandu TCPP (5,10,15,20-terakis(4-karboksyfenylo)porfiryne).

Wśród prekursorów wysokoazotowanych węgli można również wskazać surowce naturalne, będące amino-węglowodanami, takie jak glukozoamina, chityna, czy chitozan. Trzy spośród moich prac wchodzących w skład rozprawy [H6, H7, H8] poświęciłam materiałom węglowym uzyskanych z chitozanu (**Rys. 1**), uzyskanym po raz pierwszy w obecności templaty w postaci krzemionki koloidalnej.

Kolejna grupa surowców naturalnych, z których można produkować węgle aktywne bogate w azot są białka. Ogólnie biomasę można podzielić na: pochodzenia roślinnego, pochodzącą z alg i pochodzenia zwierzęcego. Obszerne podsumowanie stanu wiedzy na temat węgli z azotem otrzymanych w oparciu o organizmy żyjące w morzach stanowi praca [52]. Z kolei, Antolini pokazał w swojej pracy przeglądowej [2], że zawartość azotu w biomasie wzrasta w kolejności b. roślinna < b. z alg < b. zwierzęca, co oznacza, że ta ostatnia może być najbardziej odpowiednim prekursorem do przygotowywania materiałów węglowych.

Ważnym, często stosowanym prekursorem białkowym pochodzenia zwierzęcego jest żelatyna. Trzy różne rodzaje żelatyn zastosowałam do przygotowania kolejnej grupy materiałów węglowych zawierających azot, syntetyzowanych z użyciem templaty i scharakteryzowałam je w pracach [H9] i [H10]. Stan wiedzy dotyczący zastosowania żelatyny oraz innych surowców białkowych do otrzymywania materiałów węglowych przedstawiłam w artykule przeglądowym [53].



Rys. 1. Przedstawienie materiałów węglowych
prace H7, H9, H10 cykliczna voltamperometria
prace H2 i H7 katalityczne utlenianie SO_2

3.3 Wybrane mezoporowate materiały krzemianowe jako templaty w syntezie replik węglowych – inspiracja do moich badań

Odpowiedzią na potrzeby prowadzenia badań z udziałem cząsteczek o rozmiarach większych niż mikropory, to znaczy wielkości mezoporów (2-50 nm), w adsorpcji, katalizie było bezspornie odkrycie w 1992 roku materiałów mezoporowatych typu MCM-41 o strukturze heksagonalnej i MCM-48 o strukturze kubicznej [54,55]. Można je uważać za jedno z fundamentalnych odkryć XX wieku w dziedzinie chemii materiałów.

Materiał MCM-41 dodatkowo zmodyfikowany heteroatomami glinu, posłużył w mojej pracy doktorskiej, pt. „Charakterystyka materiałów mezoporowatych modyfikowanych w procesie nawęglania”, jako matryca do otrzymywania depozytów węglistych. Drugi z nich MCM-48 stanowił dla mnie nośnik, na którego powierzchni zaszczerpiłam atomy glinu, co zostało opisane w pracy [56], pisanej krótko przed zakończeniem doktoratu.

Są to materiały charakteryzujące się monomodalnym rozkładem porów, których wielkość uzależniona jest między innymi od długości łańcucha zastosowanego templaty. Pierwszą otrzymano replikę węglową z sacharozy w oparciu o kubiczny materiał MCM-48 (Ia3d). Węgiel ten - CMK-1, niebędący wierną repliką MCM-48, charakteryzuje się niższym uporządkowaniem krystalograficznym (I4₁32) jak matryca [57].

Przełomem w syntezie materiałów krzemianowych i węgli mezoporowatych będących ich replikami było odkrycie heksagonalnego materiału krzemianowego SBA-15 [58], który jest najczęściej stosowany jako matryca w syntezie replik. Zastosowanie w syntezie SBA-15 jako templaty polimeru

trójblokowy P123, umożliwia uzyskanie większych średnic porów i grubości ścian niż w przypadku materiałów MCM, co powoduje wyższą odporność termiczną i hydrotermalną tych drugich [59], a także wyznacza wymiary ich potencjalnych replik węglowych. Materiały te posiadają uporządkowane systemy porów o określonych średnicach. Materiał SBA-15 charakteryzuje się cylindrycznie ułożonymi porami, podobnie jak MCM-41, z tą różnicą, że w ścianach materiału występuje wtórny system mikroporów, ewentualnie małych mezoporów, łączący pory głównego systemu. Wypełnienie takiej trójwymiarowej „formy” za pomocą prekursora węglowego, umożliwia wierne odwzorowanie pierwotnej struktury krzemionki i uzyskanie trwałej repliki węglowej – CMK-3, np. z sacharozy [60], lub CMK-5, gdy pręty węglowe posiadają cylindryczne pory wewnątrz [61,62], a rolę prekursora węgla pełnił alkohol furfurylowy. Badania pokazały, że można w pewnym zakresie sterować średnicą poru i grubością ścian materiału SBA-15. Odpowiada za to temperatura syntezy, która również decyduje o tworzeniu systemu porów łączących. Czym niższa temperatura tym tych porów jest mniej i mniejsza średnica głównych mezoporów [63]. Krzemianowy materiał kubiczny KIT-6 [64] o strukturze Ia3d, który zastosowałam w mojej pracy [H2], podobnie jak heksagonalny SBA-15, zawiera system wtórnych porów łączących w ścianach. Zastosowanie materiałów charakteryzujących się obecnością kanałów 3-D jest bardziej korzystne dla transportu masy w porównaniu z materiałami o jednowymiarowym ułożeniu kanałów [59].

Występowanie monomodalnego systemu porów i ścian o podobnej grubości w całej objętości mezoporowatego materiału krzemionkowego, inspiruje do otrzymywania nowych materiałów węglowych-replik, których struktura powinna być odzwierciedleniem struktury matrycy. Wcześniej syntezowano głównie mikroporowate materiały węglowe zawierające azot, w których rozkład porów był przypadkowy i raczej niejednorodny. Zastosowanie twardych szablonów krzemianowych, pozwala rozwiązać ten problem. Otrzymywanie replik węglowych (zawierających azot lub bez azotu) przy użyciu matryc krzemianowych o różnych strukturach przedstawiałam w pracach [H1-H5]. Procesy te charakteryzowały się skomplikowaną preparatyką, na którą składały się: przygotowanie materiału krzemianowego, jego kalcynacja, wprowadzanie prekursora węglowego, karbonizacja i usuwanie krzemionki. W kolejnych pracach [H6-H10] uprościłam preparatykę i zastosowałam zamiast matryc w postaci ciała stałego, kuliste cząstki koloidalnych templatów typu Ludox, które mieszałam z prekursorami węglowymi. Poza tym, w pracach [H6-H10] zastosowałam naturalne prekursory zawierające azot: chitozan i żelatynę. Są to tanie i łatwo dostępne prekursory, w zastosowanych warunkach mieszalne z koloidalnymi templatami.

Liczba prac na temat „mezoporowatych materiałów węglowych uzyskanych z węglowodanów lub protein” znalezionych w bazie *Scopus*, kiedy rozpoczynałam pracę była znikoma – na rok 2005 przypada 7 prac, i liczba ta wzrosła kilkukrotnie w ostatnich latach - na rok 2010 przypadało 18 prac, a na 2018 już 41. Z kolei liczba publikacji dla hasła „węgle mezoporowate i azot” w latach 2005, 2010 i 2018, wynosiła odpowiednio 75, 139 i 418, co potwierdza fakt, że wybrana przez mnie tematyka cieszy się coraz to większym zainteresowaniem.

4. Cel rozprawy habilitacyjnej

Wprowadzanie odpowiedniej ilości heteroatomu - azotu do struktury węglowej to cel, który łączy moje prace habilitacyjne. Materiał węglowy można wzbogacić atomami azotu, stosując różne metody. Wybrałam modyfikację materiału po syntezie: (praca H5) i karbonizację odpowiedniego bogatego w azot prekursora. Zastosowałam prekursor syntetyczny: (pirol) w pracach [H1,H2,H3], oraz prekursory naturalne: chitozan i żelatynę, co opisałam w pracach [H6-H10].

Oprócz odpowiednio wysokiej zawartości azotu w odpowiedniej postaci chemicznej, kluczowym czynnikiem dla zastosowania materiałów węglowych jest odpowiednia porowatość. W pracach wchodzących w skład cyklu habilitacyjnego, wątek wprowadzania azotu do materiału węglowego i charakterystyki struktury porowatej danego materiału przeplatają się z różnym naciskiem na każdy z nich. W pracy [H4] przedstawiłam nowy materiał węglowy, będący repliką krzemionki MLV. Materiał ten nie zawierał azotu, ale nowo wytworzona matryca posłużyła w pracy [H3] do syntezy węgla typu OCM uzyskanego z pirolu, zawierającego azot.

Celem pracy jest wytworzenie w materiałach węglowych odpowiednich mezo-/makroporów transportowych oraz mikroporów, pełniących rolę centrów aktywnych w katalizie, a także zapewniających rozwinięcie powierzchni, potrzebnej do gromadzenia ładunku elektrycznego w warstwie podwójnej. Stąd moje zainteresowanie materiałami o strukturze hierarchicznej. Aby wytworzyć mezopory transportowe zastosowałam krzemianowe templaty twarde o strukturze: SBA-15, KIT-6 oraz otrzymane pierwszy raz tą metodą materiały typu MLV [H1-H5] lub koloidalne templaty typu Ludox [H6-H10] o różnych średnicach cząstek.

W przypadku węgla uzyskanych z pirolu z szablonami twardymi ([H1]-[H3]), celem prac było zbadanie wpływu: rodzaju zastosowanego templaty, grubości ścian templaty oraz ilości utleniacza względem pirolu, na:

- uporządkowanie struktury zawierających azot replik węglowych typu CMK-3, CMK-8 i OCM za pomocą adsorpcji azotu w 77 K;
- zachowanie w strukturze węgla maksymalnej ilości azotu po karbonizacji ((i) i analiza elementarna);
- stopień grafityzacji i polarność powierzchni węgla z azotem CMK-3N i OCM-0.75N, przy pomocy spektroskopii Ramana, XPS, EPR (Elektronowy Rezonans Paramagnetyczny) - i adsorpcji wody;

Kolejnym celem pracy było porównanie aktywności katalitycznej utleniania SO₂ w fazie ciekłej materiałów C_xNKIT-6 [H2] uzyskanych z polipirolu z aktywnością węgla syntezowanych z użyciem templatów typu Ludox przed i po generowaniu mikroporowatości [H7] i określenie wpływu zawartości azotu i postaci w jakiej występuje na powierzchni, na aktywność katalityczną, oraz znalezienie optymalnej średnicy mikro- i mezoporów oraz ich udziału, dla prowadzenia tej reakcji katalitycznej.

Przedmiotem pracy [H5] było zmodyfikowanie powierzchni otrzymanych przeze mnie replik węglowych i materiału otrzymanego z floroglucyny/formaldehydu z szablonem F127, w procesie nitrowania i następnie prowadzonej redukcji w celu:

- porównania odporności struktur replik węglowych (CMK-1, CMK-3, CMK-8, CMK-1) na spadek uporządkowania i na wprowadzenie azotu, pod wpływem działania wyżej wymienionych czynników modyfikujących, metodami: TEM (Transmisyjna Mikroskopia Elektronowa), XRD (Dyfrakcja Promieniowania Rentgenowskiego), adsorpcji azotu, XPS;
- oceny jakościowej i ilościowej wytworzonych na powierzchni grup funkcyjnych, zawierających azot, tlen lub azot i tlen, stosując metody: TPD (Termicznie Programowana Desorpcja), analizę miareczkową Boehma, XPS, analizę elementarną, spektroskopię Ramana i FTIR, analizę termiczną;
- osadzenie liganda TCPP (tetrakarboksyfenyloporfinowego) metodą adsorpcji z roztworu, a także przez grafting za pomocą obecnych na powierzchni grup $-NH_2$ i grup $-COOH$ liganda, z pomocą dicykloheksylokarbodiimidu.

Celem prac [H6-H10] było otrzymanie mikro-mezoporowatych hierarchicznych materiałów węglowych o strukturze trójwymiarowej sferycznych porów, z surowców naturalnych: chitozanu [H6-H8] lub z żelatyny [H9] i [H10], w obecności szablonów w postaci zoli krzemionkowych typu Ludox, o sferycznych cząstkach, o średnicach równych 24 i 14 nm, odpowiednio dla Ludoxu AS-40, (opisane w pracach: [H6],[H7] i [H9],[H10]) oraz Ludoxu HS-40, (opisane w pracach [H7] i [H8]).

W przypadku serii materiałów syntetyzowanych z chitozanu, jako że ilości mikroporów i małych mezoporów, naturalnie towarzyszące głównym mezoporom były niewielkie, zastosowałam modyfikatory, generujące mikropory: $ZnCl_2$ (dodając go do mieszaniny reakcyjnej) [H7, H8], KOH (przez impregnację uzyskanych materiałów węglowych) [H7], CO_2 (przez ogrzewanie materiału w atmosferze go zawierającej) [H7]. Cele szczegółowe prac dotyczących węgla z chitozanu sformułowałam następująco:

- Określenie optymalnej ilości szablonu AS-40 [H6] i HS-40 [H8] względem chitozanu oraz chitozanu/ $ZnCl_2$, dla uzyskania odpowiedniego mikro-mezoporowatego materiału węglowego, charakteryzującego się silnie rozwiniętą powierzchnią właściwą i dużą objętością porów;
- Rozwinięcie mikroporowatości przy jednoczesnym zachowaniu wysokiego uporządkowania struktury mezoporowatej;
- Zbadanie, czy i w jaki sposób, wytworzone mikropory i obecny w strukturze azot wpłynęły na:
a) aktywność katalityczną w procesie utleniania SO_2 , b) pojemność elektryczną materiałów w środowisku 6M KOH [H7];
- Wygenerowanie mikroporowatości z zastosowaniem szablonu $Zn(OH)_2$, utworzonego in situ z $ZnCl_2$ dla materiałów otrzymanych z Ludoxem HS-40;

Do najważniejszych celów badań mezoporowatych materiałów węglowych uzyskanych z żelatyn należą:

- *Przedstawienie nowej syntezy i optymalizację procesu otrzymywania kompozytu krzemianowo-białkowego pod kątem uzyskania maksymalnej objętości porów i uporządkowania struktury oraz sterowania ilością azotu i tlenu w materiałach węglowych, przez zastosowanie różnych: rodzajów żelatyn, pH syntezy kompozytów i temperatury karbonizacji;*
- *Korelacja porowatości z parametrami uzyskanymi w oparciu o badania elektrochemiczne: pojemnością elektryczną i jej zmianami z ilością cykli ładowanie-rozładowanie, gęstościami energii i mocy;*
- *Porównanie pojemności elektrycznych materiałów w dwu środowiskach: 6M KOH i 1M H₂SO₄ oraz określenie pseudopojemności;*

5. *Mezoporowate materiały węglowe z azotem i bez azotu otrzymane przy użyciu szablonów krzemianowych SBA-15, MLV, KIT-6 lub polimeru trójblokowego F127*

5.1 *Mezoporowate materiały węglowe z azotem otrzymane z pirolu w odniesieniu do węgla - replik z sacharozy*

Polipirol jest polimerem przewodzącym, z którego można otrzymywać materiał węglowy o strukturze grafitowej [65]. Pirol w temperaturze pokojowej charakteryzuje się wysoką prężnością par, co umożliwia jego polimeryzację w porach materiału modyfikowanego wobec utleniacza FeCl_3 . Przeprowadzone przeze mnie badania, opisane w pracach [H1,H2] potwierdzają, że ilość wytworzonego PPy jest zależna od ilości FeCl_3 , jeśli w istniejącym wystarczająco dużo wolnej przestrzeni dla tworzenia polimeru. Gdy ten warunek jest spełniony FeCl_3 decyduje ile pirolu może przereagować.

Do wykonania replik węglowych z pirolu zastosowałam matryce o różnych strukturach: syntetyzowany po raz pierwszy przeze mnie materiał MLV-0.75 w pracach [H1 i H3], materiały KIT-6 [H2], o różnej średnicy porów i wielkości komórki elementarnej, oraz SBA-15 w [H1, H2, H3]. Wprowadzenie FeCl_3 w ilości 2g/g krzemionki SBA-15 powoduje, iż ściana matrycy staje się grubsza jak w przypadku modyfikacji ilością 1,25 g/g. Przebieg izoterm adsorpcji materiałów po modyfikacji FeCl_3 potwierdza (Fig. 1 praca [H1]), że większość cylindrycznych porów materiału została prawie całkowicie wypełniona. W oparciu o matrycę o mniejszej objętości porów gdzie, 2g FeCl_3 przypadają na 1g krzemionki uzyskałam węgiel (CMK-3N2.00 charakteryzujący się większą całkowitą objętością porów – 1,76 cm^3/g i powierzchnią BET 2021 m^2/g), w porównaniu z węglem CMK-3N1.25 (o objętości porów 1,40 cm^3/g i powierzchni BET 1635 m^2/g), którego matryca miała większą objętość i średnicę poru. Materiały węglowe typu CMK-3 promowane atomami azotu charakteryzowały się wyższą pojemnością sorpcyjną (adsorpcja azotu), w porównaniu z materiałem CMK-3 otrzymanym z sacharozy, co jest konsekwencją większej grubości ścian materiału SBA-15 po modyfikacjach za pomocą FeCl_3 .

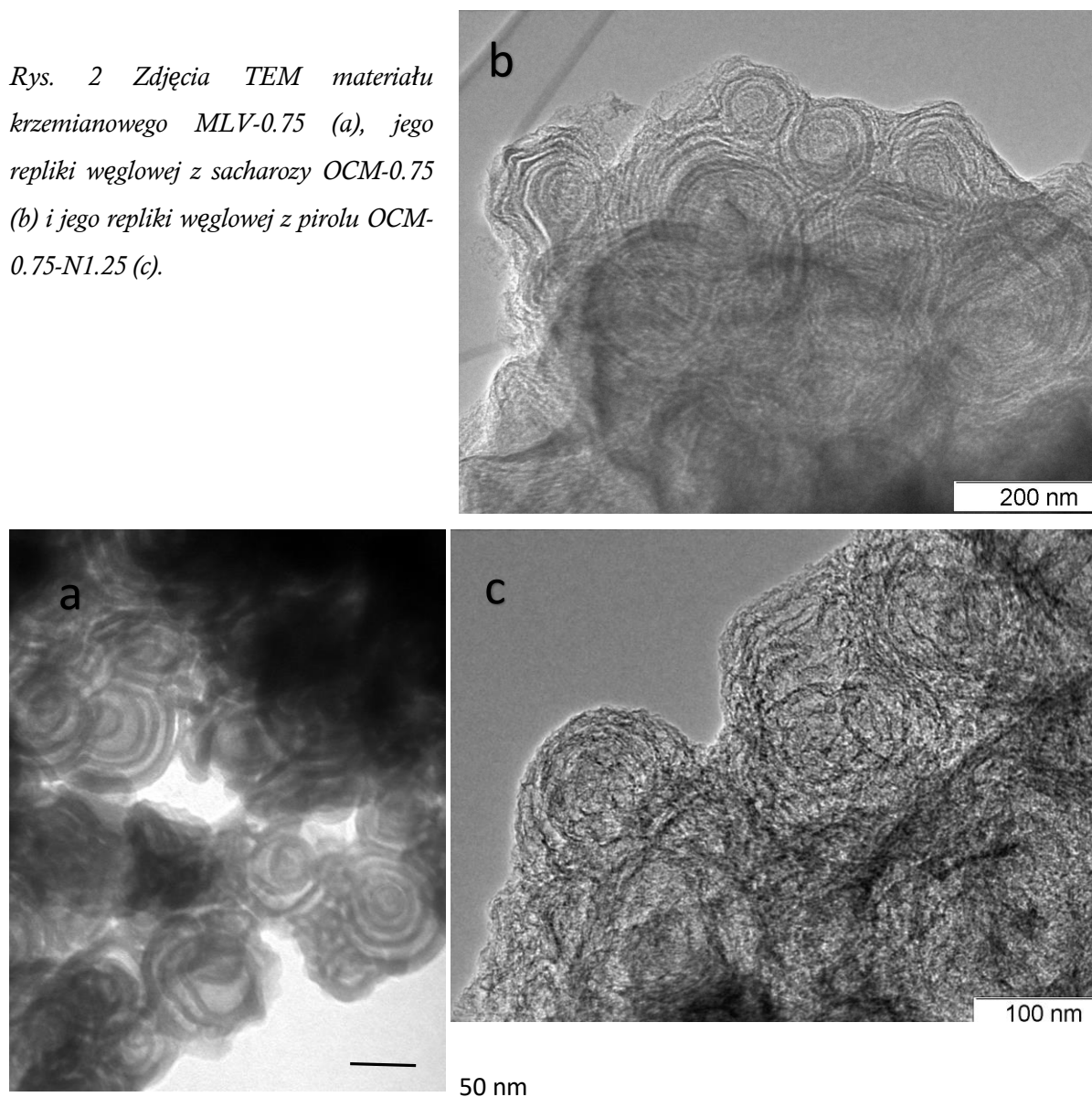
Zanim opracowałam metodę otrzymywania nowych replik węglowych (OCM – Onion-like Carbon Materials), z pirolu [H1], materiału o strukturze cebulopodobnej MLV, przeprowadziłam syntezę replik tego materiału z sacharozy – najczęściej stosowanego prekursora do otrzymywania replik [H4]. Materiały o strukturze przypominającej cebulę znane były wcześniej, ale krzemionki MLV, przedstawioną metodą otrzymałam po raz pierwszy. Praca [H4] przedstawia charakterystykę sorpcyjną otrzymanych krzemionek typu MLV.

Obiekty kształtem przypominające „cebule”, otrzymane z sacharozy, mające rozmiar od 50 do 200 nm składają się z umieszczonych jedna w drugiej sferycznych struktur. Grubość ściany – grubość warstwy cebul to ok. 4,0-4,5 nm. Niemożliwe jest określenie w oparciu o adsorpcję azotu odległości pomiędzy dwoma warstwami cebuli, gdyż trudno ustalić krzywiznę menisku podczas adsorpcji, bo kondensacja zachodzi pomiędzy powierzchniami o przeciwnej krzywiznie.

Zewnętrzna średnica kolejnych warstw cebuli różni się od następnych o ok. 21 nm (Fig. 2, [H4] i Fig. 2).

Biorąc pod uwagę ten fakt, można obliczyć odległość pomiędzy warstwami cebuli – to jest 6,5 nm. To bardzo podobny wymiar do średniej średnicy porów materiału SBA-15, przygotowanego w oparciu o ten sam templat, polimer trójblokowy P123, w podobnej ilości. Występowanie warstw cebuli w odległości 6,5 nm sugeruje obecność pustej przestrzeni o znacznej objętości wewnątrz cebuli. Za pomocą niskotemperaturowej adsorpcji azotu potwierdziłam, że otrzymane krzemionki: MLV-0.4 i MLV-0.75 są porowate, gdyż cząsteczki azotu (Fig. 4 [H4]) mają dostęp do wnętrza ich struktur. Daje to szansę na wprowadzenie do struktury również cząsteczek prekursora materiału węglowego i replikację.

Rys. 2 Zdjęcia TEM materiału krzemianowego MLV-0.75 (a), jego repliki węglowej z sacharozy OCM-0.75 (b) i jego repliki węglowej z pirolu OCM-0.75-N1.25 (c).

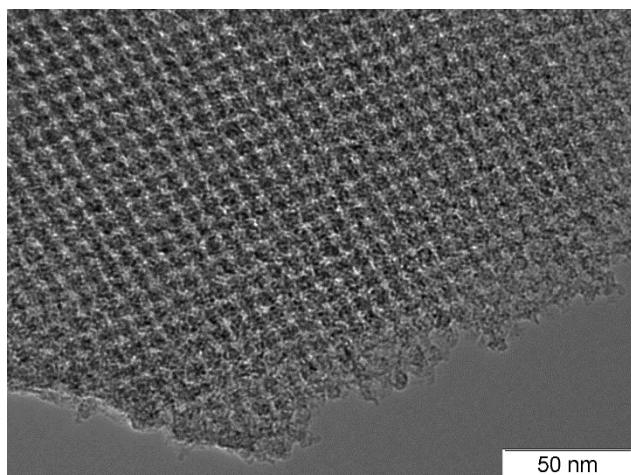


Izotermy adsorpcji N_2 dla materiałów MLV, są typu IV, a pętle histerezy wykazują mieszany charakter. Rozkład porów BJH_{des} (Barret Joyner Halenda w oparciu o krzywą desorpcyjną), materiałów MLV jest bimodalny i sugeruje obecność w ścianach krzemionki mezoporów o bardzo dużych rozmiarach średnio 8-9 nm, a oprócz nich prawdopodobnie porów o średnicy 4,2 nm. Kiedy w materiale są obecne okna wejściowe do porów o średnicy mniejszej niż – 4,0-4,5 nm, a średnica tych porów jest

wystarczająco dużo większa – (większa niż ok. 6 nm), zachodzi zjawisko kawitacji i będą one opróżniane przy ciśnieniu wyższym, niż to odpowiadające desorpcji z porów cylindrycznych o podobnej średnicy - 4,5 nm lub okien połączonych z komorami o niewiele większym rozmiarze [66]. Zatem pik obecny przy 4,2 nm na krzywej rozkładu może sugerować obecność porów wejściowych o mniejszej średnicy (Fig. 7, [H4]).

Stosując różne ilości soli żelaza otrzymałam materiały węglowe o różnej morfologii: w postaci struktur cebulopodonych, struktur przypominających pianę, lub w postaci otoczek. Badania pokazały [H1], że materiał syntetyzowany przy ilości 1,25 g $\text{FeCl}_3/\text{g MLV-0.75}$ jest najbardziej homogeniczną repliką, która składa się ze struktur cebulowych. Kiedy zastosowałam 2g katalizatora/g krzemionki, pirol osadził się głównie na powierzchni zewnętrznej, gdyż nie miał dostępu do zablokowanej solą żelaza przestrzeni porów. Otrzymany materiał węglowy wykazuje strukturę podobną do piany. Dla ilości 0,75 g soli żelaza na g SiO_2 tworzyła się natomiast struktura otoczkowa – (Fig. 2 [H1]). Kiedy ilości wprowadzanego żelaza są zbyt małe, katalizator pozostaje w bardziej zewnętrznych przestrzeniach pomiędzy warstwami cebuli, i wprowadzony później pirol polimeryzuje jedynie w tych miejscach. Wymywanie kwasem fluorowodorowym usuwa zatem kilka wewnętrznych warstw, pozostawiając w środku pusty obszar.

Do przygotowania replik z pirolu w matrycach typu KIT-6 zastosowałam od 0,75 do 2,00 g FeCl_3/g matrycy [H2]. Wybrałam dwie matryce - KIT-6(100) i KIT-6(120), o średnicy porów odpowiednio 8,91 i 9,77 nm. Replika C0.75KIT-6(100), to najbardziej uporządkowany materiał jaki udało się uzyskać (Fig. 6 i 4, praca H2) i niezależnie od wybranego miejsca w obrazie TEM obserwowałam uporządkowaną strukturę CMK-8 (**Rys. 3**). Kiedy matryca o mniejszej średnicy porów została zaimpregnowana FeCl_3 w ilości 2 g na g krzemionki, ilość katalizatora okazała się być zbyt duża, *Rys. 3 Zdjęcie TEM materiału węglowego C0.75NKIT-6(100).*



a pory zostały wypełnione FeCl_3 w takim stopniu, że ilość wprowadzonego pirolu była niewystarczająca aby zapewnić ciągłość ścian materiału węglowego. Dlatego otrzymana próbka węglowa okazała się nieporowata.

Zwiększenie zawartości modyfikatora FeCl_3 w syntezie replik węglowych materiału KIT-6(120), prowadzi do otrzymania materiałów węglowych o większej powierzchni BET i objętości porów. Charakteryzujący się największą zdolnością sorpcyjną i najlepszym uporządkowaniem struktury spośród badanych replik materiału, węgiel C2.00NKIT-6(120), wykazuje powierzchnię BET 1616 m^2/g i objętość mezoporów 1,65 cm^3/g . Rozkłady porów obliczone metodami BJH (Baret-Joyner-Halenda) i metodą Nguyena-Do

(Rys. 4), uzyskane w oparciu o krzywą adsorpcyjną potwierdzają istnienie mezoporów o średnicach ok. 3 i 5 nm.

Stosunek molowy FeCl_3 do pirolu podczas syntezy decyduje o tym jakie formy azotu się tworzą. FeCl_3 jest nie tylko katalizatorem polimeryzacji, ale także przyspiesza grafityzację pirolu; w przypadku struktur MLV-0.75 decyduje też o morfologii otrzymanego materiału. Dla ilości 1,25 g FeCl_3/g krzemianu, przy zastosowaniu matryc typu MLV i SBA-15, otrzymałam wierne repliki struktury. Żeby precyzyjnie sterować średnicą porów i grubością ścian repliki materiału KIT-6, trzeba dopasować jednocześnie parametry matrycy: średnicę porów i grubość ścian, wynikające z ilości zastosowanego modyfikatora FeCl_3 .

Dla ilości '2g FeCl_3/g krzemianu' uzyskałam, w przypadku wszystkich replik, (z wyjątkiem C2NKIT-6(100)) największą objętość porów, co wynika z największej objętości ścian matryc w każdym przypadku. Można więc wnioskować, że część obecnego w porach związku żelaza nie będzie miała dostępu do pirolu, a pełnić będzie rolę jedynie mechanicznego pogrubienia ściany.

Syntetyzowane przy ilości około 1g FeCl_3/g krzemianu, materiały CMK-3N1.25 i OCM-0.75N0.75 oraz OCM-0.75N1.25 [H3] charakteryzowały się największą polarnością, potwierdzoną wynikami adsorpcji wody (do 13 mmol/g) (Fig. 2 [H3]).

Charakterystyczną cechą materiałów typu OCM-0.75 i CMK-3 syntetyzowanych przy ilości 1,25 g $\text{FeCl}_3/1$ g krzemionki jest wysoka zawartość azotu typu N-Q (ok. 31,5%), podczas gdy inne materiały z serii OCM zawierają go od 10 do 19 at.%. Wyniki te sugerują najwyższy stopień grafityzacji dla materiału OCM-0.75N1.25, który potwierdzają minima parametru $I_{D1}/I_{G+D1+D2}$ uzyskanego w oparciu o widmo Ramana oraz szerokość połówkową piku C1s XPS (Fig. 7 [H3]).

Badania EPR (Spektroskopia Elektronowego Rezonansu Paramagnetycznego) potwierdzają, że w przypadku stosowania niewielkich ilości katalizatora FeCl_3 (0,25-0,75 g/g kat.), polimeryzacja pirolu prowadzi do generowania dużej liczby rodników ($2,5-3,0 \cdot 10^{17}$ spinów/g), których ilość jest prawie o rząd wielkości większa jak dla CMK-3N1.25 i CMK-3N2.00. Stąd duża niestabilność cząstek (fragmentów polipirolowych), które ulegają tylko częściowemu porządkowaniu podczas karbonizacji. W przypadku zastosowania większych ilości katalizatora ilość rodników jest stała. W niskiej temperaturze wykazują one zachowanie podobne do Curie z powodu zlokalizowanych spinów przypisywanych niewysyconym wiązaniom węglowym o stężeniu około 10^{18} spinów/g. Silnie rozwinięta powierzchnia węgla aktywnego, w przypadku zastosowania materiału węglowego w elektrochemii, stanowi ryzyko rozkładu elektrolitu, (w szczególności organicznego) w pozycjach niewysyconych wiązań (dangling bonds).

Intensywność sygnału EPR jest odwrotnie proporcjonalna do zawartości azotu typu N-Q centralnego i dolinowego, co wskazuje, że nadmiarowy elektron przyniesiony przez wbudowany w strukturę atom azotu anihiluje rodniki węglowe.

Z badań Ramana wynika, że ten nadmiar nieuporządkowanego grafitu nad idealnym, maleje ze wzrostem zawartości azotu N-Q i koreluje ze stężeniem spinów (EPR) (Fig. 9 [H3]).

Dla serii materiałów węglowych syntetyzowanych z szablonem KIT-6 uzyskałam wyższe udziały procentowe azotu N-Q w N1s XPS, np. dla replik materiału KIT-6(120): C0.75N, C1.25N i C2.00N, wyliczyłam odpowiednio ok. 32, 37 i 39%. Wyniki te sugerują, że w szerokim zakresie stężeń FeCl_3 uzyskałam dobrze zgrafityzowany materiał.

Do czasu opublikowania przeze mnie pracy [H2] na temat węgla CMK-8 z pirolu, ukazało się kilkanaście prac na temat materiałów węglowych z pirolu [40,67-75]. Wśród nich można wyróżnić repliki węglowe z azotem uzyskane w mikro/mezoporowatych matrycach, takich jak materiał SBA-15 [40,73,74], MCM-48 [74], SBA-16 [40], kserożel krzemianowy [73].

Najnowsze doniesienia literaturowe, np. [36-38,76] mogą świadczyć o tym, że nadal obserwuje się zainteresowanie tego typu materiałami węglowymi z pirolu, a przede wszystkim ich zastosowaniem w elektrochemii [36,37] i adsorpcji CO_2 [38,76]. Dla tych zastosowań kluczowa jest porowatość, a w przypadku sorpcji tlenu kwasowego – CO_2 , zasadowość powierzchni, zapewniona przez grupy zawierające azot. Na przykład Li et al. [76] opisał mikroporowaty węgiel uzyskany z pirolu wobec aktywatora KOH, który adsorbował 6,44 mmol/g CO_2 w temp. 0°C , przy ciśnieniu 1 bar, który testowano również jako katalizator konwersji CO_2 . Materiał zawierał aż 12,27 % wag. azotu i charakteryzował się silnie rozwiniętą powierzchnią $1923 \text{ m}^2/\text{g}$.

Materiały CMK-8, które uzyskałam z pirolu zostały poddane testom katalitycznego utleniania tlenu kwasowego - SO_2 w fazie ciekłej. Porównałam ich aktywności katalityczne z aktywnością węgla uzyskanych z chitozanu przy użyciu szablonów krzemianowych Ludox AS i HS, a także tych materiałów, modyfikowanych porogenami: ZnCl_2 , KOH, CO_2 , opisanych w pracy [H7]. Prace dotyczące oddziaływania SO_2 z powierzchnią materiałów posiadających centra zasadowe, np. wygenerowanych przez modyfikację związkami bogatymi w azot, można podzielić na dotyczące: adsorpcji/desorpcji SO_2 [77,78], utleniania w fazie gazowej [77-79] i utleniania w fazie ciekłej [80]. Raymundo-Piñero i wsp. [80] uzyskali w procesie utleniania w fazie ciekłej maksymalnie ok. $90 \mu\text{mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$. Badał węgle z różnych surowców, np. antracytu, żywicy fenolowo-formaldehydowej, utleniane HNO_3 a następnie modyfikowane za pomocą amoniaku, N,N-dimetyloformamidu, mocznika. We wszystkich przypadkach ilości wprowadzonego azotu nie przekraczały 4,6% wag. Proces utleniania SO_2 badano również na mikro-mezoporowatych włóknach węglowych otrzymanych ze smoły antracenowej, niezawierającej azotu, modyfikowanej naftienianem kobaltu [81], ale aktywność katalityczna opisywanego materiału wynosiła jedynie $105 \mu\text{mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$. Otrzymane przeze mnie węgle typu CMK-8 z azotem [H2] i węgiel CMK-3N1.25 [H1] wykazywały dużo wyższe aktywności katalityczne, tj. maksymalnie do $612 \mu\text{mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$. W pracy [H7](więcej w rozdz. 6, str. 27) z kolei, maksymalnie udało się uzyskać $265 \mu\text{mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$. Porównując aktywności tych dwu serii materiałów o różnej porowatości, można zauważyć wpływ zarówno wielkości jak i ilości mikro- i mezoporów, na aktywność katalityczną. W przypadku próbek CMK-8 i przebadanej z nimi próbki CMK-3 zawierającej azot (CMK-3N1.25), (Tab 1.) najwyższe aktywności katalityczne osiągnęły materiały węglowe charakteryzujące się mezoporami o największej średnicy 4,20 i 5,03 nm ($\text{BJH-KJS}_{\text{ads}}$ Barret-Joyner-Halenda with correction

by Kruk-Jaroniec-Sayari). Objętości mikroporów w materiałach w pracy [H2] były dużo mniejsze od tych z pracy [H7] (do 0,51 cm³/g) (Tabela 1).

Tabela 1. Wybrane parametry struktury materiałów CMK-8 i CMK-3 z azotem oraz aktywność katalityczna

	V _t cm ³ /g	V _{mi} ^a cm ³ /g	V _{mes} ^a cm ³ /g	d _p (nm)	r μmol·min ⁻¹ ·g ⁻¹	S _{ext} m ² /g
C0.75NKIT-6(120)	1,06 ^{0.99}	0,08	0,8	2,40	312	132,6
C1.25NKIT-6(120)	1,45 ^{0.859}	0,08	1,2	2,76	119	101,0
C2.00NKIT-6(120)	2,14 ^{0.98}	0,08	1,7	5,03 (2,7<)	612	221,0
CMK-3N1.25	1,60 ^{0.859}	0,10	1,4	4,20 (2,5<)	493	174,0

^aobjętości porów uzyskałam z α_s-plotu

Istotnym parametrem dla transportu w procesie katalitycznym jest powierzchnia zewnętrzna materiału. To za pośrednictwem powierzchni zewnętrznej molekuly przedostają się do systemu mezoporów właściwych, a potem do centrów katalitycznych w mikroporach. W omawianej grupie katalizatorów rozwinięcie powierzchni zewnętrznej idzie w parze ze wzrostem aktywności katalitycznej [Fig. 7b, w pracy H2]. Ponadto dla serii CMK-8 obserwowałam korelację pomiędzy zawartością azotu N-Q i aktywnością katalityczną [Fig. 7a H2].

W pracy [H7] relatywnie największą aktywność spośród szerokoporowatych próbek, (o średnicach mezoporów od ok. 19 do 36 nm) z chitozanu wykazały materiały modyfikowane za pomocą ZnCl₂, które charakteryzowały się zawartością azotu od 4,26 do 5,37% wag. Objętości mikroporów dla tych materiałów wynosiły od 0,30 do 0,47 cm³/g dla najaktywniejszego - AS_1Zn4.

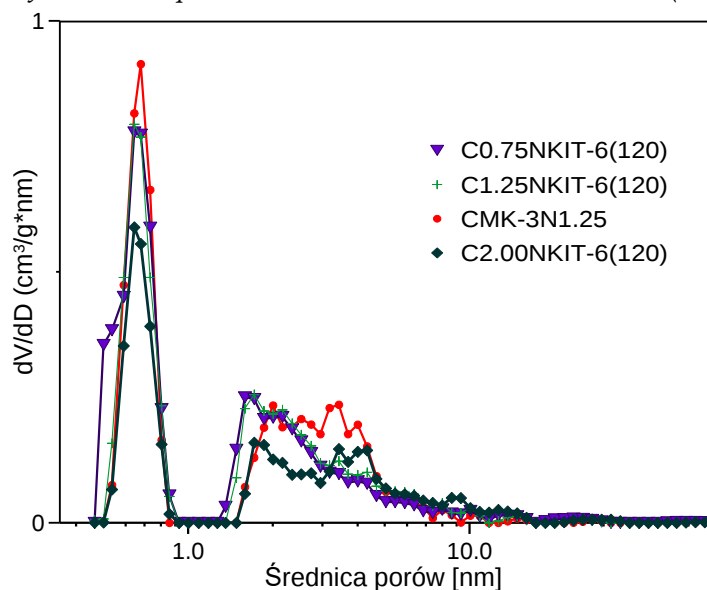
Nie obserwowałam korelacji pomiędzy aktywnością katalityczną a objętością mikroporów, średnią średnicą mezoporów, a także powierzchnią zewnętrzną dla szerokoporowatych materiałów węglowych z chitozanu. Na przykład materiał modyfikowany za pomocą KOH (700_1) wykazywał większą objętość mikroporów – 0,51 cm³/g, a charakteryzował się niższą aktywnością katalityczną od kilku materiałów węglowych modyfikowanych za pomocą ZnCl₂. Okazuje się, że każdy z modyfikatorów pozwala na generowanie charakterystycznej mikroporowatości, a metoda α_s-plotu pokazuje jedynie sumaryczną objętość mikro- i mezoporów. Dopiero przedstawienie rozkładów mikro- i mezoporów pokazuje jakie są średnice porów obecnych w materiale. Rozkłady porów ((Fig. 5) z pracy [H7]) pozwoliły wnioskować, że mikropory o średnicach w zakresie 0,7-0,9 nm pełnią rolę centrów katalitycznych w procesie utleniania SO₂ w fazie ciekłej. A te o średnicy – 0,6 nm są już zbyt małe. Rozkłady porów dla materiałów z Tabeli 1 pokazałam na **Rys. 4**.

Raymundo-Piñero et al. [77] potwierdził, że utlenianie SO₂ zachodzi w wąskich porach o średnicy < 0,7 nm. W procesie katalitycznym kolejne grupy anionów HSO₃⁻ ulegają przemianie na tych samych dostępnych centrach aktywnych w mikroporach. Centra muszą więc być w odpowiednim czasie pozbawiane produktu.

Materiały CxNKIT-6 były także testowane pod kątem zastosowania w superkondensatorach. Wyniki opublikowałam w formie posteru: Konferencja ISSIS 2009, Kraków, M. Leżańska, S. Biniak,

K. Erdmann, „Preliminary electrochemical studies of nitrogen-containing CMK-8 carbon replicas. Metodyka pomiaru została opisana w pracy [83].

Rys.4 Rozkład porów materiałów CMK-8 i CMK-3 z azotem (metoda Nguyen & Do, ASA algorytm) [82].



Najwyższą pojemność elektryczną – 168 F/g, w środowisku 0,1M HNO₃ osiągnął materiał węglowy C0.75NKIT-6(120).

Udało mi się otrzymać repliki węglowe z pirolu typu CMK-3, CMK-8 i OCM-0.75 zawierające maksymalnie odpowiednio 5,0, 6,5 i 7,3% wag. azotu. Nieznacznie mniejsza ilość azotu w przypadku materiału CMK-3 może wynikać z niecałkowitego wymycia krzemionki z kompozytu węgiel/krzemionka.

Moje prace [H1-H3] podobnie jak [35] dowodzą ważnej roli templatu krzemianowego w zatrzymywaniu azotu w strukturze materiału węglowego. Karbonizacja polipirolu prowadzi do otrzymania materiału zawierającego jedynie 2,79 % at. azotu, natomiast po karbonizacji polipirolu w strukturze SBA-15 udało się pozostawić nawet do 5,01 % at. azotu w strukturze.

5.2 Generowanie powierzchniowych grup funkcyjnych zawierających azot, tlen, lub azot i tlen w procesie nitrowania i redukcji mezoporowatych uporządkowanych materiałów węglowych otrzymanych z sacharozy lub floroglucyny

5.2.1 Wstęp

Modyfikowanie powierzchni węgla grupami funkcyjnymi odbywa się najczęściej przez utlenianie jej kwasem azotowym w temperaturach od 298 do 373 K [7,84-96], optymalnie ok. 353 K, i dotyczy zarówno uporządkowanych materiałów mezoporowatych, będących replikami [91-95], jak i tych syntetyzowanych bezpośrednio [96]. W procesie utleniania węgla za pomocą HNO₃ można uzyskać zarówno grupy kwasowe: karboksylowe, laktonowe, bezwodnikowe, ketonowe, hydroksylowe, jak i grupy nitrowe. Generowanie grup nitrowych odbywać się może w wyniku nitrowania powierzchni, któremu towarzyszy tworzenie kwasowych grup funkcyjnych. Na temat nitrowania materiałów węglowych opublikowano niewiele prac [28,97,98]. Brak doniesień literaturowych dotyczących nitrowania uporządkowanych mezoporowatych materiałów węglowych. Dlatego też będę odnosić się do literatury na temat węgla mezoporowatych utlenionych kwasem azotowym.

Charakterystyczną cechą utleniania powierzchni węglowej za pomocą kwasu azotowego, jest tworzenie się na powierzchni głównie grup karboksylowych, których ilości są największe w porównaniu do tych otrzymanych przy zastosowaniu innych popularnie stosowanych utleniaczy, takich jak np. H_2O_2 , NaClO , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ [87].

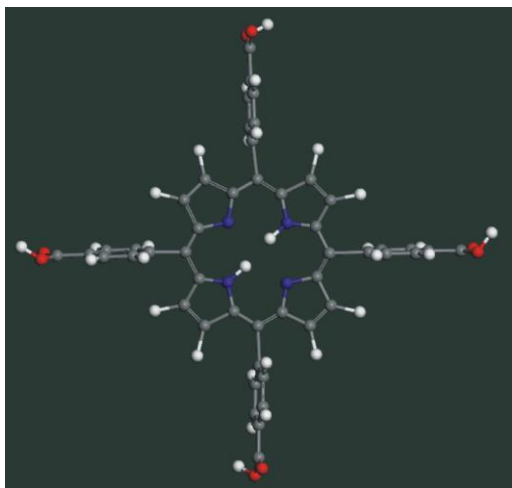
Możliwości zastosowań materiałów węglowych modyfikowanych grupami funkcyjnymi zwiększa fakt, że przy udziale tych grup można zaszczerpić pożądane cząsteczki na powierzchni ścian. W pracy [92] grupy $-\text{COOH}$ na powierzchni materiałów CMK-1 i CMK-5, otrzymane w procesie nitrowania stężonym HNO_3 , przekształcono w grupy $-\text{COCl}$, co pozwoliło na przyłączenie przy pomocy wiązania estrowego zasady Schiffa z manganem. W innym, opisanym przez tych samych autorów eksperymencie [92], cząsteczki tetraetylenopentaminy z grupami $-\text{COOH}$ na powierzchni CMK-1 utworzyły wiązania amidowe.

Do badań nad aminowaniem uporządkowanych materiałów węglowych skłonił mnie zamiar zaszczerpienia do szerokoporowatych struktur ligandu porfirynowego TCCP (**Rys. 5**). Wybrałam ligand, którego grupy $-\text{COOH}$ posłużą do połączenia go z powierzchnią. Stąd pożądana obecność grup aminowych na powierzchni. Odpowiednio przeprowadzona redukcja grup nitrowych [98] powinna zapewnić odpowiednie stężenie grup $-\text{NH}_2$ na powierzchni. Do wykonania modyfikacji nitrowania mezoporowatych materiałów węglowych, i jej ilościowego opisu metodami Boehma i TPD, zmotywowała mnie konieczność znajomości powierzchni, do której miałam wprowadzić ligand, a także zupełny brak doniesień literaturowych na ten temat.

5.2.2 Modyfikacje mezoporowatych materiałów węglowych w procesach nitrowania i redukcji

Otrzymany przeze mnie materiał CMK-3 dobrze odwzorowuje uporządkowanie struktury matrycy SBA-15. Struktura węgla nie uległa kurczeniu względem matrycy podczas replikacji. Po nitrowaniu i redukcji za pomocą $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ w obecności amoniaku komórka elementarna repliki CMK-3 zmalała z 10,70 nm do 8,65 nm. Wyniki XRD potwierdzają, towarzyszące temu obniżenie uporządkowania struktury (Fig. 1 [H5]). Wytworzenie wiernej repliki materiału KIT-6 możliwe jest wtedy, gdy oba systemy porowate krzemionki są połączone dodatkowym systemem porów. Rentgenogram węgla CMK-8 otrzymanego w oparciu o tę krzemionkę o niskim uporządkowaniu struktury, przypomina XRD materiału CMK-1, którego matryca nie zawiera porów łączących pomiędzy dwoma chiralnymi systemami porów. Przypuszczam, że materiał CMK-8 wykazuje częściowo uporządkowanie $\text{Ia}3d$ i I_1432 .

Badania rentgenograficzne materiałów CMK-1 i CMK-8 sugerują, że po utlenianiu i redukcji, następuje częściowy upadek struktury, oraz że struktura I_1432 jest bardziej odporna na działanie czynników nitrujących i redukujących. W przypadku materiału CMK-1 powierzchnia BET zmniejszyła się z 1144 m^2/g do 727 i 616 m^2/g , a objętość porów z 0,50 cm^3/g do 0,36 i 0,30 cm^3/g , odpowiednio po nitrowaniu i redukcji.



N
C
H
O

Rys. 5 Struktura TCPP - ligand porfirynewy
5,10,15,20-terakis(4-karboksyfenylo)porfirynewy

Jednocześnie należy podkreślić, że na powierzchni węgla CMK-1 tworzy się po modyfikacjach najwięcej kwasowych grup funkcyjnych, a CMK-1-NH₂ zawiera najwięcej azotu (2,03% wag.), a CMK-1-NO₂ najwięcej azotu spośród prób nitrowanych (1,74% wag.). Nieznacznie mniejsze ilości udało się uzyskać dla CMK-3-NH₂ dla CMK-3-NO₂.

Powierzchnia BET materiału CMK-3 – 1137 m²/g, nieznacznie zmniejszyła się po nitrowaniu, a po redukcji osiągnęła pierwotną wartość. Objętość porów zmniejszyła się z 1 cm³/g dla CMK-3 do 0,7 i 0,5 cm³/g po kolejnych modyfikacjach. Towarzyszyło temu znaczne rozwinięcie powierzchni zewnętrznej S_{ext} z 26 do 117 m²/g.

Wyniki uzyskane w tej pracy potwierdzają, że grubość ścian materiału decyduje w dużym stopniu o odporności na nitrowanie i redukcję. Większe średnice porów w szeregu materiałów CMK-1, CMK-3 i CMK-8 i co za tym idzie grubości ścian, decydują o większej odporności CMK-8 na działanie kwasu azotowego i generowanie grup funkcyjnych na jego powierzchni. W pracy [95] porównano odporność materiałów węglowych CMK-3 i CMK-5 z alkoholu furfurylowego na utlenianie kwasem azotowym (V), do stężenia 4M i stwierdzono, że węgiel CMK-3 jest bardziej odporny, ze względu na templatowanie objętościowe i obecność grubszych ścian w strukturze. Inne czynniki decydujące o efektywności utleniania i ewentualnym obniżeniu uporządkowaniu struktury materiału to stężenie kwasu i rodzaj prekursora węglowego. Badane w pracy [95] węgle CMK-3 z alkoholu polifurfurylowego i w innej [94] – z żywicy furanowej traktowane stężonym kwasem azotowym (V), wykazywały po utlenianiu jedynie niewielkie obniżenie powierzchni BET, objętości porów, a średni rozmiar porów i uporządkowanie struktury nie uległy zmianom.

Z kolei materiał CMK-1, który otrzymałam nie wykazywał uporządkowania w zakresie niskokątowym, ale jego struktura pozostała zachowana po nitrowaniu i redukcji, na co wskazują prawie identyczne izotermy adsorpcji N₂ przed i po procesie (Fig. 3 [H5]).

W pracy [99] Xia i wsp. poddawali utlenianiu za pomocą 2M HNO₃, mezoporowaty węgiel z podobnych prekursorów - rezorcyny i formaldehydu. Utlenianie nie powodowało zmniejszenia powierzchni i objętości porów, chociaż badania XRD wykazały częściowy upadek struktury. Materiał, który po utlenianiu zawierał 16% tlenu, wykazywał wysoką pojemność elektryczną – 295 F/g w 6M KOH.

Natomiast Wang i wsp. [91] potwierdzili, że modyfikacja otrzymanego z sacharozy CMK-3, stężonym kwasem azotowym w temperaturze 343 K, powoduje upadek struktury, który skutkuje

obniżeniem objętości mezoporów o połowę. Towarzyszy temu wzrost pojemności elektrycznej w 6M KOH z 103 F/g do 164 F/g i gęstości mocy z 2,02 kW/kg do 3,13 kW/kg. Można to tłumaczyć zwiększeniem zwilżalności powierzchni po utlenianiu, która ułatwia transport jonów.

Wzrost hydrofilowości powierzchni, który powinien nastąpić po wprowadzeniu grup funkcyjnych, w wyniku nitrowania i redukcji, można ocenić za pomocą adsorpcji wody i etanolu. Wiadomo, że wzrost adsorpcji w zakresie ciśnień 0-0.4 p/p_s sugeruje oddziaływania specyficzne sorbatu z powierzchnią. Oczywiście na proces sorpcji ma również wpływ średnia średnica porów. Na przykład badania sorpcyjne pokazały, że cząsteczka etanolu o średnicy 0,446 nm, w przeciwieństwie do cząsteczki wody 0,265 nm, nie ma możliwości penetrowania zniszczonej w wyniku nitrowania i redukcji struktury CMK-8-NH₂. Do dalszej modyfikacji, za pomocą porfiryry wybrałam zatem materiał CMK-3-NH₂, (który jest lepiej zwilżalny od wyjściowego CMK-3), gdyż nitrowanie i redukcja pozwoliły wygenerować odpowiednią ilość grup funkcyjnych zawierających azot i tlenowych grup kwasowych na powierzchni, z zachowaniem uporządkowania struktury porów (Fig. S4).

Na podstawie badań XPS, w oparciu o wzrost zawartości azotu i tlenu i jednocześnie spadek zawartości węgla, można wnioskować o ilości grup funkcyjnych wygenerowanych na powierzchni węgla. Najwięcej grup udało mi się uzyskać na powierzchni materiału CMK-1, zarówno po nitrowaniu, jak i po redukcji.

Rezultaty analizy XPS są zgodne z wynikami analizy Boehma, która pozwoliła określić stężenie grup karboksylowych o pK_a < 6,37, sumę grup karboksylowych i laktonowych o pK_a < 10,25 oraz sumę grup karboksylowych, laktonowych i fenolowych o pK_a < 15,74, za pomocą miareczkowań zakładając, że: NaHCO₃, zobojętnia grupy karboksylowe, Na₂CO₃ karboksylowe i laktonowe, oraz NaOH, która neutralizuje grupy karboksylowe, laktonowe i fenolowe. Po nitrowaniu, a także po redukcji, dla węgla z sacharozy obserwowałam podobne udziały poszczególnych rodzajów tlenowych grup funkcyjnych w sumarycznej ilości grup kwasowych. Maksymalnie udało się wprowadzić 2,93 mmol/g grup kwasowych. Dla porównania Jun i współpracownicy [92] uzyskali 1 mmol/g grup kwasowych na powierzchni węgla CMK-1, ale wyniku utleniania za pomocą stężonego HNO₃ w temperaturze 80°C. Brak doniesień literaturowych na temat badania stężenia grup kwasowych na powierzchni w pracach, w których badano nitrowanie węgla. Grupy funkcyjne na powierzchni węgla pod wpływem wysokiej temperatury ulegają dekompozycji. Dekonwolucja krzywych TPD odpowiadających CO₂ i CO, wydzielających się podczas rozkładu powierzchniowych grup funkcyjnych, umożliwia oszacowanie zakresu temperatur rozkładu tych grup.

Zgodnie z przewidywaniami po redukcji maleje zawartość tlenu, a rośnie zawartość wodoru w materiałach. Natomiast niespodziewany wzrost zawartości azotu po redukcji można tłumaczyć tworzeniem ugrupowań –COONH₄, (podczas reakcji w roztworze amoniaku), oraz wtórnemu tworzeniu grup –C(ONO₂).

W widmach XPS N 1s można wyodrębnić piki od wcześniej wspomnianych rodzajów azotu: pirydynowego, pirolowego, grafitowego i obecnego w powierzchniowych tlenkach azotu. Utworzenie

na powierzchni węgla grup nitrowych potwierdza pik przy 406,1 eV, a grup aminowych, po redukcji pik przy 399,6 eV [98] i (Fig. 5cd [H5]). Widma XPS N 1s potwierdzają znaczny wzrost stężenia grup aminowych po redukcji względem grup nitrowych i azotu N-Q, o energii wiązania ok. 401,2 eV. Na podstawie badań XPS można by zasugerować, że nie wszystkie grupy -NO_2 na powierzchni ulegają redukcji, chociaż badania TPD sugerują ich całkowitą transformację w grupy -NH_2 . Za pomocą TPD śledziłam rozkład powierzchniowych grup -NO_2 , który potwierdza obecność pików na liniach pierwotnego i wtórnego produktu rozkładu -NO_2 , odpowiednio $m/z = 46$ (NO_2) i $m/z = 30$. Przebieg obu linii, potwierdził obecność produktów w widmie węgla CMK-3- NO_2 i ich brak w przypadku materiału po redukcji.

Metody XPS i TPD zastosowałam również do charakterystyki materiałów węglowych modyfikowanych TCPP. Widmo N 1s XPS materiału po zaszczerpieniu TCPP potwierdza obecność azotu iminowego (398,7 eV), w przeciwieństwie do widma po adsorpcji TCPP na powierzchni węgla (Fig. 6d został przypadkowo zamieniony z 6c). Ligand TCPP przyczepiony za pomocą grup karboksyfenylowych w procesie graftingu zawiera azot iminowy w pozycjach bardziej izolowanych od powierzchni.

Rozkład wolnego ligandu TCPP zachodzi w temperaturze 727 K (TPD, $m/z = 44$) a ligandu przytwierdzonego do powierzchni węglowej, w nieco niższej temperaturze. Lotne produkty rozkładu TCPP reagują z powierzchnią, a wytworzone wtórnie grupy ulegają dekompozycji w temperaturze ok. 900 K.

Po graftingu liganda TCPP zawartość azotu wzrosła z 1,52 do 2,18% wag.

5.3 Osiągnięcia i wnioski dotyczące mezoporowatych materiałów węglowych z azotem i bez azotu otrzymanych przy użyciu szablonów krzemianowych SBA-15, MLV, KIT-6 lub polimeru trójblokowego F127 ([H1-H5] oraz w temacie utleniania SO_2 [H7])

Do najważniejszych osiągnięć pracy dotyczących materiałów węglowych oraz wzbogacanych azotem, otrzymanych przy udziale uporządkowanych templatów twardych lub F127, należą:

- Synteza i charakterystyka fizykochemiczna nowego materiału krzemianowego typu MLV o strukturze przypominającej cebulę. Określenie mechanizmu adsorpcji azotu w porach materiału MLV-0.75 [H4], a w oparciu o to zaproponowanie mechanizmu replikacji trójwymiarowej matrycy MLV-0.75 za pomocą sacharozy [H4] i polipirołu [H1] i zoptymalizowanie warunków otrzymywania replik węglowych;
- Zoptymalizowanie warunków otrzymywania replik materiałów KIT-6(100) i KIT-6(120); [H2]
- Sterowanie grubością ścian matryc poprzez impregnację odpowiednią ilością FeCl_3 , co prowadzi, po usunięciu ścian do uzyskania replik (CMK-3 i CMK-8) o większej objętości porów jak odpowiednie matryce [H1 i H2];
- Uzyskanie materiałów węglowych z polipirołu, które są dużo bardziej aktywne w procesach utleniania SO_2 w porównaniu z materiałami uzyskanymi: a) przeze mnie z chitozanu przy użyciu

templatów typu Ludox [H7] oraz b) w literaturze przez modyfikację utlenionych materiałów węglowych związkami zawierającymi azot, [80];

- Po raz pierwszy, nitrowanie i redukcja znanych replik węglowych: CMK-1, CMK-3 i CMK-8 oraz węgla CMC-1, które z udziałem wytworzonych na ich powierzchni grup funkcyjnych można dalej modyfikować, (przedstawiona praca [H5] jest (z tego co mi wiadomo) jedyną, która przedstawia nitrowanie i redukcję powierzchni węgla mezoporowatych).

Kluczowe osiągnięcia stanowiące jednocześnie najważniejsze **wnioski wynikające z mojej pracy**, są następujące:

- Wykazałam, że **dla procesu utleniania SO_2 w fazie ciekłej [H2 i H7] objętość mikroporów nie musi być duża, ale pory te muszą być dostępne przez odpowiedni system mezoporów, najlepiej o średnicy ok. 5 nm oraz silnie rozwiniętą powierzchnię zewnętrzną, (dotyczy to materiałów kubicznych CMK-8 z azotem i heksagonalnych CMK-3N1.25);**

- **Na podstawie badań materiałów węglowych z chitozanu w procesie utleniania SO_2 określiłam, że na uzyskanie wysokiej aktywności katalitycznej ma wpływ obecność mikroporów o średnicach 0,7-0,9 nm. Mikropory o średnicy 0,6 nm są zbyt małe aby mogły zaadsorbować się w nich jony HSO_3^- . Jednocześnie wzrost średnicy głównych mezoporów z ok. 5 nm, do ok. 15-25 nm nie sprzyja poprawie aktywności katalitycznej. W przypadku węgla o dużych sferycznych mezoporach rozwinięcie zewnętrznej powierzchni nie ma wyraźnego wpływu na aktywność katalityczną;**

- Zbadałam w jaki sposób struktura i skład matrycy wpływają na właściwości fizykochemiczne otrzymanej repliki;

- **Stosunek masowy $FeCl_3$ do krzemionki (SBA-15, MLV-0.75) podczas syntezy dla uzyskania najlepiej uporządkowanych replik o najwyższym stopniu grafityzacji, powinien być równy 1,25 biorąc pod uwagę fakt wypełniania, tzw. porów łączących; W przypadku replikacji KIT-6 oprócz ilości $FeCl_3$ względem krzemionki dużą rolę odgrywa również średnica porów i wielkość komórki elementarnej matrycy;**

- **Rodzaj matrycy (SBA-15, MLV-0.75, KIT-6) zasadniczo nie wpływa na ilość azotu, który udało się wbudować, ale wraz z ilością $FeCl_3$ przypadającą na g krzemionki, decyduje o postaci azotu w strukturze, np. zawartości azotu N-Q, czyli pośrednio o stopniu grafityzacji; [H1, H2, H3, H4]**

- Znalazłam **korelację pomiędzy stopniem grafityzacji próbek wyrażonym jako $I_{D1}/I_{G+D1+D2}$ (wyznaczonym w oparciu o spektroskopię Ramana), z uzyskaną w oparciu o widmo XPS szerokością w połowie wysokości pików C 1s [H3];**

Ponadto w oparciu o badania mikroskopowe i spektroskopowe zaproponowałam model struktury węgla CMK-3 z azotem, otrzymanego z pirolu, którą stanowią obiekty przypominające pręty, składające się z wielu warstw grafitowych ([H3], schemat 2). Duża zawartość 'krawędzi' względem warstw, sugeruje niejednorodność prętów. Wnętrze prętów stanowi węgiel amorficzny, którego powierzchnia pokryta została strukturami płytkowymi, zawierającymi liczne krawędzie;

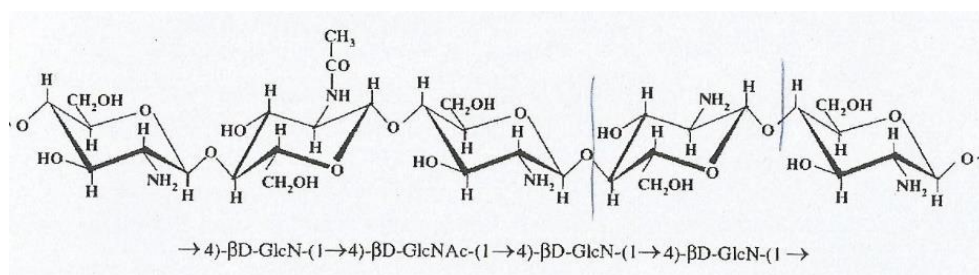
Do najważniejszych wniosków dotyczących materiałów nitrowanych i po redukcji [H5] należą:

- *Węgiel CMK-8 może przyjąć niższą symetrię od Ia3d (I_{1432}), podobnie jak CMK-1, kiedy podczas replikacji matrycy KIT-6 nie tworzą się wsporniki łączące dwa systemy ścian repliki węglowej;*
- *Na upadek struktury po nitrowaniu i redukcji bardziej narażony jest materiał CMK-1, niż CMK-8, gdyż posiada mniejszą komórkę elementarną niż materiał CMK-8, i prawdopodobnie również cieńsze ściany; odporność materiałów węglowych na upadek struktury maleje w szeregu: CMK-1 > CMK-3 » CMK-1 ~ CMK-8. Oznacza to, większą odporność materiałów węglowych z polimeru jak węgla z sacharozy, która wynika z braku na powierzchni węgla z polimeru grup alifatycznych, najbardziej podatnych na utlenianie, oraz wyższą odporność materiałów heksagonalnych niż kubicznych w procesie nitrowania i redukcji;*
- *Ze względu na fakt, że materiał CMK-1 jest bardziej podatny na działanie utleniacza, tworzy się więcej grup na jego powierzchni po nitrowaniu i więcej też pozostaje po redukcji; Ilość kwasowych grup utworzonych na powierzchni po nitrowaniu, a także po redukcji, maleje w następującej kolejności: CMK-1 > CMK-3 » CMK-8 > CMK-1;*

6. Mezoporowate materiały węglowe uzyskane z surowców naturalnych wobec krzemianowych szkieletów typu Ludox

6.1 Mezoporowate materiały węglowe uzyskane z chitozanu

Chitozan jest jednym z najbardziej znanych i rozpowszechnionych polimerów naturalnych, wykorzystywanych do adsorpcji kationów metali ciężkich [100-104], do tworzenia kompozytów, np. z krzemionką lub dekstranem do transportu leków [105-107], a także jako cenny surowiec do produkcji materiałów węglowych [108-131]. Obecność grupy $-NH_2$ przyłączonej do pierścienia cząsteczki glukozy oraz grup $-OH$, umożliwia wiązanie kationów metali przez łańcuchy polimerowe. Obecne w materiale kationy metali, mogą być katalizatorami procesu karbonizacji, a także przyczyniają się do usuwania atomów azotu ze struktury węgla aktywnego.



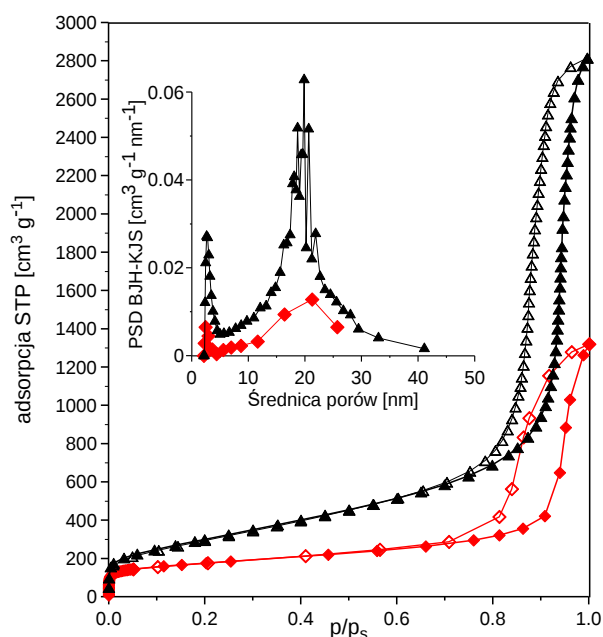
Rys. 6 Łańcuch chitozanu.

Do syntezy materiałów mezoporowatych wybrałam początkowo szkielet o dużej średnicy cząstek (24 nm) [H6], ze względu na łatwość wymywania z kompozytu, żeby ostatecznie zastąpić go szkieletem o mniejszej średnicy cząstek (14 nm) [H8], gdyż w materiałach o bardzo dużych porach transport masy może być zbyt szybki. W pracy [H6] przedstawiłam otrzymywanie mezoporowatych materiałów węglowych o średnicach sferycznych porów ok. 19,5 - 21,6 nm i porów stanowiących przestrzeń pomiędzy sferami (ok. 5 nm). Średnica sfer jest więc nieco mniejsza, niż średnica kulistej cząstki szkieletu Ludoxu AS-40. Na Rys. 7 przedstawiłam przykładowe izotermy adsorpcji i rozkłady porów dla dwóch materiałów: CAS40_1.00 i CAS40_1.75. (Oznaczenie materiałów jak w pracy [H6] i [H7], a tych syntezowanych przy stosunku krzemionki do chitozanu 1,38: CHS40_1.38 i HS1.38_Zn5.25pH5.8). Otrzymane izotermy IV typu zgodnie z klasyfikacją IUPAC (Rys. 7), charakteryzujące się pętlą histerezy typu H1, potwierdzają obecność mezoporów o jednorodnym rozkładzie średnic w badanych materiałach. Dowodem na to są również zdjęcia mikroskopowe HR-TEM (Fig. 1, [H6]). Udało się uzyskać maksimum objętości porów ($4,31 \text{ cm}^3/\text{g}$) dla stosunku masowego krzemionki do chitozanu 1,75, chociaż materiał ten charakteryzuje się bardzo cienkimi ścianami (0,61 nm), co może ograniczać jego zastosowanie, ze względu na to, iż jest bardzo delikatny.

Materiał uzyskany przy stosunku masowym krzemionki do chitozanu równym 1, wykazuje grubość ściany 1,19 nm, która maleje do 0,61, a następnie rośnie do ok. 0,78 nm, dla stosunku masowego równego odpowiednio 1,75 i 2,50. Ze względu na nieregularność budowy materiałów uzyskanych przy stosunku masowym 3,10 i 3,75, obliczenie grubości ścian dla tych dwu ostatnich, może być obarczone dużym błędem.

Kiedy stężenie szkieletu staje się zbyt wysokie, surowiec nie jest w stanie równomiernie otoczyć wszystkich ‘kul’ szkieletu, a wymycie kilku kul otoczonych surowcem, daje w rezultacie szerokie pory o nieregularnym kształcie. Surowiec może nieregularnie lokować się pomiędzy aglomeratami tworząc średnio grubszą otoczkę.

W przypadku serii węgla otrzymanych w oparciu o szkielet (Ludox HS-40), którego cząstki mają średnicę 14 nm, uzyskałam materiały o średnicy porów sferycznych 15,0-17,8 nm, zawierające także w strukturze pory pomiędzy sferycznymi obiektami o rozmiarach od 2,8 do 3,2 nm. Wyniki te uzyskałam w oparciu o izotermy adsorpcji N_2 (Fig. 1, [H8]).



Rys. 7. Izotermy adsorpcji N_2 dla materiałów CAS40_1.00 (czerwony) i CAS40_1.75 (czarny).

Analogicznie jak w przypadku serii badanej w pracy [H6], zdjęcia mikroskopowe TEM, zarówno kompozytów jak i węgla, potwierdzają sferyczność oraz jednorodność rozmiaru pustych w środku otoczek węglowych (Fig. 4, [H8] i Supporting information, Fig. S4). Zbadałam, że optymalny z punktu widzenia objętości porów, stosunek masowy krzemionki do chitozanu wynosi 1,38, dla serii CHS40_, a otrzymany materiał CHS40_1.38, charakteryzował się objętością porów 4,02 cm³/g. Wartość 1,38 okazała się również optymalna w przypadku serii materiałów węglowych syntezowanych z Ludoxem AS-40, z żelatyny (rozdział 6.2), chociaż dla chitozanu pozostaje równy 1,75. Biorąc pod uwagę fakt, że Ludox HS-40 ma mniejsze cząstki, można założyć, iż na daną masę szkieletu, przypadać będzie więcej kulistych cząstek tej krzemionki. Potrzeba więc więcej prekursora, aby pokryć równomiernie większą powierzchnię. Tak więc optymalny pod kątem objętości porów stosunek masowy krzemionki do chitozanu dla kompozytów z Ludoxem HS-40, jest nieco mniejszy jak w przypadku kompozytów z AS-40.end

Materiał CHS40_1.75, także charakteryzował się dużą całkowitą objętością porów – 3,06 cm³/g, lecz mniejszą niż CAS40_1.75 (4,31 cm³/g). Zwiększenie ilości krzemionki względem prekursora w syntezie kompozytu do 2,50 powoduje obniżenie objętości porów i rozwinięcie powierzchni obu materiałów węglowych. Wzrost masy krzemionki względem chitozanu do 3,10 w obu przypadkach powoduje otrzymanie materiału o mniejszej objętości porów, co wynika z częściowego upadku struktury, będącego rezultatem przeładowania materiału kulistymi cząstkami szkieletu.

Zastosowanie szkieletu o mniejszej średnicy cząstek – 14 nm utrudnia usunięcie go za pomocą 10% kwasu fluorowodorowego. Dlatego też, konieczne było zastosowanie dodatkowo 15% HF w roztworze wodno-acetonowym.

Materiały węglowe z azotem otrzymane wobec AS-40 i HS-40, charakteryzują się trójwymiarową strukturą porów.

W celu generowania dodatkowych mikroporów w materiałach syntezowanych z templatem AS-40 [H7] zastosowałam trzy modyfikatory: ZnCl_2 , KOH i CO_2 . Największe ilości mikroporów udało się wytworzyć w przypadku modyfikacji materiałów AS_1 za pomocą KOH i ZnCl_2 , a wynosiły one odpowiednio 0,51 i 0,47 cm^3/g .

Materiały po modyfikacji za pomocą każdego z porogenów wykazywały szerszy rozkład porów i większy średni rozmiar dużych mezoporów, w porównaniu z materiałami wyjściowymi (tutaj Tabela 2) (Table 1, [H7] i Table 2 [H8]). Aktywność katalityczna w procesie utleniania SO_2 , w fazie ciekłej była wyraźnie najwyższa w przypadku materiałów modyfikowanych za pomocą ZnCl_2 (najwyższą wartość osiągnęła dla AS_1Zn4 - 265 $\mu\text{mol}/\text{min}/\text{g}$). Aktywność katalityczna malała w szeregu AS_1Zn4 > 700_1(KOH) > AS_1CO2 > AS_1. Analogicznie było w przypadku serii materiałów węglowych syntezowanych przy stosunku wagowym krzemionki do chitozanu równym 2,50 [H7].

Tabela 2. Wybrane parametry struktury AS_1, HS_1 i HS_1.75 i aktywności katalityczne utleniania SO_2 .

	V_t cm^3/g	V_{mi}^a cm^3/g	V_{mes}^a cm^3/g	S_{BET} m^2/g	r $\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$	S_{ext} m^2/g
AS_1	1,96 ^{0.99}	0,05	1,50	608	61,4	293
AS_1Zn4	1,87 ^{0.99}	0,47	1,63	1296	265,1	84
700_1(KOH)	2,60 ^{0.99}	0,51	n.d.	1361	195,4	n.d.
AS_1CO2	2,47 ^{0.99}	0,18	1,90	912	71,2	229
HS_1	1,45 ^{0.99}	0,049	1,38	666	76,2	23
HS_1Zn4	1,71 ^{0.99}	0,374	1,26	1216	230,0	150
HS_1Zn6	1,42 ^{0.99}	0,424	0,58	1430	n.d.	n.d.
HS_1.75	3,06 ^{0.99}	0,034	2,91	1103	158,0	72
HS_1.75Zn4	3,23 ^{0.99}	0,354	2,41	1770	250,6	447
HS_1.75Zn6	1,67 ^{0.995}	0,413	1,02	1326	n.d.	n.d.
CHS40_1.38	4,02 ^{0.98}	0,125	n.d.	1085	n.d.	n.d.
HS1.38_Zn4pH5.8	3,33 ^{0.98}	0,338	3,16	1718	n.d.	n.d.
HS1.38_Zn5.25pH5.	4,15 ^{0.985}	0,173	3,42	1975	n.d.	n.d.

^aobjętości porów uzyskałam z α_s -plotu, d_p - BJH-KJS

W rozdziale 5.1 wspomniałam, że dużą rolę odgrywa rozmiar tych mikroporów. Materiały węglowe modyfikowane za pomocą KOH, wykazywały obecność mikroporów o bardzo małej średnicy - 0,6 nm. Obecność porów o średnicach (0,7-0,9 nm) w materiałach sprzyja uzyskiwaniu wysokiej aktywności katalitycznej.

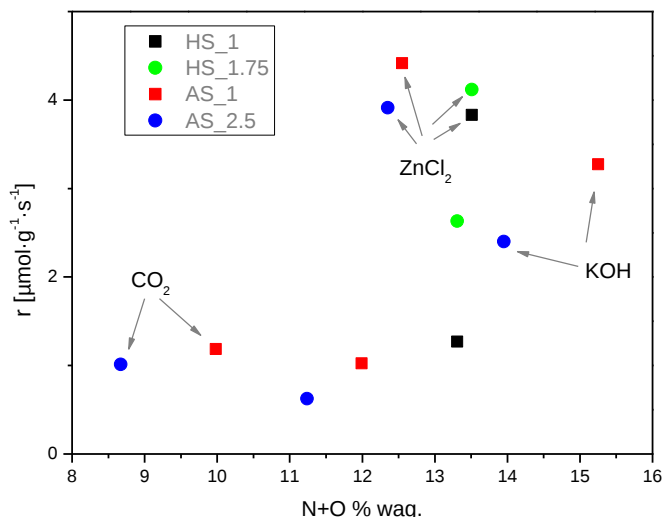
Wysokie aktywności katalityczne (Tabela 2) udało się uzyskać również dla materiałów węglowych syntezowanych wobec Ludoxu HS-40: HS1_Zn4 i HS1.75_Zn4.

Chitozan należy do tych prekursorów, w przypadku których następuje wyraźny ubytek azotu ze wzrostem temperatury karbonizacji. Węgle otrzymane w wyniku karbonizacji w temperaturze 900 i 800°C, w oparciu o templaty AS-40 i HS-40, zawierały duże ilości azotu, tj. odpowiednio od 4,2 do 5,8 % wag. i od 5,9 do 7,3 % wag. Większe pory materiału otrzymanego wobec templaty o większych

cząstkach, ułatwiają transport masy oraz usuwanie azotu. Modyfikacja za pomocą porogenów: ZnCl_2 , KOH i CO_2 prowadzi do obniżenia zawartości azotu w serii AS2.5_ z 5.83 maksymalnie do 4.03 % wag. dla AS_2.5CO₂. W przypadku serii AS1_ jedynie modyfikacja CO_2 prowadzi do zmniejszenia zawartości azotu, aż do 3,92 % wag. azotu.

Wzrost temperatury karbonizacji do 800°C, po modyfikacji za pomocą KOH , przyczynia się również do usuwania azotu ze struktury do zawartości 1.71-2,00 % wag. (Tabela S1 [H7]). Większa odporność materiału AS_1 na działanie modyfikatorów, przejawiająca się w: zachowaniu wyjściowych objętości mezoporów i zawartości azotu po modyfikacji, wynika prawdopodobnie z większej grubości ścian tego materiału, w porównaniu do dla AS_2.5. Wyraźne zmniejszenie zawartości azotu zaobserwowałam natomiast po modyfikacji za pomocą ZnCl_2 (w ilości 4 mol Zn na 1 mol C w chitozanie), z 7,27 na 5,37 % wag. i z 6,06 do 4,26 % wag., odpowiednio dla materiałów HS_1 i HS_1.75. Modyfikacja większą ilością ZnCl_2 (HS_1.75Zn6 prowadzi do dalszego obniżenia zawartości azotu do 3,87 % wag.)

Rys. 8. Zależność szybkości utleniania SO_2 od zawartości N i O.



Aktywacja za pomocą CO_2 przyczynia się do zmniejszenia całkowitej zawartości heteroatomów w materiałach węglowych, natomiast modyfikacja KOH powoduje wzrost zawartości tlenu w węglach kosztem azotu i wodoru. Dla wszystkich materiałów wartość ułamka O/N, koreluje z aktywnością katalityczną (Fig. 10, [H7]) z wyjątkiem materiałów modyfikowanych ZnCl_2 . Jest to zgodne z wcześniejszymi

doniesieniami literaturowymi, potwierdzającymi, że aktywność katalityczna rosła, ze wzrostem zawartości tlenu [132-134].

Materiały AS_1Zn4 i AS_2.5Zn4, niespełniające tej korelacji, charakteryzują się prawdopodobnie inną dystrybucją heteroatomów. Łatwiejszy ubytek azotu ze struktury AS_2.5, niż z AS_1, niezależnie od sposobu modyfikacji: ZnCl_2 , KOH , czy CO_2 , powoduje iż suma N+O (% wag.), (Rys. 8) w serii AS_2.5 jest zawsze mniejsza niż w serii AS_1, co koreluje z odpowiednio mniejszą aktywnością katalityczną. Za wzrost zawartości tlenu w materiałach odpowiedzialne są struktury semichinonowe, pyronowe [134,135] lub jono-rodniki (O_2^-) [135,137-139].

Spśród atomów azotu, azot pirydynowy oraz grafitowy (N-Q) przyczyniają się do wzrostu aktywności katalitycznej [78,139,140]. Atomy azotu wprowadzone między warstwy grafenowe mogą zmniejszyć wielkość przerwy energetycznej, powodując większą ruchliwość elektronów i zmniejszyć

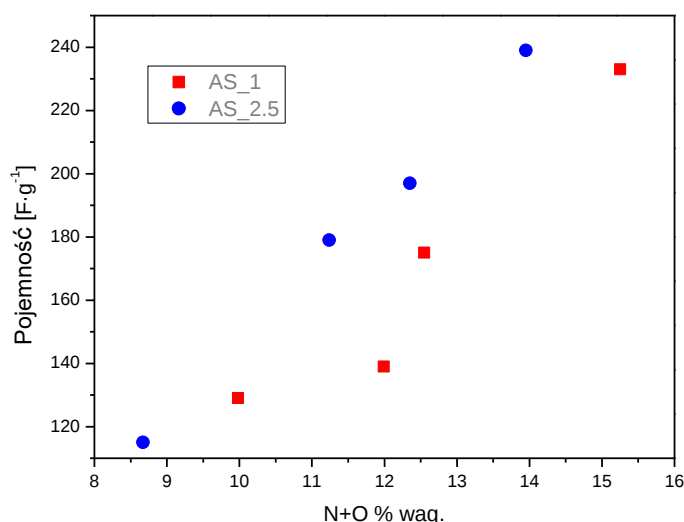
pracę wyjścia elektronu na granicy faz węgiel/gaz lub ciecz, w porównaniu do czystego węgla [78,139,141].

Sumaryczna zawartość azotu i tlenu w węglach koreluje także z pojemnością elektryczną uzyskaną w środowisku 6M KOH, w układzie trójelektrodowym (**Rys. 9**), chociaż nie obserwowałam korelacji pomiędzy pojemnością a zawartością samego azotu. Zmiany pojemności elektrycznej ze wzrostem sumarycznej zawartości azotu i tlenu obserwuję w dwóch seriach: AS_1 i AS_2.5. Wysoka wartość pojemności świadczy o tym, że wprowadzenie heteroatomów N i O modyfikuje właściwości donorowo-akceptorowe i ładowanie elektrycznej warstwy podwójnej (Table 2 [H7]).

Maksymalną pojemność elektryczną (239 F/g) spośród badanych materiałów, wykazywał materiał modyfikowany KOH (700_2.5). W tym przypadku rozwinięciu struktury mikroporów towarzyszyło znaczne zmniejszenie objętości mezoporów z 3,71 cm³/g do 0,75 cm³/g. Najniższą pojemność elektryczną, przy analogicznej szybkości przemiatania, wykazywał materiał węglowy AS_2.5CO₂ – 115 F/g. W wyniku modyfikacji fizycznej za pomocą CO₂ azot jest eliminowany z powierzchni materiału, a nie wbudowuje się dodatkowy tlen.

Porównanie porowatości materiałów po modyfikacjach prowadzi do konkluzji, że wzrostowi objętości mikroporów towarzyszy zmniejszenie objętości mezoporów. Aktywatory ze wzrostem uzyskanej dzięki nim mikroporowatości, można przedstawić w następującej kolejności: CO₂ < ZnCl₂ < KOH. Badania pokazały, że w ładowaniu podwójnej warstwy biorą udział również małe mikropory, te o średnicy 0,6 nm, wytworzone w wyniku modyfikacji za pomocą KOH.

Te pory tworzą się w wyniku interkalacji jonów K⁺ pomiędzy warstwy pseudografitowe. Średnica tych porów przekracza dwukrotnie rozmiar solwatowanych jonów K⁺ i OH⁻, (odpowiednio 0,26 i 0,15 nm), tak więc możliwe jest utworzenie podwójnej warstwy elektrycznej.



Modyfikowanie powierzchni materiałów węglowych za pomocą heteroatomów poprawia jej zwilżalność, a przez to dostępność porów dla jonów mających stworzyć podwójną warstwę [142,143]. Azot odpowiada także za tworzenie defektów, które mają stanowić centra adsorpcyjne dla jonów elektrolitu [144].

Rys. 9. Zależność pojemności elektrycznej od zawartości azotu i tlenu; (szybkości przemiatania 100 mV/s).

Zgodnie z doniesieniami literaturowymi [12,145-147] mezopory ułatwiają transport jonów z elektrolitu do wnętrza materiału, do centrów ułożonych w mikroporach. Przy niskich szybkościach przemiatania jony mogą penetrować wewnątrz próbki, co staje się trudniejsze przy wysokich. Największy

spadek pojemności elektrycznej ze wzrostem szybkości przemiatania odnotowałam dla materiału AS_2.5CO₂ ([H7], Fig. 8). Oznacza to mniejszą dostępność mikroporów tego materiału, charakteryzującego się mniejszą sumaryczną zawartością N+O i mniejszą objętością mikroporów, w porównaniu z materiałami aktywowanymi za pomocą KOH i ZnCl₂.

Modyfikacja materiału za pomocą ZnCl₂ była jedyną spośród badanych, podczas której modyfikator dodawałam do mieszaniny podczas syntezy kompozytu. Rozcieńczony roztwór chitozanu i Ludoxu HS-40 w rozcieńczony kwasie octowym, charakteryzował się pH ok. 3,9, które zapewnia częściową koordynację jonów Zn²⁺ przy pomocy grup –OH i –NH₂ chitozanu. W przypadku dużego stężenia jonów Zn²⁺, nadmiar tych jonów pozostaje niezwiązany z chitozanem. Adsorpcję jonów Zn²⁺, stanowiących zanieczyszczenie środowiska, przy pomocy chitozanu prowadzono z powodzeniem przy pH 5-6 i wyższym [148]. Stężenie Zn²⁺ stanowi kluczowy czynnik, (obok stężenia chitozaniu o odpowiednim stopniu deacetylacji), który pośrednio wyznacza graniczne pH, przy którym rozpoczyna się wytrącanie Zn(OH)₂.

Materiał syntezowany przy optymalnym stosunku krzemionki do chitozanu (1.38) i modyfikatora ZnCl₂ w ilości 4 mol Zn/mol C w chitozanie (HS1.38_Zn4), charakteryzował się silnie rozwiniętą powierzchnią – 1536 m²/g i objętościami mikro- i mezoporów odpowiednio 0.317 i 1.90 cm³/g. Korekta pH podczas syntezy HS1.38_Zn4 do wartości 5,8, prowadziła do otrzymania materiału o bardziej rozwiniętej powierzchni, o większej objętości jednorodnych mezoporów o średnicy ok. 18 nm, a także mikroporów.

Potwierdziłam, że zastosowanie pH syntezy równego 5.8, pozwoliło na wytrącenie jonów Zn²⁺ w postaci Zn(OH)₂, który jako tlenek ZnO (XRD), usuwany był z powierzchni podczas karbonizacji.

Usuwanie ZnO odbywa się w zakresie temperatur 700-900°C, w wyniku reakcji:
$$\text{ZnO} + \text{C} = \text{CO} + \text{Zn}.$$
 Badania EDX potwierdziły brak cynku w materiałach po karbonizacji w 900°C.

Prawdopodobnie równomierne ułożenie odpowiedniej ilości Zn(OH)₂ pomiędzy sferycznymi cząstkami krzemionki wymusza bardziej uporządkowane ułożenie sferycznych cząstek krzemionki w kompozycie, i z nim związany bardziej jednorodny rozkład sferycznych porów. Ponadto zastosowane warunki pozwoliły uzyskać materiał węglowy charakteryzujący się wyjątkowo dużą zawartością azotu – 7,30% wag.

Z kolei gdy zwiększyłam zawartość ZnCl₂ (HS1.38_Zn5.25pH5.8), uzyskałam wytrącenie pewnej ilości Zn(OH)₂, ale i stężenie jonów Zn²⁺ w roztworze pozostało wysokie. W konsekwencji otrzymałam materiał o bardziej niejednorodnym rozkładzie mikro- i mezoporów. W roztworze chitozanu przy pH 5.8, obecne w wystarczająco wysokim stężeniu jony Zn²⁺, reagują z grupami –NH₃⁺, które przy tak wysokim pH są mniej pozytywnie naładowane. To oddziaływanie prawdopodobnie przyczynia się do łatwiejszego usuwania azotu ze struktury podczas karbonizacji materiału. W materiale udało się zatrzymać maksymalnie 4,15% wag. azotu.

6.2 Materiały węglowe uzyskane z żelatyn wobec krzemianowego templaty Ludox AS-40 w odniesieniu do materiałów z chitozanu syntezowanych wobec tego typu templatów.

Materiały węglowe otrzymane w oparciu o surowce białkowe cieszą się w ostatnich latach ogromnym zainteresowaniem. Przebadano wiele prekursorów pochodzenia białkowego do produkcji węgla z azotem. Wśród nich największą uwagę skupia żelatyna [149-159], stosowana samodzielnie lub w mieszaninie, np. ze skrobią [160]. Wśród surowców typu proteinowego trzeba wymienić również: kości [5,161], włosy [162,163], jedwab [164,165], białko jaj kurzych [16,166,167], krew [168]. W syntezach zastosowano templaty lub modyfikatory porowatości. W artykule przeglądowym [53] krótko podsumowałam wspomniane powyżej materiały węglowe pod kątem zawartości azotu, porowatości w zależności od sposobu otrzymywania i rodzaju zastosowanego surowca, oraz uzyskanych pojemności elektrycznych.

Inspiracją do prowadzenia badań nad węglami z żelatyny jest na pewno zawartość azotu w samym surowcu -18% wag. To bardzo dużo, chociażby w stosunku do omawianego chitozanu, dla którego przy założeniu 100% deacetylacji i braku deaminacji, zawartość ta wynosi 8,7% wag. [169].

W pracy zastosowałam trzy rodzaje żelatyn: żelatynę wołową (GC 200/3) o wartości punktu izoelektrycznego w przedziale 4.5-5.0 pH i dwie żelatyny wieprzowe: o punktach izoelektrycznych (IEP) 7.0-9.0 (GC 220/400) i 8.5 ± 0.5 (żelatyna spożywcza) [H10]; analogicznymi wartościami cechują się wszystkie żelatyny wołowe i wieprzowe. (Tak niska wartość pI dla żelatyny wołowej wynika z zastosowanej obróbki surowca, alkalicznego pH, które powoduje deamidację asparaginy i glutaminy, odpowiednio do kwasów asparaginowego i glutaminowego. Większa zawartość grup $-COOH$ powoduje obniżenie wartości pI). Wynika z tego, że poniżej pH = 5,0, wszystkie żelatyny są naładowane dodatnio, powyżej pH = 9,0, naładowane ujemnie.

Punkt izoelektryczny żelatyny decyduje o tym jaki ładunek przyjmie żelatyna w roztworze o określonym pH, a więc pośrednio o jej powinowactwie do adsorpcji na różnie naładowanych powierzchniach. Nowością prac [H9 H10] jest zastosowanie templaty krzemianowego - Ludoxu AS-40, jako matrycy dla mezoporów transportowych w strukturze materiału węglowego z azotem. Templaty typu Ludox były stosowane do otrzymywania węgla szerokoporowatych, np. z rezorcynolu i formaldehydu [170]. Kompozyty żelatyna-krzemionka uzyskałam po wysuszeniu hydrożeli, które przygotowałam przez dodanie krzemionki do roztworów żelatyn o stężeniu 0,5% wag.

Na początku zoptymalizowałam wzajemne ilości żelatyny i krzemionki w kompozytach, celem uzyskania węgla o dużej objętości porów, stosując żelatynę wołową typu B [H9], a dla optymalnej wartości stosunku wagowego krzemionki do żelatyny - 1,38, zbadałam węgle ze wszystkich żelatyn, karbonizowanych w 800 i 900°C. Karbonizacja czystej żelatyny, np. GC 220/400 w temperaturach 800 i 900°C pozostawia w materiałach, zgodnie z analizą elementarną odpowiednio 12,4 i 7,6% wag. azotu, a z XPS jedynie 7,2 i 4,0% at. Mniejsze % udziały azotu otrzymane z badań XPS, wynikają z faktu, iż zewnętrzna powierzchnia jest bardziej narażona na usuwanie heteroatomów.

Wyższa temperatura karbonizacji również decyduje o ich łatwiejszym usuwaniu. Dla żelatyny GC 200/3 karbonizowanej w 800 i 900°C uzyskałam nieznacznie wyższe ilości azotu. Niestety wszystkie otrzymane przeze mnie materiały bez templatów okazały się nieporowate. W materiale węglowym otrzymanym z żelatyny GC 220/400 analiza elementarna i XPS potwierdziły porównywalne zawartości azotu, odpowiednio 8,4 i 5,9% at N, po karbonizacji w temperaturach 800 i 900°C. Zawartość procentowa azotu w szerokoporowatym, zawierającym dużo pustej przestrzeni węgla jest mniejsza niż w nieporowatym karbonizacie.

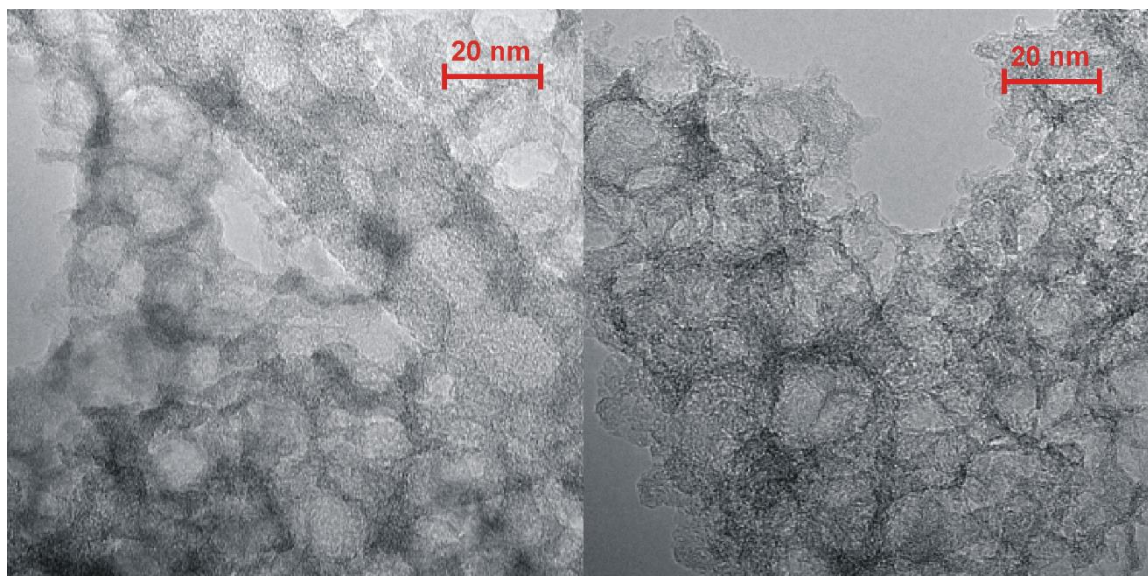
Analiza elementarna i XPS potwierdziły w otrzymanych przeze mnie materiałach węglowych (wobec Ludoxu AS-40) z żelatyny, odpowiednio 6,47 - 10,85% wag. i 5,52 – 9,60% at. azotu. Dla węgla z chitozanu otrzymałam odpowiednio 3,87 – 6,06% wag. i 3,07 -4,89% at. azotu. Otrzymane dla żelatyny zawartości są dużo wyższe, a także procentowo więcej azotu pozostaje w warstwie przypowierzchniowej (XPS).

Usunięcie krzemionki z karbonizowanego w temperaturze 900°C kompozytu krzemionkowo-żelatynowego o stosunku wagowym (krzemionka/żelatyna) 1,00, prowadzi do otrzymania materiału węglowego o niewystarczająco rozwiniętej porowatości, którego V_t wynosi ok. 1,64 cm³/g. Gdy zastosowałam 2,25 g krzemionki na 1 g żelatyny, otrzymałam materiał o V_t ok. 1,50 cm³/g, wyraźnie ‘przeładowany’ templatem krzemianowym, co potwierdził brak na krzywej rozkładu porów uzyskanej metodą BJH-KJS (Barrett-Joyner-Halenda z poprawką Kruk-Jaroniec-Sayari) pikę potwierdzającego obecność porów o średnicy bliskiej średnicy cząstek templateu.

Jako optymalny przyjął ułamek krzemionka/żelatyna równy 1,38, a otrzymane dla tej wartości całkowite objętości porów wyniosły od 2,99 do 4,38 cm³/g, w zależności od rodzaju żelatyny i temperatury karbonizacji. Materiały te są mezoporowate, co potwierdzają wyliczone na podstawie izoterm adsorpcji azotu i α_s -plotu wielkości V_{mes} bardzo zbliżone do V_t oraz znikome V_{mi} . Izotermy adsorpcji azotu materiałów węglowych z żelatyn przygotowanych z korektą pH i bez korekty, w oparciu o które uzyskałam powyższe objętości, przedstawiłam w pracy [H10] – Fig.1. Niekorygowane pH syntezy bez korekty przypadają na 6,5-6,8, w zależności jakim pH charakteryzował się roztwór danej żelatyny, przed dodaniem Ludoxu.

Nie prowadziłam syntezy kompozytów w środowisku kwaśnym, gdyż zbyt niskie pH powoduje destabilizację Ludoxu. Wybór obojętnego lub zasadowego pH dla syntezy, pozwala na odpowiednie ładowanie łańcuchów peptydowych żelatyny, w zależności od tego czy pH syntezy przypada, powyżej czy poniżej IEP żelatyny. Wszystkie omawiane materiały węglowe wykazują duże objętości sferycznych (Tabela 3) (**Rys. 10**) porów o średnicach od 24,2 do 31 nm, odzwierciedlające rozmiar cząstki templateu oraz małe mezopory o średnicy 2,7-3,0 nm, które stanowią przestrzeń pomiędzy kulistymi porami. Węgle z żelatyny charakteryzują się większymi porami, jak te otrzymane z chitozanu, co sugeruje kurczenie się struktury węgla z chitozanu podczas karbonizacji.

Duże zawartości azotu w próbkach z żelatyny i odpowiednia porowatość są odpowiedzialne za pojemności elektryczne tych materiałów węglowych.



Rys. 10. Zdjęcia TEM materiałów węglowych 38B (lewe) i 39N (prawe).

	V_t^a cm ³ /g	V_{mi}^b cm ³ /g	V_{mes}^c cm ³ /g	S_{BET} m ² /g
39B	3,56 ^{0.99}	0,04	3,33	1014
39N	3,57 ^{0.99}	0,07	3,28	903
38B	4,91 ^{0.99}	0,06	3,65	844
38N	4,38 ^{0.99}	0,07	3,75	878
49B	3,57 ^{0.99}	0,08	3,35	1074
49N	3,42 ^{0.99}	0,10	3,28	1068
48B	4,14 ^{0.99}	0,07	3,78	930
48N	2,99 ^{0.99}	0,06	2,87	878
ZN9B	2,97 ^{0.99}	0,06	2,76	890
ZN9N	4,38 ^{0.99}	0,05	4,10	984
ZN8B	3,39 ^{0.985}	0,06	3,17	881
ZN8N	3,27 ^{0.99}	0,06	3,14	939

Tabela 3. Wybrane parametry struktury materiałów węglowych otrzymanych z żelatyny.

^a – objętość wyznaczona w oparciu o adsorpcję N₂ przy ciśnieniu 0,99 p/p_s, ^b – uzyskane z α_s -plotu, ^c – uzyskane w wyniku integracji krzywej PSD;

Wiadomo, że azot czwartorzędowy (grafitowy) w materiałach węglowych przyczynia się do zwiększenia pojemności ładowania warstwy podwójnej, gdyż ma znaczący wpływ na strukturę elektronową węgla, przez obniżenie przerwy energetycznej między orbitalami (LUMO)

i (HOMO). Natomiast azot występujący na brzegu struktury (N-6 i N-5) w znacznym stopniu powoduje wzrost pseudopojemności. Spośród ugrupowań tlenowych, w sposób znaczący do wzrostu pojemności przyczyniają się grupy chinonowe [10].

Krzywe CV uzyskane w środowisku zasadowym mają kształt zbliżony do prostokąta (Fig. 4 [H9]), co sugeruje że są jedynie wynikiem ładowania i rozładowania warstwy podwójnej przy powierzchni elektrody, w przeciwieństwie do krzywych otrzymanych w środowisku kwaśnym, w których przebiegu można wyróżnić przy potencjale 0,4 V, niewielki ale szeroki pik utleniania i redukcji, za który mogą być odpowiedzialne ugrupowania chinonowe. Poszerzenie tego piku w kierunku niższych potencjałów można przypisać przebieg reakjom Faradayowskim z udziałem powierzchniowych heteroatomów azotu [11].

W środowisku alkalicznym materiały węglowe osiągnęły pojemności elektryczne od 174 do 230 F/g, a w kwaśnym aż od 210 do 335 F/g. Pojemności elektryczne materiałów 38N, 39N, 48N, 49N zostały przebadane w układzie trójelektrodowym w środowisku 6M KOH i 1M H₂SO₄ (Tabele 5, 6 i S3 w pracy [H9]).

Na uwagę zasługuje zachowanie bardzo wysokich wartości pojemności (93-95%) w środowisku zasadowym po 5000 cyklach ładowania/rozładowania. Efekt ten może być przypisany ułatwionej dyfuzji jonów elektrolitu w szerokich porach materiału. Po 5000 cyklach, w środowisku kwaśnym spadek pojemności był bardziej znaczący, to znaczy do (73-80%), prawdopodobnie dlatego iż reakcje Faradayowskie nie są wystarczająco szybkie aby brać efektywnie udział w procesach ładowania i rozładowania.

Metoda EIS (Elektrochemiczna Spektroskopia Impedancyjna) potwierdziła dla materiału 39N-1.38 w środowisku 6M KOH zachowanie prawie czysto pojemnościowe, co wyraża się poprzez wartość współczynnika α w równaniu (2) w pracy [H9], który wynosił 0,984, podczas gdy dla idealnego kondensatora powinien wynosić 1. Do oszacowania udziału pojemności warstwy podwójnej (C_{EDL}) i pseudopojemności (C_A), w całkowitej maksymalnej pojemności ($C_{T,max}$) służy równanie półempiryczne Trasattiego [11,171].

W środowisku zasadowym udział pseudopojemności w badanych materiałach węglowych z żelatyny, wynosił od 3,5 do 7,3% wartości $C_{T,max}$, natomiast w środowisku kwaśnym stanowił 21-28% wartości $C_{T,max}$. Wyższe udziały pseudopojemności (w środowisku kwaśnym) wykazywały materiały węglowe karbonizowane w niższej temperaturze - 800°C, które zawierały więcej atomów azotu i tlenu, co potwierdzać by mogło ważną rolę tych heteroatomów w generowaniu pseudopojemności. Wyniki te jednak, (sugestią współautora specjalizującego się w elektrochemii) znacznie zawyżają rzeczywiste pseudopojemności, które mogą wykazywać badane materiały węglowe, stąd nie należy przywiązywać do nich dużej wagi.

Podsumowaniem tej części rozważań może być Tabela S3 w pracy [H9], której wyniki potwierdzają bardzo dobrą zgodność wielkości pojemności elektrycznych, uzyskanych trzema metodami: voltamperometrii cyklicznej (CV), metodą galwanostatycznego ładowania i rozładowania oraz przy pomocy elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS).

Analogiczne warunki pomiarów pojemności elektrycznej węgla z żelatyn i z chitozanu, pozwalają na porównanie tych rezultatów. Spośród materiałów uzyskanych z chitozanu najwyższą pojemność w 6M KOH - 240 F/g wykazywał materiał, o rozwiniętej za pomocą KOH mikroporowatości. Największą pojemność w serii materiałów z żelatyn wykazał materiał 48N-1.38, i było to 215 F/g. Objętość mikroporów jest ważnym czynnikiem dla uzyskania wysokiej pojemności elektrycznej. W przypadku materiałów otrzymanych z żelatyny udziały mikroporów względem mezoporów są bardzo małe (Tabela 2 [H9]).

Obserwowałam wpływ objętości porów i uporządkowania struktury na pojemność elektryczną.

Na przykład wysoką pojemność (199 F/g) osiągnął materiał HS_1.75Zn4, który charakteryzuje się silnie rozwiniętą mikroporowatością i był syntezowany w oparciu o templat o mniejszych cząstkach, przy ilości templaty do prekursora bliskiej optymalnej wartości [H7].

Jak wspomniałam w rozdziale 6.1 pojemność elektryczna materiałów węglowych z chitozanu rośnie ze wzrostem sumy procentowej zawartości azotu i tlenu uzyskanej na podstawie analizy elementarnej (Rys. 9). Analogiczną zależność pojemności elektrycznej i zawartości N+O uzyskałam również w przypadku materiałów węglowych z żelatyn (48N, 49N, 38N i 39N).

Podniesienie pH syntezy kompozytu krzemionka/żelatyna do 8.7-9.0 w przypadku żelatyny '3' i '4', skutkuje zwiększeniem objętości porów otrzymanych ostatecznie materiałów węglowych (Tabela 3 38N/3BB i 48N/48B – oznaczenia materiałów jak w pracy [H10]). Najwyższą objętość porów wykazują materiały 38B – 4,91 cm³/g i 48B – 4,14 cm³/g, co znajduje odzwierciedlenie w nieco większej średnicy porów tych materiałów. Żelatyna typu '3' przy tym pH, (wyższym od IEP o 4 jednostki) jest silnie ujemnie naładowana. Niekorygowane pH syntezy kompozytu z żelatyny '3' wynosiło 6.8, a więc także powyżej wartości IEP dla surowca '3'. W przypadku surowca '4' (IEP 7.0-9.0), podczas syntezy bez korekty pH obserwowałam mętnienie roztworu powodowane wytrącaniem żelatyny, co pozwala sądzić, że pH było bliskie IEP żelatyny. Proteiny w pH zbliżonym do IEP wykazują naturalną tendencję do tworzenia zagęszczonej struktury i umiarkowaną zdolność do pęcznienia [172]. Korekta pH do 8,7-9,0 niweluje zmętnienie. Przy wysokim pH, przypuszczalnie wyższym od IEP żelatyna występuje w postaci grubszej, ale mniej zagęszczonej warstwy względem krzemionki. Bardziej skondensowane 'otoczki' żelatynowe tworzą się przy niższym pH [12,172,173]. Poza tym przy wyższym pH bardziej ujemnie ładuje się również krzemionka, powyżej pH = 8,5 [174], co powoduje odpychanie aminokwasów żelatyny. Taka luźniejsza otoczka prawdopodobnie ulega przemianie w niższej temperaturze, np. podczas analizy termicznej (TGA). Karbonizacja kompozytu z luźno upakowaną żelatyną prowadzi do obniżenia zawartości tlenu w otrzymanym ostatecznie materiale węglowym.

Materiały uzyskane z żelatyny '4', szczególnie te syntezowane przy pH bliskim IEP, charakteryzują się, oprócz wysokiej zawartości azotu, również znaczącą wysoką zawartością tlenu (od 7,2 do 10,2 % at.). Widma XPS N 1s tych próbek wykazują szczególnie wysokie stężenie azotu (N-5), co biorąc pod uwagę duże stężenie tlenu na powierzchni, może potwierdzać że jest to azot pirydony.

Celem zbadania wpływu różnicy wartości pH punktu izoelektrycznego i pH syntezy na pojemność elektryczną, zleciłam wykonanie pomiarów pojemności dwóch materiałów 38N i 38B trzema metodami: CV, EIS i metodą galwanostatycznego ładowania i rozładowania, w układzie dwuelektrodowym. Dla materiału 38N różnica IEP (4,5-5,0) i pH syntezy (ok. 6,5) wynosi więcej jak jednostkę pH, natomiast w przypadku 38B, wynosi ona 3-4 jednostki. Otrzymano porównywalne wyniki pojemności za pomocą trzech wyżej wymienionych metod, dla każdego z materiałów. Pojemności zmierzone w układzie trójelektrodowym dla materiału 38N w pracy [H9] były wyższe niż pojemności w układzie dwuelektrodowym otrzymane w badaniach zleconych. Jest to prawidłowe zachowanie.

Materiały charakteryzowały się wyższymi wartościami pojemności w środowisku kwaśnym (1M H_2SO_4), niż w zasadowym (6M KOH), z powodu pseudopojemności w środowisku kwaśnym. Szczególnie wysokimi wartościami pojemności elektrycznej pośród badanych materiałów cechuje się, zawierająca zarówno więcej azotu i tlenu, jak i obdarzona większą objętością porów próbka 38B (Table III, praca [H10]). W większym procencie niż materiał 38N zachowuje pojemność po 5000 cyklach, 94,5 wobec 92,6%. Uzyskała też wyższą wartość gęstości energii względem, gęstości mocy (Fig. 5d praca [H10]). Ponadto wartość współczynnika α w równaniu definiującym impedancję stałego elementu fazowego (CPE), dla materiału 38B w środowisku kwaśnym wynosiła 0,969 i była najwyższa spośród badanych przypadków. Wykresy Nyquista dla środowiska zasadowego (Fig. 7 praca [H10]), potwierdzają mniejszy opór przenoszenia ładunku (R_{CT}) dla materiału 38N (1.05 Ω), w porównaniu z 38B (1.58 Ω). Zmniejszony opór przeniesienia ładunku na granicy faz elektrolit-elektroda, może być związany ze zmniejszoną zawartością azotu: 10,10 % wag. dla 38N względem 10,85 % wag. dla 38B. Badania pojemności elektrycznej nanorurek modyfikowanych mieszaniną melaminy i formaldehydu pokazały, że 12% wag. azotu to zawartość optymalna, dla propagacji ładunku [13]. Przy 14 % wag. obserwowano pogorszenie charakterystyki. Badania potwierdziły wpływ pH syntezy materiałów na zawartość N i O oraz zdolność gromadzenia ładunku.

6.3 Osiągnięcia i wnioski dotyczące materiałów węglowych wzbogaconych azotem, otrzymanych z surowców naturalnych [prace H6-H10]

Wśród najważniejszych osiągnięć prac dotyczących materiałów węglowych z azotem z surowców naturalnych należy wymienić następujące:

(wśród nich pogrubionym drukiem wymieniałam najważniejsze wnioski, wyciągnięte na podstawie przeprowadzonych badań)

- Po raz pierwszy otrzymałam serie kompozytów z chitozanu lub z żelatyny i krzemionek typu Ludox AS-40 i HS-40, których sferyczne cząstki pełniły rolę templatów. Znalazłam optymalne z punktu widzenia otrzymania maksymalnej objętości porów i wielkości powierzchni materiału węglowego warunki syntezy; kompozyty krzemianowo-żelatynowe, z których otrzymałam mezoporowate węgle o dużej objętości porów tworzą się w węższym zakresie stężeń krzemionka/prekursor w porównaniu kompozytów krzemionka/chitozan;

- Dla materiałów otrzymanych z chitozanu zastosowałam modyfikatory porowatości: ZnCl_2 i KOH , co pozwoliło na wygenerowanie mikroporów, maksymalnie do objętości 0,5 cm^3/g , przy jednoczesnym częściowym zachowaniu objętości mezoporów;

- Określiłam jakie rodzaje porowatości w materiale węglowym z azotem sprzyjają uzyskaniu wysokiej aktywności katalitycznej w reakcji utleniania SO_2 w fazie ciekłej. (podsumowanie – rozdział 5.3).

- ***Pokazałam, że pojemności elektryczne szerokoporowatych materiałów węglowych z azotem zarówno uzyskanych z chitozanu jak i z żelatyny rosną ze wzrostem sumy zawartości N i O (% wag.),***

uzyskanej w oparciu o analizę elementarną, co potwierdza istotną rolę azotu i tlenu w budowaniu podwójnej warstwy elektrycznej. Badania elektrochemiczne potwierdziły, że w gromadzeniu ładunku podwójnej warstwy elektrycznej jonów K^+ i OH^- biorą udział małe mikropory, ($d = 0,6 \text{ nm}$), których szczególnie dużo wytworzyło się po modyfikacji z KOH . Stąd najwyższe pojemności elektryczne środowisku zasadowym wykazują węgle modyfikowane KOH . Wysokie pojemności ca. 240 F/g sugerują możliwość zastosowania tych materiałów w elektrochemii;

- Potwierdziłam, że modyfikacja za pomocą CO_2 w celu rozwinięcia porowatości, sprzyja usuwaniu azotu ze struktury węglowej. Materiał węglowy po takiej modyfikacji wykazywał zarówno obniżoną aktywność katalityczną w utlenianiu SO_2 , jak i charakteryzował się niższą pojemnością elektryczną. Takie zachowanie tych materiałów wynikało nie tylko z ich niskiej mikroporowatości, ale też ze słabszej zwilżalności tych materiałów, która wynika ze zmniejszonej zawartości heteroatomów N i O;

- Wybrałam wystarczająco wysokie pH syntezy i odpowiednią zawartość jonów Zn^{2+} w próbach, które decydowały o wytworzeniu in situ: a) nowego templat $Zn(OH)_2$ lub b) templat $Zn(OH)_2$ w obecności jonów Zn^{2+} . *Zastosowanie odpowiedniej ilości aktywatora $ZnCl_2$ i podniesienie pH syntezy miało wpływ na rozwinięcie mikro- i mezoporowatości oraz na zawartość azotu w materiale. Węgiel otrzymany w przypadku a), charakteryzuje się jednorodnym rozkładem mezoporów, znaczną objętością mikro- i mezoporów oraz szczególnie wysoką, jak na węgiel karbonizowany w 900°C , zawartością azotu – 7.3% wag. Obecność obok templat $Zn(OH)_2$ jonów Zn^{2+} - b), prowadzi do otrzymania materiału o niejednorodnym rozkładzie porów, natomiast o najbardziej rozwiniętej powierzchni i największej objętości mezoporów ($1975 \text{ m}^2/\text{g}$ i $V_p = 4,15 \text{ cm}^3/\text{g}$), spośród materiałów uzyskanych w oparciu o templat HS-40. Oddziaływanie w tym przypadku grup $-NH_2$ chitozanu z jonami cynku ma wpływ na usuwanie azotu ze struktury podczas karbonizacji.*

Dla materiałów węglowych wykonanych z żelatyny:

- *Potwierdziłam, że IEP żelatyny oraz pH syntezy stanowią ważne parametry, od których zależy oddziaływanie aminokwasów żelatyny w roztworze kompozytu, co w konsekwencji wraz z temperaturą karbonizacji pozwala sterować zawartością azotu i tlenu w materiale węglowym z niego utworzonym;*

- *Warstwa żelatyny o niskim IEP(4,5-5,0) przy pH znacznie przewyższającym IEP (ok. 9) zawiera duże stężenie grup $-COO^-$. Zawarte w niej heteroatomy tlenu są bardziej podatne na usuwanie podczas karbonizacji z takiej luźno upakowanej warstwy;*

pH syntezy utrzymywane ok. 3-4 jednostek powyżej punktu izoelektrycznego żelatyny prowadzi do otrzymania materiału węglowego charakteryzującego się najwyższą objętością porów i zawartością azotu, a także większą zdolnością do akumulacji ładunku elektrycznego w warstwie podwójnej w środowisku kwaśnym i zachowania pojemności.

7. Podsumowanie i kierunki badań na przyszłość

Wykonałam repliki węglowe z pirolu lub z sacharozy typu: CMK-3, OCM-0.75, CMK-8, mezoporowatych materiałów krzemianowych, odpowiednio: SBA-15, MLV-0.75, KIT-6. Synteza tak zwanych materiałów typu „tailor-made”, a do takich na pewno można zaliczyć powyższe, pozwala na uzyskanie materiałów różniących się porowatością zmieniającą się stopniowo w serii, stosując ten sam prekursor zawierający azot.

Zastosowanie szablonów twardych typu mezoporowatych krzemianów, a także w innej strategii krzemionek koloidalnych typu Ludox dało możliwość otrzymania materiałów hierarchicznych zawierających azot, charakteryzujących się przewidywalną mikro- i mezoporowatością.

Dużą wartością tej pracy, dzięki zastosowaniu takich właśnie materiałów i doborowi technik badawczych, jest określenie jaki rodzaj azotu i jakiego typu porowatość jest najbardziej korzystna dla uzyskania wysokiej aktywności w procesie utleniania SO_2 w fazie ciekłej. Przedłożona praca pozwala na uogólnienie wniosków dotyczących rozkładów porów dla węgla z azotem, potrzebnych do efektywnego przebiegu procesu utleniania SO_2 w fazie ciekłej. Najwyższe aktywności katalityczne uzyskuje się, kiedy węgiel CMK-8 lub CMK-3 zawiera mezopory o średnicy ok. 5 nm i niewielką objętość mikroporów o średnicach większych niż 0,7 nm oraz silnie rozwiniętą powierzchnię zewnętrzną. Niższą, ale wysoką aktywność w procesie utleniania zapewniły materiały hierarchiczne, zawierające mikropory (nawet do $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$) i sferyczne mezopory lepiej o średnicach ok. 15 nm niż ok. 24 nm i większych.

Za pomocą metod spektroskopowych wskazałam materiały o najwyższym stopniu grafityzacji i zaproponowałam model struktury „prętów” materiału CMK-3N otrzymanego z pirolu.

Przebadalam kilka serii mezoporowatych materiałów węglowych zawierających azot, a także tlen, bez którego wpływu nie sposób omawiać roli azotu w strukturze węglowej. Każda z serii syntezowana była z szablonem i dotyczyła surowca zawierającego azot, za wyjątkiem materiałów opisywanych w pracy [H5], otrzymanych w wyniku nitrowania/redukcji węglowych replik z sacharozy różnych mezoporowatych krzemianów. Moje badania potwierdzają, że zastosowana przeze mnie metoda modyfikacji po syntezie, nie pozwala na wprowadzenie na powierzchnię tak dużej ilości atomów azotu, jak wszystkie inne zaproponowane metody, w których zastosowałam prekursory bogate w azot, ale dzięki utworzonym na powierzchni grupom funkcyjnym można przyłączyć inne związki, między innymi o dużych cząsteczkach. Szerokie możliwości zastosowania mezoporowatych materiałów węglowych jako różnego rodzaju nośniki, do których można przytwierdzić duże cząsteczki, powodują że staje się konieczne badanie utworzonych na powierzchni grup funkcyjnych oraz odporności struktur na działanie czynników modyfikujących. Podejmując to zagadnienie, porównałam zachowanie kilku replik węglowych w procesie nitrowania i redukcji.

Ważnym osiągnięciem mojej pracy habilitacyjnej jest potwierdzenie przydatności otrzymanych przeze mnie materiałów węglowych z chitozanu lub z żelatyny o odpowiednim IEP, do zastosowań elektrochemicznych oraz znalezienie najlepszego modyfikatora – KOH, do generowania odpowiedniej mikroporowatości w materiałach z chitozanu. Zauważyłam, że największymi pojemnościami elektrycznymi charakteryzowały się materiały węglowe, które obok szerokich mezoporów transportowych posiadają dobrze rozwinięty system mikroporów. Poza tym potwierdziłam, że pojemność elektryczna (w 6M KOH) koreluje z sumaryczną zawartością N i O w dwóch niezależnie otrzymanych seriach materiałów mikro- mezoporowatych wykonanych z chitozanu lub żelatyny. Podkreśla to ważną rolę azotu i tlenu w tworzeniu warstwy podwójnej.

Postęp w dziedzinie syntezy materiałów tzw. „tailor-made” jest ogromny w ostatnich latach. Ponad 10 lat temu opublikowałam prace na temat materiałów węglowych OCM o strukturach cebulopodobnych. Aktualnie można wytworzyć już materiały typu „core-shell”, „yolk-shell” i „hollow-shell” stosując kontrolowaną polimeryzację w układzie rezorcynol/formaldehid, sterując ilością wytworzonych warstw.

W miarę możliwości będę chciała odejść, od stosowania polimerów syntetycznych, w syntezach materiałów „tailor-made”, a zastępować je będę materiałami naturalnymi, które mogą stanowić składniki biomasy odpadowej, czyli surowców dostępnych i tanich. Można by tu zaliczyć surowce pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego: celulozę, ligninę, chitozan, karageniany, żelatynę. Celulozę można przetworzyć w stabilne celulozowe nanokryształy, które same mają dobre właściwości mechaniczne i mogą nadawać je mieszaninom, których są składnikami.

Zastosowana przez mnie żelatyna stanowi świetny wysokoazotowy surowiec do produkcji węgla aktywnych, o czym świadczy liczba publikacji na ten temat, ze szczególnym uwzględnieniem zastosowań elektrochemicznych; Chociaż nadal niska wydajność otrzymywania materiałów węglowych z żelatyny (u mnie do 15%), inspirują do modyfikacji roztworu żelatyny za pomocą ‘silnie węglotwórczych’ prekursorów, np. sacharozy, czy alkoholu furfurylowego.

Chitozan to kolejny prekursor pochodzenia naturalnego, który stosowałam w swojej pracy. Materiały szerokoporowate z chitozanu i żelatyny, ze względu na ogromną pustą przestrzeń porów, nadają się do adsorpcji barwników, leków. Można z ich udziałem prowadzić badania nad transportem leku w porach i krystalizacją w porach ok. 20 razy większych od molekuly.

8. Literatura

- [1] Lahaye, J.; Nanse, G.; Bagreev, A.; Strelko, V.; Carbon 1999, 37, 585-590.
- [2] Antolini, E.; Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016, 58, 34.
- [3] Shao, Y.; Sui, J.; Yin, G.; Gao, Y.; Appl. Catal. B: Environ. 2008, 79, 89.
- [4] Qiao, Y.; Li, C. M.; J. Mater. Chem., 2011, 21, 4027-4036.
- [5] Liu, H.; Cao, Y.; Wang, F.; Zhang, W.; Huang, Y.; Electroanal. 2014, 26, 1831-1839.
- [6] Groves, M.N.; Chan, A. S. W.; Malardier-Jugroot, C.; Jugroot, M.; Chem Phys. Lett., 2009, 481, 214-219.
- [7] Xiao, B.; Boudou, J.P.; Thomas K.M., Langmuir, 2005, 21, 3400-9.
- [8] Pels, J. R.; Kaptein, F.; Moulijn, J. A.; Zhu, Q.; Thomas, K. M.; Carbon 1995, 33, 1641

- [9] Inagaki, M.; Toyoda, M.; Soneda, Y.; Morishita, T.; Carbon 2018, 132, 104-140.
- [10] Hulicova-Jurcakova, D.; Seredych, M.; Lu, G.Q.; Bandosz, T.J.; Adv. Funct. Mater. 2009, 19, 438-447.
- [11] Lee, Y.-H.; Chang, K.-H.; Hu, C.-C.; Journal of Power Sources 2013, 227, 300-308.
- [12] Frąckowiak, E.; Lota, G.; Machnikowski, J.; Vix-Guterl, C.; Béguin, F.; Electrochim. Acta 2006, 51, 2209-2214.
- [13] Lota, G.; Lota, K.; Frąckowiak, E.; Electrochem. Commun. 2007, 9, 1828-1832.
- [14] Frąckowiak, E.; Phys. Chem. Chem. Phys. 2007, 9, 1774-1785.
- [15] Wang, D.-W.; Li, F.; Yin, L.-C.; Lu, X.; Chen, Z.-G.; Gentle, I.R.; Lu, G.Q.M.; Cheng, H.-M.; Chemistry-A European Journal 2012, 18, 5345-51.
- [16] Li, Z.; Xu, Z.; Wang, H.; Ding, J.; Zahiri, B.; Holt, C. M. B.; Tan, X.; Mitlin, D. Energy Environ. Sci. 2014, 7, 1708-1718.
- [17] Shen, W.; Fan, W.; J. Of Mater. Chem. A 2013, 1, 999-1013.
- [18] Raymundo-Piñero, E.; Kierzek, K.; Machnikowski, J.; Béguin, F.; Carbon 2006, 44, 2498-2507.
- [19] *Chemistry and Physics of Carbon*; Radovic, L. R., Ed.; CRC Press: 2008; Vol. 30, pp 156-159.
- [20] Szymanski, G. S.; Biniak, S.; Rychlicki, G.; Fuel Process. Technol. 2002, 79, 217-223.
- [21] Weydanz, W.J.; Way, B.M.; van Buuren, T.; Dahn, J.R.; J. Electrochem. Soc. 1994, 141, 900-7.
- [22] Hulicova, D.; Kodama, M.; Hatori, H.; Chem. Mater. 2006, 18, 2318-26.
- [23] Plaza, M.G.; Pevida, C.; Arenillas, A.; Rubiera, F.; Pis, J.J.; Fuel 2007, 86, 2204-12.
- [24] Stavropoulos, G.G.; Samaras, P.; Sakellariopoulos, G.P.; J. Hazard. Mater. 2008, 151, 414-21.
- [25] Guo, S.; Peng, J.; Li, W.; Yang, K.; Zhang, L.; Zhang, S.; Xia, H.; Appl. Surf. Sci. 2009, 255, 8443.
- [26] Jurewicz, K.; Pietrzak, R.; Nowicki, P.; Wachowska, H.; Electrochim. Acta 2008, 53, 5469.
- [27] Jin, H.; Wang, X.; Gu, Z.; Polin, J.; J. Of Power Sources 2013, 236, 285-292.
- [28] Biemolt, J.; Denekamp, I.M.; Slot, T.K.; Rothenberg, G.; Eisenberg, D.; ChemSusChem 2017, 10, 4018-24.
- [29] Cao, H.; Xing, L.; Wu, G.; Xie, Y.; Shi, S.; Zhang, Y.; Minakata, D.; Crittenden, J. C.; Appl. Catal. B 2014, 146, 169-176.
- [30] Pollak, E.; Genish, I.; Salitra, G.; Soffer, A.; Klein, L.; Aurbach, D.; J. Phys. Chem. B 2006, 110, 7443-7448.
- [31] Pollak, E.; Salitra, G.; Soffer, A.; Aurbach, D.; Carbon 2006, 44, 3302-3307.
- [32] Jeyabharathi, C.; Venkateshkumar, P.; Rao, M.S.; Mathiyarasu, J.; Phani, K.L.N.; Electrochim. Acta 2012, 74, 171-5.
- [33] Li, W.; Chen, D.; Li, Z.; Shi, Y.; Wan, Y.; Huang, J.; Yang, J.; Zhao, D.; Jiang, Z.; Electrochem. Commun. 2007, 9, 569.
- [34] Yang, M.; Cheng, B.; Song, H.; Chen, X.; Electrochim. Acta 2010, 55, 7021.
- [35] Yuan, D.; Zhou, T.; Zhou, S.; Zou, W.; Mo, S.; Xia, N.; Electrochem. Commun. 2011, 13, 242.
- [36] Wan, K.; Liu, M.-Y.; Yu, Z.-P.; Liang, Z.-X.; Liu, Q.-B.; Piao, J.-H.; Zheng, Y.-Y.; Int. J. Of Hydrogen Energy 2016, 41, 18027.
- [37] Zhu, J.; Xu, Y.; Zhang, Y.; Feng, T.; Wang, J.; Mao, S.; Xiong, L.; Carbon, 2016, 107, 638.
- [38] He, J.; To, J.; Mei, J.; Bao, Z.; Wilcox, J.; Energy Procedia 2014, 63, 2144.
- [39] Su, F.; Poh, C.K.; Chen, J.S.; Xu, G.; Wang, D.; Li, Q.; Lin, J.; Lou, X.W.; Energy Environ. Sci. 2011, 4, 717.
- [40] Fulvio, P.F.; Jaroniec, M.; Liang, C.; Dai, S.; J. Phys. Chem. C 2008, 112, 13126.
- [41] Lu, A.H.; Kiefer, A.; Schmidt, W.; Schüth, F.; Chem. Mater. 2004, 16, 100-3.
- [42] Lee, K.J.; Shiratori, N.; Lee, G.H.; Miyawaki, J.; Mochida, I.; Yoon, S.H.; Jang, J.; Carbon 2010, 48, 4248.
- [43] Ra, E.J.; Raymundo-Piñero, E.; Lee, Y.H.; Béguin, F.; Carbon 2009, 47, 2984.
- [44] Hulicova, D.; Yamashita, J.; Soneda, Y.; Hatori, H.; Kodama, M.; Chem. Mater. 2005, 17, 124.
- [45] Bagreev, A.; Menendez, J. A.; Dukhno, I.; Tarasenko, Y.; Bandosz, T.J.; Carbon 2004, 42, 469.
- [46] Inagaki, M.; Morishita, T.; Kuno, A.; Kito, T.; Hirano, M.; Suwa, T.; Kusakawa, K.; Carbon 2004, 42, 497.
- [47] Honda, Z.; Sato, S.; Hagiwara, M.; Kida, T.; Sakai, M.; Fukuda, T.; Kamata, N.; J of Appl. Phys. 2016, 120, 024902(1-6).
- [48] Honda, Z.; Sato, K.; Hagiwara, M.; Kida, T.; Sakai, M.; Fukuda, T.; Kamata, N.; J of Appl. Phys. 2014, 115, 054306(1-4).
- [49] Yoshizawa, N.; Yamada, Y.; Furuta, T.; Shiraishi, M.; Energy & Fuels 1997, 11, 327-330.
- [50] Xie, Z.-L.; Su, D.S.; Eur. J. Inorg. Chem. 2015, 1137-1147.
- [51] Fellinger, T.P.; Thomas, A.; Yuan, J.Y.; Antonietti, M.; Adv. Mater. 2013, 25, 5838-5854.

- [52] Ilnicka, A.; Łukaszewicz, J.; Mar. Drugs 2018, 16, 142-191.
- [53] Leżańska, M.; Charakterystyka materiałów węglowych z azotem, otrzymanych w oparciu o prekursorzy typu białkowego; DIAGNOZOWANIE STANU ŚRODOWISKA. METODY BADAWCZE – PROGNOZY, J.K. Garbacz (red.), BTN Bygd. 2018. Tom XII, s. 101-114.
- [54] Beck, J.; Vartuli, J.; Roth, W.; Leonowicz, M.; Kresge, C.; Schmitt, K.; Chu, C.; Olson, O.; Sheppard, E.; McCullen, S.; Higgins, J.; Schlenker, J.; J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 10835.
- [55] Kresge, C.T.; Leonowicz, M.E.; Roth, W.J.; Vartuli, J.C.; Beck, J.S.; Nature 1992, 359, 710.
- [56] Rozwadowski, M.; Leżańska, M.; Włoch, J.; Erdmann, K.; Kornatowski, J.; Stud. Surf. Sci. Catal. 2002, 142, 755-762.
- [57] Ryoo, R.; Joo, S.H.; Jun, S.; J. Phys. Chem. B 1999, 103, 7743-46.
- [58] Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D.; Science 1998, 279, 548.
- [59] Xu, R.; Pang, W.; Yu, J.; Huo, Q.; Chen, J.; *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials*, 2007, John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd.
- [60] Jun, S.; Joo, S.H.; Ryoo, R.; Kruk, M.; Jaroniec, M.; Liu, Z.; Ohsuna, T.; Terasaki, O.; J. Am. Soc. 2000, 122, 10712-13.
- [61] Joo, S.H.; Choi, S.J.; Oh, I.; Kwak, J.; Liu, Z.; Terasaki, O.; Ryoo, R.; Nature 2001, 412, 169.
- [62] Kruk, M.; Jaroniec, M.; Kim, T.-W.; Ryoo, R.; Chem. Mater. 2003, 15, 2815-2823.
- [63] Fan, J.; Yu, C.; Wang, L.; Tu, B.; Zhao, D.; Sakamoto, Y. J.; Am. Chem. Soc. 2001, 123, 12113.
- [64] Kleitz F.; Choi, S.H.; Ryoo, R.; Chem. Commun. 2003, 2136-7.
- [65] Jang, J.; Oh, J. H.; Stucky, G. D.; Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4016.
- [66] Ravikovitch, P.I.; Neimark, A.V.; Langmuir 2002, 18, 1550.
- [67] Yoon, H.; Ko, S.; Jang, J.; Chem. Commun. 2007, 1468.
- [68] Han, C.-C.; Lee, J.-T.; Yang, R.-W., Han, C.-H.; Chem. Mater. 2001, 13, 2656.
- [69] Han, C.-C.; Lee, J.-T.; Chang, H.; Chem. Mater. 2001, 13, 4180.
- [70] Han, C.-C.; Lee, J.-T.; Yang, R.-W., Chang, H.; Han, C.-H.; Chem. Mater. 1999, 11, 1806.
- [71] Wang, Y.; Su, F.; Wood, C. D.; Lee, J. Y., Zhao, X. S.; Ind. Eng. Chem. Res. 2008, 47, 2294.
- [72] Wang, C.; Ma, D.; Bao, X.; J. Phys. Chem. C 2008, 112, 17596.
- [73] Dong, H.; Jr. Jones, W. E.; Langmuir 2006, 22, 11384.
- [74] Fuertes, A. B.; Centeno, T. A.; J. Mater. Chem. 2005, 15, 1079.
- [75] Yang, C.-M.; Weidenthaler C.; Spliethoff B.; Mayanna, M.; Schueth, F.; Chem. Mater. 2005, 17, 355.
- [76] Li, Y., Zou, B.; Hu, C.; Cao, M.; Carbon, 2016, 99, 79.
- [77] Raymundo-Piñero, E.; Salinas-Martínez de Lecea, C.; Linares-Solano, A.; Carbon 2000, 38, 335.
- [78] Li, K.; , Ling, L.; Lu, Ch.; , Qiao, W.; Liu, Z.; Liu, L.; Mochida, I.; Carbon 2001, 39, 1803.
- [79] Bagreev, A.; Bashkova, S.; Bandosz, T. J.; Langmuir 2002, 18, 1257.
- [80] Raymundo-Piñero, E.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A.; Carbon 2001, 39, 231.
- [81] Díez, N.; Álvarez, P.; Granda M.; Blanco, C.; Gryglewicz, G.; Wróbel-Iwaniec, I.; Śliwak, A.; Machnikowski, J.; Menéndez, R.; J of Coll. and Interf. Sci. 2014, 428, 36.
- [82] Nguyen, C.; Do, D.D.; Langmuir 2000, 16, 1319-1322; Terzyk, A.P.; Gauden, P.A.; Kowalczyk, P.; Carbon 2002, 40, 2879-2886; Gauden, P.A.; Kowalczyk, P.; Terzyk, A.P.; Langmuir 2003, 19, 4253-4268.
- [83] M. Pakula, M. Walczyk, S. Biniak, A. Świątkowski, Chemosphere, 2007, 69, 2009.
- [84] Haydar, S.; Moreno-Castilla, C.; Ferro-García, M.A.; Carrasco-Marín, F.; Rivera-Utrilla, J.; Perrard, A.; Joly, J.P.; Carbon 2000, 38, 1297-1308.
- [85] Szymański, G.S.; Karpiński, Z.; Biniak, S.; Świątkowski, A.; Carbon 2002, 40, 2627-2639.
- [86] Pradhan, B.K.; Sandle, N.K.; Carbon 1999, 37, 1323-1332.
- [87] Moreno-Castilla, C.; Ferro-García, M. A.; Joly, J. P.; Bautista-Toledo, I.; Carrasco-Marín, F.; Rivera-Utrilla, J.; Langmuir 1995, 11, 4386-4392.
- [88] Otake, Y.; Jenkins, R.G.; Carbon 1993, 31, 109-121.
- [89] Linares-Solano, A.; Salinas-Martínez de Lecea, C.; Cazorla-Amorós, D.; Joly, J. P.; Charcosset, H.; Energy & Fuels 1990, 4, 467-474.
- [90] Arango, D.I.; Zapata-Benabith, Z.; Arenas, E.C.; Perez-Osorno, J.C.; Journal of Materials Science: Materials in Electronics <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9132-y>.
- [91] Wang, D.; Li, F.; Liu, M.; Cheng H.; New Carbon Mater 2007, 22, 307-314.

- [92] Jun, S.; Choi, M.; Ryu, S.; Lee, H.-Y.; Ryoo, R.; *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2003, 146, 37-40.
- [93] Stein, A.; Joo, Wang, Z.; Fierke, M.A.; *Adv. Mater.* 2009, 21, 265-293.
- [94] Lázaro, M.J.; Calvillo, L.; Bordejé, E.G.; Moliner, R.; Juan, R.; Ruiz, C.R.; *Micropor. Mesopor. Mater.* 103 (2007) 158–165.
- [95] Bazuła, P.A.; Lu, A.-H.; Nitz, J.-J.; Schüth, F.; *Micropor. Mesopor. Mater.* 2008, 108, 266–275.
- [96] Ren, T.-Z.; Liu, L.; Zhang, Y.; Yuan, Z.-Y.; *J Solid. State. Electrochem.*, 2013, 17, 2223–2233.
- [97] Zhang, W.; Luo, Q.; Duan, X.; Zhou, Y.; Pei, C.; *Mater. Res. Bull.* 2014, 50, 73-78.
- [98] Abe, M.; Kawashima, K.; Kozawa, K.; Sakai, H.; Kaneko, K.; *Langmuir* 2000, 16, 5059-5063.
- [99] Xia, K.; Gao, Q.; Jiang, J.; Hu, J.; *Carbon* 2008, 46, 1718-1726.
- [100] Schmuhl, R.; Krieg, H.M.; and Keizer, K.; *Water SA* 2001, 27, 1–7.
- [101] Kumar, M.N.V.R.; *React. & Func. Polym.* 2000, 46, 1–27.
- [102] Wang X.; Du, Y.; Liu, H.; *Carbohydr. Polym.* 2004, 56, 21–26.
- [103] Khan, A.; Mehmood, S.; Shafiq M.; Yasin, T.; Akhter, Z.; Ahmad, S.; *Rad. Phys. and Chem.* 2013, 91, 138-142.
- [104] Tripathi, N.; Choppala, G.; Singh, R.J.; *J of Geochem. Explor.* 2017, 182, B, 180-184.
- [105] Zheng, H.; Huang, Z.; and Che, S.; *Dalton Trans.* 2012, 41, 5038–5044.
- [106] Ayers, M.R.; Hunt, A.J.; *J Non. Crystal. Solids* 2001, 285, 123–127.
- [107] Delair, T.; *Eur J Pharm Biopharm* 2011, 78, 10–18.
- [108] Hao, P.; Zhao, Z.; Leng, Y.; Tian, J.; Sang, Y.; Boughton, R.I.; Wong, C.P.; Liu, H.; Yang, B.; *Nano Energy* 2015, 15, 9-23.
- [109] Fan, X.; Zhang, L.; Zhang, G.; Shu, Z.; Shi, J.; *Carbon* 2013, 61, 423-430.
- [110] Qu, J.; Geng, C.; Lv, S.; Shao, G.; Ma, S.; Wu, M.; *Electrochim. Acta* 2015, 176, 982-988.
- [111] Lota, K.; Acznik, I.; Sierczynska, A.; Lota, G.; *Mater. Letters* 2016, 173, 72-75.
- [112] Qiao, Y.; Chen, S.; Liu, Y.; Sun, J.; Shi, J.; Pedersen, C.M.; Wang, Y.; Hou, X.; *Carbohydr. Polym.* 2016, 133, 163-170.
- [113] Wen, Y.; Ma, J.; Chen, J.; Shen, C.; Li, H.; Liu, W.; *Chem. Eng. J* 2015, 259, 372-380.
- [114] Quignard, F.; Valentin, R.; and Di Renzo, F.; *New J. Chem.* 2008, 32, 1300–1310.
- [115] Yang, L.; Zhang, A.; and Zheng, X.; *Energy & Fuels* 2009, 23, 3859–3865.
- [116] Wang, L.; Zheng, Y.; Wang, X.; Chen, S.; Xu, F.; Zuo, L.; Wu, J.; Sun, L.; Li, Z.; Hou, H.; and Song, Y.; *ACS Appl. Mater. Interf.* 2014, 6, 7117–7125.
- [117] Hu, Y.; Wang, H.; Yang, L.; Liu, X.; Zhang, B.; Liu, Y.; Xiao, Y.; Zheng, M.; Lei, B.; Zhang, H.; and Fuc, H.; *J Electrochem. Soc.* 2013, 160, H321-H326.
- [118] Nguyen, T.-D.; Shopsowitz, K.E.; and MacLachlan, M.J.; *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2, 5915-5921.
- [119] Stepniak, I.; Galinski, M.; Nowacki, K.; Wysokowski, M.; Jakubowska, P.; Bazhenov, V.V.; Leisegang, T.T.; Ehrlich, H.; and Jesionowski, T.; *RSC Adv.* 2016, 6, 4007-4013.
- [120] Ilnicka, A.; Gauden, P.A.; Terzyk, A.P.; Lukaszewicz, J.P.; *J Nanosci. Nanotechnol.* 2016, 16, 2623-2631.
- [121] Wanjun, T.; Cunxin, W.; Donghua, C.; *Polymer. Degrad. Stab.* 2005, 87, 389-394.
- [122] White, R.J.; Antonietti, M.; Titirici, M.M.; *J. Mater. Chem.* 2009, 19, 8645–8650.
- [123] Kucinska, A.; Cyganiuk, A.; Lukaszewicz, J.P.; *Carbon* 2012, 50, 3098-3101.
- [124] Zawadzki, J.; Kaczmarek, H.; *Carbohydr. Polym.* 2010, 80, 394–400.
- [125] Bengisu, M.; Yilmaz, E.; *Carbohydr. Polym.* 2002, 50, 165–175.
- [126] Zeng, L.; Qin, C.; Wang, L.; Li, W.; *Carbohydr. Polym.* 2011, 83, 1553–1557.
- [127] Kucinska, A.; Walczyk, M.; Lukaszewicz, J.P.; *Mater. Sci. Eng. C*, 2015, 52, 31-36.
- [128] Ling, Z.; Wang, G.; Zhang, M.; Fan, X.; Yu, C.; Yang, J.; Xiao, N.; and Qiu, J.; *Nanoscale* 2015, 7, 5120–5125.
- [129] Wróbel-Iwaniec, I.; Díez, N.; Gryglewicz, G.; *Int. J Hydrog. Energ.* 2015, 40, 5788–5796.
- [130] Śliwak, A.; Díez, N.; Miniach, E.; Gryglewicz, A.; *J Appl. Electrochem.* 2016, 46, 667–677.
- [131] Guo, D.; Wei, H.; Chen, X.; Liu, M.; Ding, F.; Yang, Z.; Yang, Y.; Wang, S.; Yang, K.; Huang, S.; *J. Mater. Chem. A*, 2017, 5, 18193–18205.
- [132] Katada, N.; Ii, Y.; Nakamura, M.; Niwa, M.; *J Jap. Petrol. Inst.* 2003, 46, 392-395.
- [133] Muniz, J.; Herro, J. E.; Fuertes, A.B.; *Appl. Catal. B: Env.* 1998, 18, 171-179.
- [134] Zhao, X.S.; Gai, G.Y.; Wang, Z.Z.; Wang, Q.X.; Yang, Y.H.; Luo, J.S.; *Appl. Catal B: Env.* 1994, 3, 229-238.
- [135] Yang, F.H.; Yang, R.T.; *Carbon* 2003, 41, 2149-2158.

- [136] Stöhr, B.; Boehm, H.P.; Schlögl, R.; Carbon 1991, 29, 707-720.
- [137] Zawadzki, J.; Carbon 1987, 25, 431-436.
- [138] Atammy, F.; Blöcker, J.; Dübotzky, A.; Kurt, H.; Timpe, O.; Loose, G.; Mahdi, W.; Schlögl, R.; Mol. Phys. 1992, 76, 851-886.
- [139] Boehm, H.P.; Mair, G.; Stoehr, T.; de Rincon, A.R.; Tereczki, B.; Fuel 1984, 63, 1061-1063.
- [140] Raymundo-Piñero, E.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A.; Carbon 2003, 41, 1925-1932.
- [141] Strelko, V.V.; Kuts, V.S.; Thrower, P.A.; Carbon 2000, 38, 1499-1524.
- [142] Lozano-Castelló, D.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A.; Shiraishi, S.; Kurihara, H.; Oya, A.; Carbon 2003, 41, 1765-1775.
- [143] Torchała, K.; Kierzek, K.; Machnikowski, J.; Electrochim. Acta 2012, 86, 260-267.
- [144] a) Kim, T.; Lim, S.; Kwon, K.; Hong, S.-H.; Qiao, Q.; Rhee, C.K.; Yoon, S.-H.; Mochida, I.; Langmuir 2006, 22, 9086-9088; b) Serp, P.; Figueredo, J.L. (Eds.), Carbon Materials for Catalysis, first ed., John Wiley & Sons Inc, Hoboken, NJ, 2009.
- [145] Xing, W.; Qiao, S.Z.; Ding, R.G.; Li, F.; Lu, G.Q.; Yan, Z.F.; Cheng, H.M.; Carbon 2006, 44, 216-224.
- [146] Vix-Guterl, C.; Frąckowiak, E.; Jurewicz, K.; Firebe, M.; Parmentier, J.; Béguin, F.; Carbon 2005, 43, 1293-1302.
- [147] Gavrilov, N.; Pašti, I.A.; Vujković, M.; Tarvas-Sejdic, J.; Ćirić-Majnović, G.; Mentus, S.V.; Carbon 2011, 50, 3915-3927.
- [148] Moreno-Castilla, C.; Carrasco-Marín, F.; Maldonado-Hódar, F.J.; Rivera-Utrilla, J.; Carbon 1998, 36, 145-151.
- [149] Xu, B.; Hou, S.; Cao, G.; Wu, F.; Yang, Y.; J. Of Mater. Chem. 2012, 22, 19088-19093.
- [150] Yu, S.; Wang, H.; Hu, C.; Zhu, Q.; Qiao, N.; Xu, B.; J. Mater. Chem. A 2016, 4, 16341-48.
- [151] Xu, B.; Hou, S.; Zhang, F.; Cao, G.; Chu, M.; Yang, Y.; J. Of Electroanal. Chem. 2014, 712, 146-150.
- [152] Mao, Y.; Duan, H.; Xu, B.; Zhang, L.; Hu, Y.; Zhao, C.; Wang, Z.; Chen, L.; Yang, Y.; Energy Environ. Sci. 2012, 5, 7950-7955.
- [153] Chen, X.Y.; Chen, C.; Zhang, Z.J.; Xie, D.H.; J. Mater. Chem. A 2013, 1, 10903-10911.
- [154] Guan, Z.; Liu, H.; Xu, B.; Hao, X.; Wang, Z.; Chen, L.; J. Mater. Chem. 2015, 3, 7849-7854.
- [155] Dhawale, D. S.; Mane, G. P.; Joseph, S.; Anand, C.; Ariga, K.; Vinu, A.; Chem. Phys. Chem. 2013, 14, 1563-1569.
- [156] Mane, G.P.; Talapaneni, S.N.; Anand C.; Varghese, S.; Iwai, H.; Ji, Q.; Ariga, K.; Mori, T.; Vinu, A.; Adv. Funct. Mater. 2012, 22, 3596-3604.
- [157] Ulfa, M.; Trisunaryanti, W.; Falah, I. I.; Kartini, I.; and Sutarno, M.J.; Appl. Chem. 2011, 7, 1-8.
- [158] Nam, G.; Park, J.; Kim, S.T.; Shin, D.; Park, N.; Kim, Y.; Lee, J.-S.; Cho, J.; Nano Lett. 2014, 14, 1870-76.
- [159] Schnepf, Z.; Zhang, Y.; Hollamby, M. J.; Pauw, B.R.; Tanaka, M.; Matsushita, Y.; Sakka, Y.; J. Of Mater. Chem. A 2013, 1, 13576-13581.
- [160] Alabadi, A.; Razzaque, S.; Yang, Y.; Chen, S.; Tan, B.; Chem. Eng. J. 2015, 281, 606-612.
- [161] Huang, W.; Zhang, H.; Huang, Y.; Wang, W.; Wei, S.; Carbon 2011, 49, 838-843.
- [162] Qian, W.; Sun, F.; Xu, Y.; Qiu, L.; Liu, C.; Wang, S.; Yan, F.; Energy Environ. Sci. 2014, 7, 379-386.
- [163] Si, W.; Zhou, J.; Zhang, S.; Li, S.; Xing, W.; Zhuo, S.; Electrochim. Acta 2013, 107, 397-405.
- [164] Yun, Y.S.; Cho, S.Y.; Shim, J.; Kim, B.H.; Cheng, S.-J.; Baek, S.J.; Huk, Y.S.; Tak, Y.; Park, Y.W.; Park, S.; Jin, H.-J.; Adv. Mater. 2013, 25, 1993-1998.
- [165] Liang, Y.; Wu, D.; Fu, R.; Sci. Rep. 2013, 3, 1119-1125.
- [166] Li, Z.; Xu, Z.; Tan, X.; Wang, H.; Holt, C.M.B.; Stephenson, T.; Olsen, B.C.; Mitlin, D.; Energy Environ. Sci. 2013, 6, 871-878.
- [167] Li, Z.; Zhang, L.; Amirkhiz, B.S.; Tan, X.; Xu, Z.; Wang, H.; Olsen, B. C.; Holt, C.M.B.; Mitlin, D.; 2012, Adv. Energy Mat. 2012, 2, 431-437.
- [168] Zhang, C.; Antonietti, M.; Fellingner, T.-P.; Adv. Func. Mater. 2014, 24, 7655-7665.
- [169] Teng, D. From chitin to chitosan. In: Chitosan-based hydrogels: functions and applications. Taylor&Francis; 2011. P. 1-37. ISBN 9781439821145.
- [170] Han, S.; Sohn, K.; Hyeon, T.; Chem. Mater. 2000, 12, 3337-41.
- [171] Adrizzzone, S.; Fregonara, G.; Trasatti, S.; Electrochim. Acta 1990, 35, 263-7.
- [172] Kawanishi, N.; Christenson, N.K.; Ninham, B.W.; J. Phys. Chem. 1990, 94, 4611.
- [173] Cosgrove, T.; Hone, J.H.E.; Howe, A.M.; Heenan, R.K.; Langmuir 1998, 14, 5376.
- [174] Persello, J.; Adsorption on silica surface; *Surf. Sci. Series*, Marcel Dekker, New York 2000, Vol. 90, p. 31.

9. Tabelaryczne zestawienie osiągnięć w pracy naukowo-badawczej*

Rodzaj publikacji	Przed uzyskaniem stopnia doktora	Po uzyskaniu stopnia doktora	Po uzyskaniu stopnia doktora habilitowanego	Razem
Czasopisma z IF wyróżnione w Journal Citation Reports	9	12		17
Czasopisma bez IF wyróżnione w Journal Citation Reports	-	3**		3
Razem publikacje wyróżnione w JCR	9	15		24
Publikacje w recenzowanym czasopiśmie krajowym lub zagranicznym	-	-		-
Razem publikacje	9	15		24
Rozdział w monografii	-	1		1
Patenty UP RP	-	-		-
IMPACT FACTOR	20,884	28,640		49,524
Liczba punktów MNiSW	160	333		493
Liczba cytowań według bazy Web of Science Core Collection	110	193		303
Liczba cytowań (bez autocytowań) według bazy Web of Science Core Collection	87	178		265
Indeks Hirscha według bazy Web of Science Core Collection	11			
Autorstwo i współautorstwo wykładów i komunikatów konferencyjnych i zjazdowych	4/13&	10		14/23
Postery konferencyjne i zjazdowe	2/4	12/17		14/21
Razem wszystkie wystąpienia konferencyjne i zjazdowe	6/17	22/27		28/44
Corresponding author	-	12		12
First author	-	10		10
Projekty badawcze (kierownik)	-	-		-
Projekty badawcze (główny wykonawca)	1	-		1
Recenzowanie artykułów w czasopismach zagranicznych	-	8		8

& Bibliometria/stan faktyczny.

* Zestawienie osiągnięć naukowo-badawczych opracowałam w oparciu o bibliometrię przygotowaną przez Bibliotekę Główną UMK w dniu 11.03.2019 r. ** Czasopisma te posiadały Impact Factor, ale: Stud. Surf. Sci. Catal. przed 2008 r.; J. Of Mater. Chem., podzieliło się w roku publikowania na A, B, C; z J. Phys. Chem. A i B, wydzieliła się część C, w której publikowałam

Spis treści

I.	Imię i nazwisko	2
II.	Posiadane dyplomy, stopnie naukowe – nazwa, miejsce i rok ich uzyskania oraz tytuł rozprawy doktorskiej.....	2
III.	Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych.....	2
IV.	Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003.....	2
1.	<i>Tytuł</i>	2
2.	<i>Publikacje wchodzące w skład osiągnięcia naukowego.....</i>	2
3.	<i>Wprowadzenie.....</i>	5
3.1	<i>Dlaczego właśnie azot? Postacie azotu w strukturze węglowej i właściwości materiału wynikające z ich występowania</i>	5
3.2	<i>Wprowadzenie azotu do struktury węglowej – prekursorzy zawierające azot lub modyfikacja po syntezie, jako punkt odniesienia mojej pracy</i>	6
3.3	<i>Wybrane mezoporowate materiały krzemianowe jako templaty w syntezie replik węglowych - inspiracja do moich badań.....</i>	8
4.	<i>Cel rozprawy habilitacyjnej.....</i>	10
5.	<i>Mezoporowate materiały węglowe z azotem i bez azotu otrzymane przy użyciu szablonów krzemianowych SBA-15, MLV, KIT-6 lub polimeru trójblokowego F127.....</i>	13
5.1	<i>Mezoporowate materiały węglowe z azotem otrzymane z pirolu w odniesieniu do węgla – replik z sacharozy</i>	13
5.2	<i>Generowanie powierzchniowych grup funkcyjnych zawierających azot, tlen, lub azot i tlen w procesie nitrowania i redukcji mezoporowatych uporządkowanych materiałów węglowych otrzymanych z sacharozy lub floroglucyny.....</i>	19
5.2.1	<i>Wstęp.....</i>	19
5.2.2	<i>Modyfikacje mezoporowatych materiałów węglowych w procesach nitrowania i redukcji</i>	20
5.3	<i>Osiągnięcia dotyczące mezoporowatych materiałów węglowych z azotem i bez azotu otrzymanych przy użyciu szablonów krzemianowych SBA-15, MLV, KIT-6 lub polimeru trójblokowego F127 (H1-H5 oraz w temacie utleniania SO₂ H7).....</i>	23
6.	<i>Mezoporowate materiały węglowe uzyskane z surowców naturalnych wobec krzemianowych templatów typu Ludox</i>	26
6.1	<i>Mezoporowate materiały węglowe uzyskane z chitozanu</i>	26
6.2	<i>Materiały węglowe uzyskane z żelatyn wobec krzemianowego templaty Ludox AS-40 w odniesieniu do materiałów z chitozanu syntetyzowanych wobec tego typu templatów.....</i>	32
6.3	<i>Osiągnięcia i wnioski dotyczące materiałów węglowych wzbogaconych azotem, otrzymanych z surowców naturalnych [prace H6-H10].....</i>	37
7.	<i>Podsumowanie i kierunki badań na przyszłość.....</i>	39
8.	<i>Literatura.....</i>	40
9.	<i>Tabelaryczne zestawienie osiągnięć w pracy naukowo-badawczej.....</i>	45

26.04.2018
Maria Veżanśko