



**POLITECHNIKA  
GDAŃSKA**

WYDZIAŁ CHEMICZNY



Imię i nazwisko autora rozprawy: Maria Krystyna Rybarczyk

Dyscyplina naukowa: Technologia Chemiczna

## ROZPRAWA DOKTORSKA

Tytuł rozprawy w języku polskim: „Węglowe nanomateriały elektrodowe otrzymane z chitozanu i łusek ryżowych”

Tytuł rozprawy w języku angielskim: „Carbonaceous electrode nanomaterials obtained from chitosan and rice husks”

Promotor
<i>podpis</i>
Dr hab. inż. Marek Lieder

*Składam serdeczne podziękowania mojemu Promotorowi  
Dr hab. inż. Markowi Lieder za życzliwość, zrozumienie, wsparcie oraz cenne rady i dyskusje  
podczas studium doktoranckiego oraz w trakcie realizacji niniejszej pracy,  
Profesor Magdalenie Titirici (Queen Mary University of London),  
Dr Ewarystowi Mendyk (Laboratorium Analityczne UMCS w Lublinie),  
Profesorowi Rodney Ruoff (National Institute of Science and Technology - UNIST)  
za możliwość realizacji badań podczas staży naukowych,  
Rodzinie i Przyjaciołom za okazaną  
cierpliwość, wyrozumiałość oraz wsparcie.*

*Pracę dedykuję mojemu Tacie Gierkowi  
R.I.P.*

*„Nikomu z nas życie, zdaje się, bardzo łatwo nie idzie, ale cóż robić, trzeba mieć odwagę i głównie  
wiarę w siebie, w to, że się jest do czegoś zdolnym i że do tego czegoś dojść potrzeba.  
A czasem wszystko się pokieruje dobrze, wtedy kiedy najmniej się człowiek tego spodziewa”  
Maria Skłodowska - Curie*

## „Węglowe nanomateriały elektrodowe otrzymywane z chitozanu i łusek ryżowych”

Podstawę niniejszej dysertacji stanowią publikacje:

- [Załącznik 1] **M.K. Rybarczyk**, M. Lieder, M. Jablonska, N-doped mesoporous carbon nanosheets obtained by pyrolysis of chitosan-melamine mixture for oxygen reduction reaction in alkaline media, RSC Adv., 2015, 5, 44969–44977, DOI: 10.1039/C5RA05725F; IF=3,84
- [Załącznik 7] **M.K. Rybarczyk**, E. Gontarek, M. Lieder, M.-M. Titirici, Salt melt synthesis of curved nitrogen-doped carbon nanostructures: ORR kinetics boost, Appl. Surf. Sci., 2018, 435, 543–551, DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.11.064, IF=3,387
- [Załącznik 14] **M.K. Rybarczyk**, H.-J. Peng, C. Tang, M. Lieder, Q. Zhang, M.-M. Titirici, Porous Carbon Derived from Rice Husks as Sustainable Bioresources: Insights into the Role of Micro-/Mesoporous Hierarchy in Hosting Active Species for Lithium–Sulphur Batteries, Green Chem., 2016, 18, 5169–5179, DOI: 10.1039/C6GC00612D, IF=9,125
- [Załącznik 23] **M.K. Rybarczyk**, Y. Li, M. Qiao, Y.-S. Hu, M.-M. Titirici and M. Lieder, Hard carbon derived from rice husk as low cost negative electrodes in Na-ion batteries, Journal of Energy Chemistry 2018, DOI: 10.1016/j.jechem.2018.01.025, IF=2,594

<b>WYKAZ SKRÓTÓW I AKRONIMÓW .....</b>	<b>6</b>
<b>STRESZCZENIE .....</b>	<b>7</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>8</b>
<b>1. CZĘŚĆ LITERATUROWA.....</b>	<b>9</b>
1.1. WPROWADZENIE.....	9
1.2. WĘGLOWE MATERIAŁY ELEKTRODOWE.....	9
a) <i>charakterystyka ogólna</i> .....	9
b) <i>węgłe katalityczne - modyfikowane niemetalami</i> .....	10
c) <i>węgłe o szczególnej strukturze</i> .....	13
1.3. WĘGŁE ELEKTRODOWE OTRZYMYWANE Z BIOPOLIMERÓW .....	14
1.4. REAKCJA REDUKCJI TLENU NA WĘGLACH MODYFIKOWANYCH NIEMETALAMI .....	17
1.5. OGNIAW LITOWO-SIARKOWE ORAZ SODOWO-JONOWE.....	21
1.10. METODY BADAWCZE WYKORZYSTYWANE W PRACY .....	23
1.10.1. <i>Techniki mikroskopowe (SEM, HRTEM, AFM)</i> .....	23
1.10.2. <i>Techniki spektroskopowe (Raman, XPS)</i> .....	23
1.10.3. <i>Dyfrakcja rentgenowska (XRD)</i> .....	24
1.10.4. <i>Metody fizyczne (TGA, BET)</i> .....	24
1.10.5. <i>Metody elektrochemiczne</i> .....	25
<b>2. CEL I ZAKRES PRACY .....</b>	<b>27</b>
<b>3. TEZY PRACY .....</b>	<b>28</b>
<b>4. PRZEDSTAWIENIE NAJWAŻNIEJSZYCH OSIĄGNIĘĆ.....</b>	<b>29</b>
<b>5. PODSUMOWANIE .....</b>	<b>35</b>
<b>6. LITERATURA .....</b>	<b>36</b>
<b>DOROBEK NAUKOWY .....</b>	<b>42</b>
<b>WYKAZ ZAŁĄCZNIKÓW.....</b>	<b>48</b>

## Wykaz skrótów i akronimów

AFM	-	mikroskopia sił atomowych (ang. atomic force microscopy)
CS	-	chitozan (ang. chitosan)
EIS	-	spektroskopia impedancyjna (ang. Electrochemical Impedance Spectroscopy)
$E_{\text{onset}}$	-	potencjał początkowy [V]
HMF	-	hydroksymetylofurfural (ang. hydroxymethylfurfural)
HRTEM	-	transmisyjna mikroskopia elektronowa o wysokiej rozdzielczości (ang. high-resolution transmission electron microscopy)
HTC	-	hydrotermalna karbonizacja (ang. hydrothermal carbonization)
ORR	-	reakcja redukcji tlenu (ang. oxygen reduction reaction)
RH	-	łuski ryżowe (ang. rice husks)
RHE	-	odwracalna elektroda wodorowa (ang. reversible hydrogen electrode)
SEM	-	skaningowa mikroskopia elektronowa (ang. scanning electron microscopy)
TOF	-	częstotliwość cykli katalitycznych (ang. turnover frequency) [ $e \text{ miejsce}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ]
XPS	-	spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania X (ang. X-ray photoelectron spectroscopy)
XRD	-	rentgenografia strukturalna/dyfrakcja rentgenowska (ang. X-ray crystallography)

## Streszczenie

Rozrost gospodarczy poszczególnych państw zwiększa zapotrzebowanie na energię elektryczną, która w większości pochodzi z paliw kopalnych. Rozwój niekonwencjonalnych źródeł energii elektrycznej, takich jak ogniwa paliwowe, oraz jej magazynowania stanowią ważny element zapewnienia bezpieczeństwa energetycznego kraju. W tym kontekście kluczowe są węglowe materiały elektrodowe charakteryzujące się szczególnymi właściwościami strukturalnymi.

Badania realizowane w ramach niniejszej rozprawy ukierunkowane są na opracowanie preparatyki, analizę właściwości fizykochemicznych i aktywności elektrokatalitycznej karbonizatów otrzymanych z odnawialnych biosurowców: chitozanu oraz łusek ryżowych.

Metoda zwęglania chitozanu i melaminy oraz ich późniejsza aktywacja wpływa na teksturę, w tym chropowatość układu. Zmiana środowiska reakcji karbonizacji chitozanu (piroliza w stopionej soli  $\text{LiCl/ZnCl}_2$ ) prowadzi do zakrzywionych warstw grafenowych o właściwościach elektrokatalitycznych. Wyższe uzyskiwane prądy kinetyczne oraz liczba moli wymienianych elektronów w reakcji redukcji tlenu potwierdzają aktywny wpływ azotowych ugrupowań funkcyjnych (położonych na krawędziach matrycy węglowej) oraz zakrzywionych domen węglowych.

Łuski ryżowe z naturalnie występującą krzemionką stanowią potencjalny prekursor do otrzymania karbonizatów o regulowanej porowatości. W rozprawie wykazano, że zdolność do magazynowania ładunku zależy tylko od ilości miejsc adsorpcyjnych, defektów krawędzi lub płaszczyzn w tych strukturach.

Podjęte działania posłużyły udowodnieniu tezy pracy, iż odpowiedni dobór metody preparatyki ma istotny wpływ na budowę materiału węglowego i skutkuje istotnymi różnicami w jego właściwościach elektrodowych.

Takie proekologiczne podejście sprzyja rozwojowi społecznemu opartemu na racjonalnej gospodarce źródłami odnawialnymi, w tym konstruowaniu materiałów dla konwersji i magazynowania energii elektrycznej.

## Abstract

The economic growth of a country leads to the increase of the electricity demand, which mostly comes from fossil fuels. The development of unconventional energy sources, such as fuel cells, and its storage are an important key in order to ensure the country's energy security. In this context, the carbonaceous electrode materials characterized by special structural properties are of key importance.

The primary concern of this doctoral thesis is to focus on the the preparation and analysis of physicochemical properties and electrocatalytic activity of carbonaceous material obtained from renewable bioresources: chitosan and rice husks.

The method of carbonizing chitosan and melamine and their subsequent activation affect the texture, including the roughness of the system. The change of the chitosan carbonation reaction environment (pyrolysis in the molten salt LiCl / ZnCl<sub>2</sub>) leads to curved graphene layers with electrocatalytic properties. The higher electron transfer number and the kinetic currents in the oxygen reduction reaction implies an effect between the nitrogen groups, possibly those located at the carbon matrix edges, and the curved structure.

Rice husk with naturally occurring silica can be treated as a potential precursor for obtaining controlled porosity. The dissertation has shown that the charge storage capacity depends only on quantity of adsorption sites, either defects, edges or planes in the structures.

The conducted research has proved the thesis that the proper selection of the preparation method has significant impact on the structure of activated carbon and results in significant differences in its electrode properties.

The sustainable, pro-ecological approach promotes social development based on a rational economy of renewable sources, which includes the construction of materials for the energy conversion and storage devices.



## 1. Część literaturowa

### 1.1. Wprowadzenie

Wzrost liczby ludzi na Ziemi oraz rozwój gospodarczy poszczególnych państw zwiększają zapotrzebowanie na energię elektryczną, która w większości pochodzi z paliw kopalnych - węgla, ropy i gazu. Ich spalanie uwalnia duże ilości dwutlenku węgla do atmosfery. Nowe rozwiązania powinny ograniczać emisję CO<sub>2</sub>. Postęp niekonwencjonalnych źródeł energii elektrycznej, takich jak ogniwa paliwowe (np. bioogniwa enzymatyczne, mikrobiologiczne ogniwa paliwowe) oraz jej magazynowania (baterie, akumulatory, superkondensatory) stanowią główne trendy w zakresie światowej gospodarki energetyczno-cieplnej.

Do rozwoju proekologicznych źródeł energii potrzebne są materiały elektrodowe posiadające następujące właściwości:

- (i) trwałość objawiającą się stałą aktywnością bez względu na ilość cykli pomiarowych w środowisku elektrolitu
- (ii) nietoksyczność
- (iii) konkurencyjność cenowa.

Na skutek pożaru w Laboratorium Katedry Technologii Chemicznej Politechniki Gdańskiej (styczeń 2016) materiał badawczy został bezpowrotnie zniszczony, w wyniku czego odtworzyłam część materiałów węglowych i następnie dokonałam ich charakterystyki.

### 1.2. Węglowe materiały elektrodowe

#### a) charakterystyka ogólna

Węglowe materiały elektrodowe otrzymuje się przede wszystkim z surowców naturalnych, jakimi są materiały lignino-celulozowe (drewno, pestki, bioodpady). Surowce organiczne o budowie polimerowej w wyniku obróbki termicznej w atmosferze gazu obojętnego (termiczna destrukcja prekursora węglowego = karbonizacja/piroliza = zwęglanie) dają izotropowe węgle niegrafityzujące. Kształtowanie struktury porowatej materiału węglowego ma miejsce podczas procesu jego karbonizacji. We wczesnym jego etapie następuje rozpad mniej trwałych wiązań w sieci polimerowej oraz powstawanie wolnych makromolekuł. Jednocześnie dochodzi do ubytku części substancji lotnych (w postaci wody, dwutlenku węgla, metanolu, metanu) oraz przegrupowanie atomów węgla w stabilniejszą formę sześciocząłowego pierścienia. Wytwarzane są także wiązania poprzeczne pomiędzy makromolekułami.

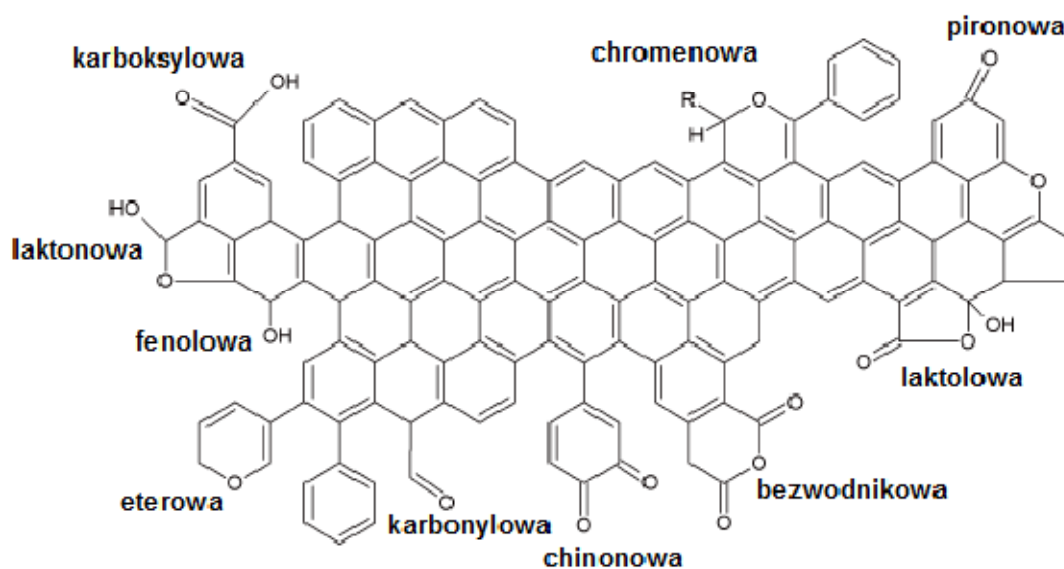
Właściwości elektrodowe uzależnione są od struktur:

- (i) powierzchniowej (defekty, pofałdowania, zakrzywienia) oraz
- (ii) wewnętrznej (węgiel amorficzny nieprzewodzący, krystaliczny, odległości międzypłaszczyźniane).

## b) węgle katalityczne - modyfikowane niemetalami

Zmian w strukturze materiału węglowego dokonuje się przez wprowadzenie grupy funkcyjnej, określonego atomu – domieszkowanie<sup>1</sup>. Podstawienie za pomocą grupy funkcyjnej lub pojedynczego atomu odbywa się poprzez redukcję zaadsorbowanego produktu pośredniego. Po procesie zwęglania można traktować materiał plazmą lub substancjami chemicznymi. Właściwości podstawionego heteroatomami materiału węglowego wynikają z asymetrii gęstości spinu - przesunięcia energii wiązania C–C, delokalizacją ładunku oraz zmniejszenia przerwy energetycznej pomiędzy najwyższym zajmowanym orbitalem molekularnym (HOMO) a najniższym niezajętym orbitalem molekularnym (LUMO) [1–2]. Obecność powierzchniowych grup tlenowych (rys. 1) poprawia ich właściwości elektrochemiczne, adsorpcyjne, katalityczne, kwasowo-zasadowe, utleniająco-redukujące oraz hydrofobowo-hydrofilowe [3]. Grupy te mogą powstawać w następstwie utleniania np. powietrzem, kwasem azotowym, nadtlenkiem wodoru [4]. Grupy tlenowe mogą pojawić się w strukturze węglowej w wyniku samoczynnej chemisorpcji pierwiastka tlenu na powierzchni materiału węglowego lub poprzez aktywację utleniaczami gazowymi i ciekłymi.

Symulacje obliczeniowe wskazują, że tlenowe grupy pironowe i chinonowe na węglu zmieniają gęstość elektronową na powierzchni elektrokatalizatora, co sprzyja adsorpcji tlenu w wybranych miejscach. Z przeglądu literatury przedmiotu wynika, że adsorpcja grupy pironowej może prowadzić do korzystnego przesunięcia potencjału redukcji tlenu [5]. Delokalizacja ładunku spowodowana funkcjonalizacją tlenu w miejscach brzegowych powierzchni elektrokatalizatora może wpływać na przebieg adsorpcji O<sub>2</sub> i w konsekwencji zainicjowanie bezpośredniego mechanizmu ORR [6–8]. Selektywne usuwanie tlenowych grup funkcyjnych ma pozytywny wpływ na E<sub>onset</sub>. Jednak, średnia liczba moli wymienianych elektronów wynosi 2,6, co wskazuje, że ORR biegnie drogą pośrednią [6]. Zauważono, że obecność grup zawierających tlen dla układów z katalizatorami metalicznymi wpływa na ich odporność na spiekanie, co ogranicza dezaktywację spowodowaną m.in. ograniczeniem miejsc katalitycznie aktywnych.

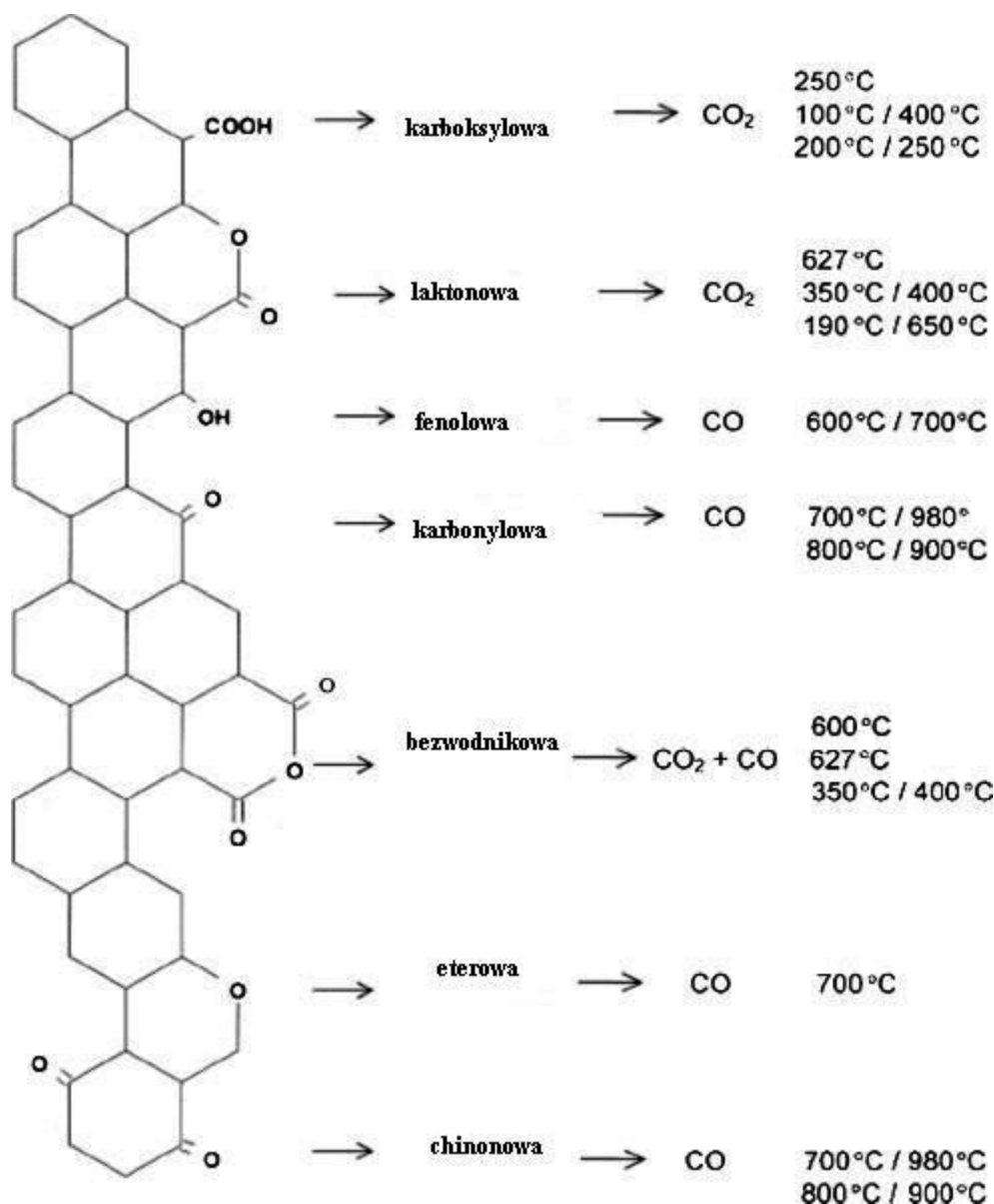


Rys. 1. Tlenowe grupy funkcyjne

Wygrzewanie materiału, w atmosferze gazu obojętnego, do temperatury 1000°C usuwa większość grup tlenowych oraz zmienia charakter chemiczny powierzchni

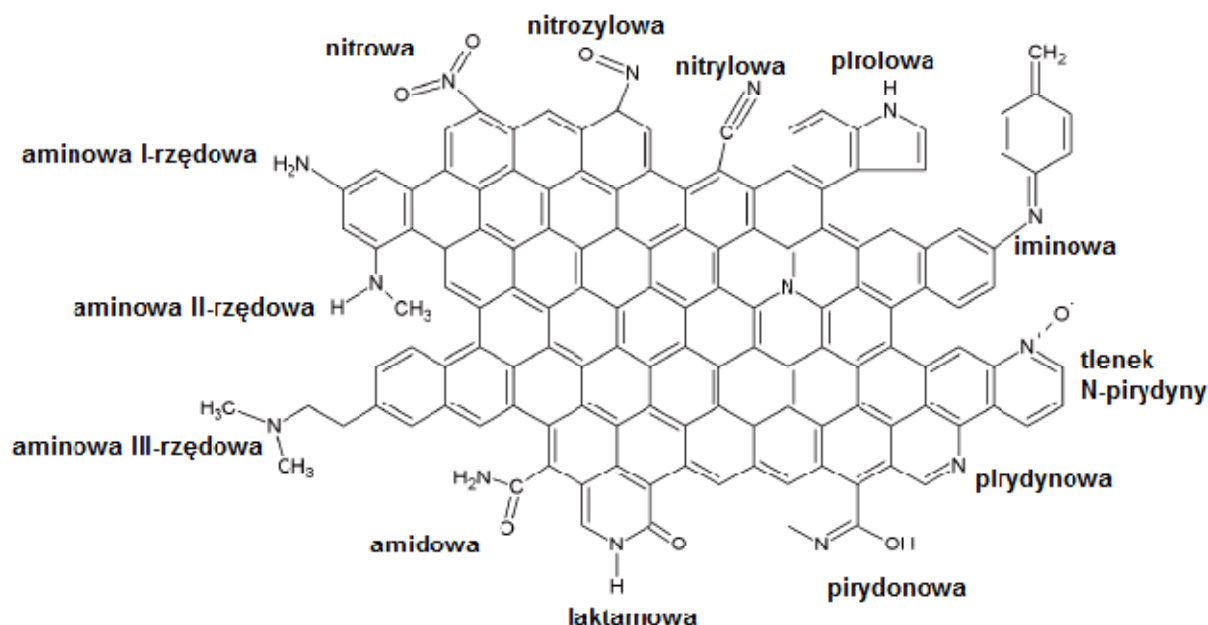
<sup>1</sup> Przez podstawnik rozumieć należy zastąpiony atom węgla w strukturze. Domieszkowanie obejmuje wiązanie chemiczne z węglem (np. estry, fosforany), lecz go nie zastępuje. Modyfikowany to podstawiony i/lub domieszkowany węgiel, bez rozstrzygnięcia charakteru chemicznego oddziaływania.

z kwasowego na zasadowy [9]. Na rysunku 2 zaznaczono graniczne temperatury rozpadu odpowiednich grup do gazowych produktów CO/CO<sub>2</sub>.



Rys. 2. Rozkład termiczny tlenowych grup funkcyjnych [9]

Materiały węglowe, w tym dla zastosowań elektrochemicznych, poddawia się azotem metodą in-situ lub obróbką po karbonizacji. Na skutek różnicy elektroujemności pomiędzy atomami azotu i węgla następuje polaryzacja wiązania z przesunięciem ładunku, gęstość elektronowa na węglu obniża się. Ugrupowania azotowe mogą występować w materiałach węglowych w postaciach: amin pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowych, struktur podobnych do pirolu i pirydyn, grup nitrowych, nitrozowych, iminowych, amidowych lub laktamowych (Rys. 3) [10].



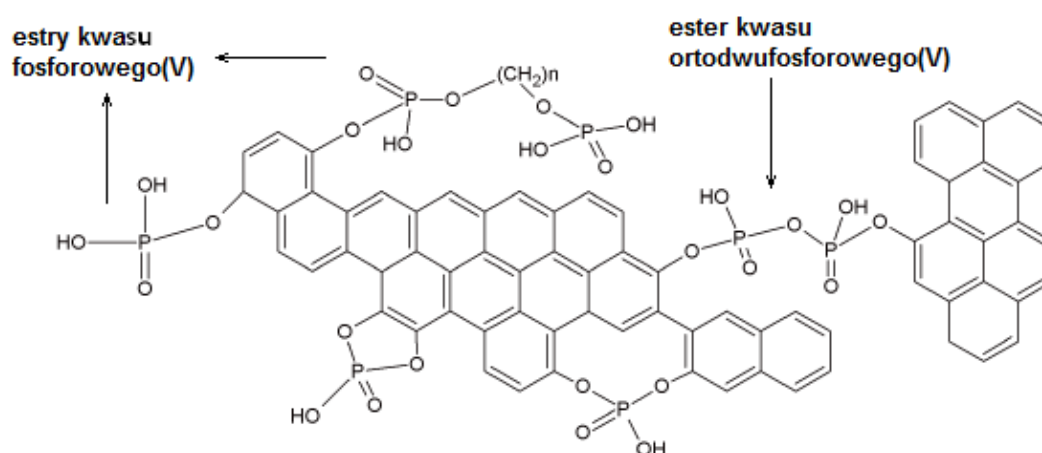
Rys. 3. Grupy funkcyjne zawierające azot, które mogą występować w strukturze węglowej

Możliwa jest również metoda wzbogacania powierzchni materiałów węglowych w azot, w tym amonizacja (reakcja z amoniakiem), która przeprowadzana jest w temperaturach poniżej  $500^\circ\text{C}$ , gdzie amoniak reaguje z grupami tlenowymi o charakterze kwasowym. Temperatura procesu ma wpływ na rodzaj oraz dystrybucję ugrupowań azotu. Przy temperaturze  $700^\circ\text{C}$  tworzy się więcej stabilniejszych form pierścieniowych azotu. Produktami są amidy, imidy i laktamy [10]. Grupy te, przy wysokich temperaturach, ulegają przemianie do pierścieni pirolowych i pirydynowych. Natomiast podczas konwersji amidów i laktamów do związków aromatycznych powstają nityle. Amonizacja przy wyższych temperaturach sprawia, że materiał węglowy ulega zgazowaniu amoniakiem, azot zostaje wbudowany w strukturę pierścienia aromatycznego w trakcie reakcji kondensacji. Jednak w wyniku amonizacji i następującej po niej obróbce termicznej zauważalny jest spadek zdolności węgla aktywnego do gromadzenia ładunku elektrycznego na powierzchni spowodowany malejącym udziałem efektu pseudopojemności. Wbudowany azot nie rekompensuje w pełni strat pojemności wynikających z ubytku tlenu [11–12]. Inną metodą wprowadzenia ugrupowania azotowego w strukturę węglową jest bezpośrednia karbonizacja prekursorów zawierających je w swojej budowie, np. melaminy. Melamina ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ ), jako tani materiał przemysłowy o atomowej strukturze plastra miodu, posiada trójwymiarową jednoskośną budowę, podobną do azotków  $\text{C}_3\text{N}_4$ . Aby wprowadzić N-reagent, czyli związek zawierający w swej strukturze atomy azotu wykorzystuje się również amoniak, mocznik (diamid kwasu węglowego,  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ) i tlenki azotu, a także w mniejszym stopniu pirol, hydroksyloaminę lub hydrazynę [10, 13–14]

Bor, który charakteryzuje się rozmiarem atomu podobnym do węgla, może tworzyć z nim silne wiązania. Wbudowanie się boru w strukturę węglową zwiększa właściwości elektronoakceptorowe materiału. Układy takie znalazły zastosowanie w magazynowaniu wodoru (ze względu na właściwości adsorpcyjne oraz zróżnicowaną morfologię powierzchni). Taki typ domieszkowania umożliwia chemiczną ochronę przed utlenianiem materiałów kompozytowych. Wadą jest brak możliwości skutecznego procesu hydrotermalnego dla podstawienia borem z prekursora bioorganicznego. Możliwa jest natomiast dalsza obróbka materiału w procesie aktywacji z dodatkowym użyciem kwasu borowego i jego wbudowanie. Węgłe domieszkowane borem stosowane są w elektrochemii, gdzie jako elektrody

odznaczają się właściwościami półprzewodnikowymi. Ich zastosowanie przyspiesza przepływ elektronów do elektrody i zwiększa gęstość prądową [15].

Atomy fosforu są zbyt duże, aby wbudować się w strukturę węglową, dlatego modyfikacja powierzchni węgla polega na utworzeniu estrów fosforanowych. Dzięki obecności grup funkcyjnych z fosforem, powierzchnia materiałów węglowych uzyskuje charakter kwasowy i właściwości hydrofilowe. Węgłe te można wykorzystać do usuwania cząstek polarnych, a nawet metali z cieczy, z substancji gazowych (wymiana kationów). Najpowszechniejszym sposobem otrzymywania takich materiałów węglowych jest ich aktywowanie z użyciem kwasu fosforowego(V). W wyniku tego procesu na powierzchni materiału powstają estry kwasu fosforowego(V) i ortodwufosforowego(V) (Rys. 4) [10]. Jednocześnie, obecność P polepsza adsorpcję cząsteczek tlenu na atomach węgla, co skutkuje efektywną redukcją tlenu. Wprowadzenie fosforu zwiększa chropowatość, a tym samym powierzchnię właściwą nawet 5-krotnie [16–17].

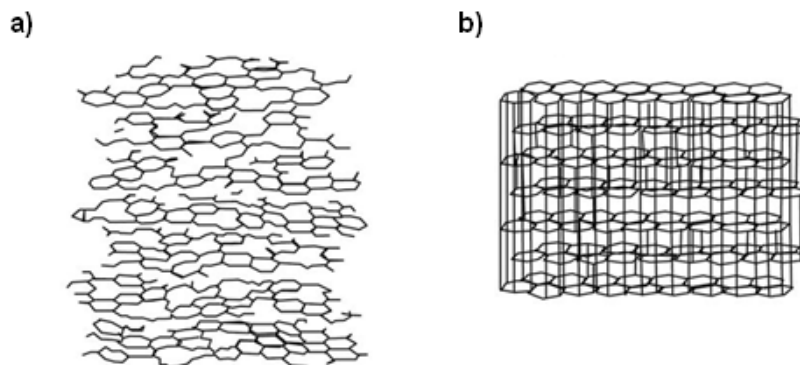


Rys. 4. Rodzaje ugrupowań fosforu na powierzchni węgla aktywnego

Możliwe jest modyfikowanie elektrod w wyniku chemisorpcji, tzn. kowalencyjnego związania różnych substancji lub wiązania na powierzchni substratu elektrodowego trudno rozpuszczalnych układów, które mogą prowadzić do zmiany struktury.

### c) węgle o szczególnej strukturze

Obróbka chemiczna prowadząca do zwiększenia powierzchni nazywana jest aktywowaniem węgla. Nanomorfologia węgli aktywnych przypomina strukturę grafitu. Składa się ona z krystalitów, jednak w przeciwieństwie do kryształów grafitu odległości między warstwami nie są jednakowe i są zdecydowanie większe, występują luki w sieci krystalicznej. Takie zaburzone struktury nazywamy turbostratycznymi (Rys. 5) [10, 18]. Czynnikiem wpływającym na efektywność oraz szybkość procesu jest stopień nieuporządkowania struktur grafenowych.



Rys. 5. Porównanie struktury turbostratycznej (a) z siecią krystaliczną grafitu (b) [19]

Teksturę węgla aktywnych traktować należy jako układ przypadkowo ułożonych grafitopodobnych krystalitów, połączonych ze sobą za pomocą wiązań poprzecznych, rozdzielonych przez fragmenty amorficznego węgla o niskim stopniu uporządkowania oraz przez substancję mineralną pochodzącą z surowca [10]. Obecna substancja mineralna, np. krzemionka może zostać wymyta z układu prowadząc do powstania systemu kanałów i pustych przestrzeni w twardej węglach. W uzasadnionych przypadkach jej celowe pozostawienie sprzyja oddziaływaniom natury chemicznej z reagentami.

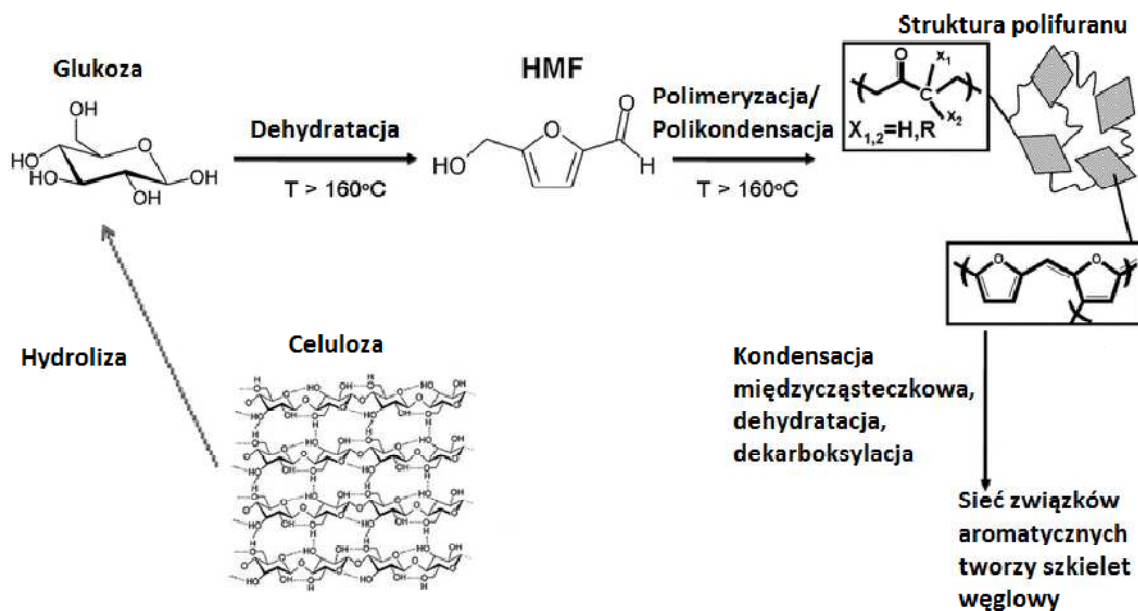
### 1.3. Węgla elektrodowe otrzymywane z biopolimerów

Węglowe materiały elektrodowe, których zaletą jest stosunkowo niski koszt wytworzenia, odporność na zatrucie oraz stabilność, pozyskiwane są na drodze pirolizy substancji makromolekularnych lub polimerowych. Opracowanie innowacyjnych technik przekształcania biomasy w funkcjonalne materiały wciąż pozostaje wyzwaniem dla naukowców.

Konwersja biomasy celem uzyskania materiałów węglowych może odbywać się na dwóch poziomach:

- (i) hydrotermalna karbonizacja;
- (ii) obróbka termiczna w atmosferze gazu obojętnego.

Hydrotermalna karbonizacja (HTC) to jedna z termochemicznych metod konwersji biomasy dla otrzymania produktów węglowych i substancji chemicznych o cennych właściwościach fizykochemicznych. Historia HTC sięga 1913 roku, kiedy Bergius wyprodukował materiał węglowy z celulozy i rozwinął technologię przetwarzania biomasy zarówno do biopaliwa ciekłego oraz do materiałów węglowych, w tym adsorbujących ciekłe zanieczyszczenia. Podczas HTC w ciekłej fazie zachodzi początkowo dehydratacja, następnie dekarboksylacja, kondensacja, polimeryzacja i docelowo aromatyzacja związku (Rys. 6). Ogólny mechanizm karbonizacji został dogłębnie opisany w literaturze przedmiotu, gdzie każda z indywidualnych reakcji HTC charakteryzuje się własną kinetyką przebiegu i może być katalizowana jedna przez drugą [20].



Rys. 6. Proponowany mechanizm konwersji celulozy w wyniku hydrotermalnej karbonizacji [20]

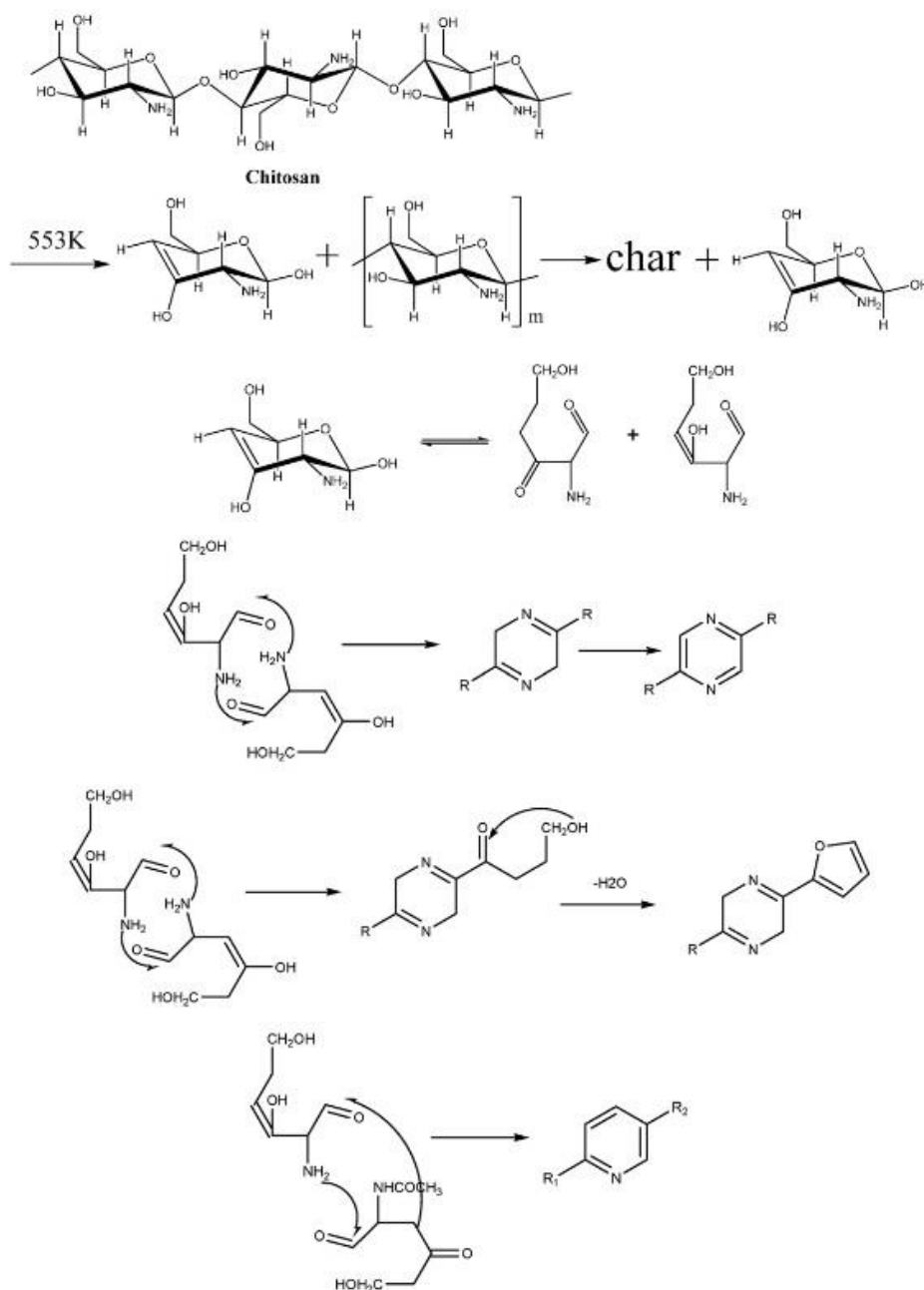
Warunki prowadzenia HTC zależą od surowca poddawanego procesowi, który determinuje formowanie się struktury węglowej oraz reakcje zachodzące w fazie ciekłej [20–21]. HTC przeprowadza się w stosunkowo niskich temperaturach, w zakresie 160–250°C, przy samoistnie generowanym nadciśnieniu, w zamkniętym układzie. Produkty procesu hydrotermalnej karbonizacji charakteryzują się podobną zawartością węgla pierwiastkowego do składu węgla brunatnego. Najwyższe straty węgla występują podczas rozpuszczania związków organicznych w fazie ciekłej, ponadto wydzielają się różnorodne substancje gazowe m.in. niewielka ilość metanu i ditlenku węgla. Zasadniczo otrzymuje się sferyczne, mikroskopijne polarne cząstki węgla z wbudowanymi tlenowymi grupami funkcyjnymi [22–23]. Ich dodatkowa obróbka termiczna w atmosferze gazu obojętnego wpływa na właściwości morfologiczne jak i ilość oraz rodzaj powierzchniowych grup funkcyjnych. Ponadto, piroliza służy wzrostowi zawartości wolnego węgla w produkcie, a także, w zależności od zastosowanej temperatury, ma zwiększyć udział struktur regularnych (grafitowych). Dzięki temu, uzyskany węgiel staje się lepszym przewodnikiem elektronowym, uzyskuje większą porowatość oraz, jak pokazują liczne badania, powstające liczne powierzchniowe defekty - uskoki, krawędzie, zagięcia - sprzyjają procesom katalitycznym oraz ułatwiają wnikanie reagentów w głąb materiału.

Chitozan (CS) jest polisacharydem otrzymywanym w wyniku deacetylacji, chityny działając stężonym roztworem zasady w temperaturze 100°C. Chityna występuje w pancerzach morskich bezkręgowców takich jak skorupiaki, mięczaki oraz u owadów, gdzie stanowi główny składnik ich egzoszkieletu. Została odkryta w 1811 roku przez Braconnota jako frakcja odporna na działanie alkaliów pozyskana z grzybów wyższych (należących do grupy workowców i podstawczaków). Struktura CS umożliwia jego podstawienie (karboksyalkilacja, zasada Schiffa), zmianę długości łańcucha (kopolimeryzacja, usieciowanie), depolimeryzację: chemiczną (kwasy, wolne rodniki), fizyczną (napromieniowanie, ultradźwięki) oraz enzymatyczną (proteaza, lizozym). CS tworzy różnorodne struktury morfologiczne (włókna, hydrożele, mikrokulki), dodatkowo zwiększające jego potencjalne zastosowanie [24–25].

Łuski ryżowe (RH) są twardymi powłokami ziaren ryżu. Pełnią one funkcję ochronną w sezonie wegetacyjnym, natomiast w przemyśle znalazły już zastosowanie jako materiał

budowlany, izolacyjny, jako nawóz lub paliwo. Pod względem składu chemicznego RH zawierają celulozę (38%), hemicelulozę (18%), ligninę (22%) oraz krzemionkę SiO<sub>2</sub>. Rocznie na świecie wytwarza się około 100 milionów ton RH, co stanowi tani i łatwo dostępny surowiec do dalszego ich wykorzystania [26].

W wyniku powstania sztywnej, usieciowanej struktury węglowej układ charakteryzuje się mikroporowością. W momencie, gdy temperatura karbonizacji osiąga 500°C, zwiększa się stopień zwęglenia oraz aromatyzacja struktury na skutek eliminacji atomów wodoru i tlenu. Po przekroczeniu 700°C można już zaobserwować niewielkie pakiety warstw polikondensowanych, sześciocłonowych pierścieni węglowych (Rys. 7). Silne wiązania poprzeczne hamują porządkowanie struktur i grafityzację. Podobnie przebiega piroliza chitozanu do 500°C, gdzie odnotowuje się około 30%-owy spadek masy próbki. Jest to spowodowane depolimeryzacją biopolimeru oraz otwarciem pierścienia piranozowego chitozanu poprzez dehydratację i deaminację. W tym momencie znaczące zmiany w strukturze chemicznej zachodzą głównie według mechanizmu wolnorodnikowego [27–28]. Produkty pośrednie ulegają samorzutnej rekombinacji tworząc szkielet węglowy.



Rys.7. Proponowany mechanizm pirolizy chitozanu i formowania się lotnych produktów [28]





W wyniku zwęglania otrzymuje się materiały o małej powierzchni właściwej. Można temu zapobiec poprzez zmieszanie prekursora z substancjami porogennymi, stosując kwas fosforowy(V) lub  $ZnCl_2$ . Alternatywną metodą jest obróbka karbonizatu z KOH.  $ZnCl_2$ , jako jeden z najpopularniejszych porogennych, ma stosunkowo niską temperaturę topnienia (około  $290^\circ C$ ) pozwalającą na stworzenie środowiska reakcji przed degradacją termiczną prekursora węglowego i tym samym pozostawiając porowaty materiał węglowy.  $ZnCl_2$  działa jako środek odwadniający, co skutkuje wyższą wydajnością zwęglania, aromatyzacją oraz tworzeniem się porów.

Aktywowanie wodorotlenkiem potasu prowadzi do otrzymania materiałów porowatych o nietypowych właściwościach dla zastosowań w magazynowaniu i konwersji energii. Poza rodzajem surowca wpływ na strukturę porowatą produktu aktywowanego KOH, mają również: temperatura, czas trwania procesu oraz atmosfera gazowa [29–30]. W przypadku węgla zawierającego azot aktywacja prowadzi do znacznego ubytku jego zawartości.

Struktura porowata składa się z porów o różnym kształcie, czy wielkości. Według IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) przeprowadza się klasyfikację porów pod względem szerokości na :

- mikropory,  $< 2$  nm

- 1) ultramikropory,  $< 0,5$  nm
- 2) supermikropory, od 1 do 2 nm

- mezopory, od 2 do 50 nm

- makropory,  $> 50$  nm [30].

Spośród nich mikropory charakteryzują się największą zdolnością sorpcyjną, gdyż ich rozmiary są porównywalne z wielkością adsorbowanych cząstek. Mezopory poza udziałem w adsorpcji odgrywają rolę głównych sieci transportowych dla adsorbatu [10].

#### 1.4. Reakcja redukcji tlenu na węglach modyfikowanych niemetalami

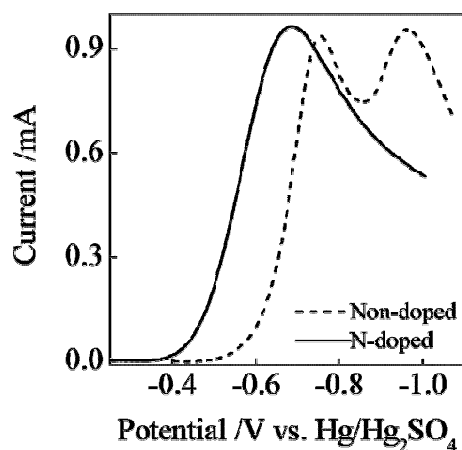
Reakcja redukcji tlenu (ORR) prowadząca do powstania wody w ciekłych elektrolitach może przebiegać jako bezpośrednia czteroelektronowa redukcja lub dwuetapowa reakcja elektrochemiczna, gdzie stadium pośrednie generuje nadtlenek wodoru.

Tabela 1. Potencjał elektrochemiczny dla ORR [31].

Numer	Reakcja	Potencjał elektrochemiczny w warunkach standardowych [V]	Rodzaj elektrolitu
(1)	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	1,229	Kwasowy pH=0
(2)	$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$	0,70	
(3)	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	1,76	
(4)	$O_2 + 2 H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	0,401	Zasadowy pH=14
(5)	$O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow HO_2^- + OH^-$	-0,065	
(6)	$HO_2^- + H_2O + 2e^- \rightarrow 3OH^-$	0,867	

Mechanizm ORR na metalach jest dobrze znany, szczególnie na platynie. Platyna znacznie obniża nadpotencjał aktywacji reakcji. Ze względu na wysoką cenę tego metalu prowadzone są badania nad alternatywnymi układami katalitycznymi. Obiecujące są materiały węglowe domieszkowane heteroatomami.

Maldonado i Stevenson dowiedli, że podstawione azotem włókna węglowe przesuwają potencjał ORR o wartość 0,07V i tym samym katalizują bezpośrednią redukcję tlenu [32].



Rys. 8. Krzywa voltamperometryczna dla niepodstawionym (linia kreskowana) i z dodatkiem azotu (linia ciągła) elektrody zanurzonej w natlenionym 1 M roztworze KNO<sub>3</sub> [32]

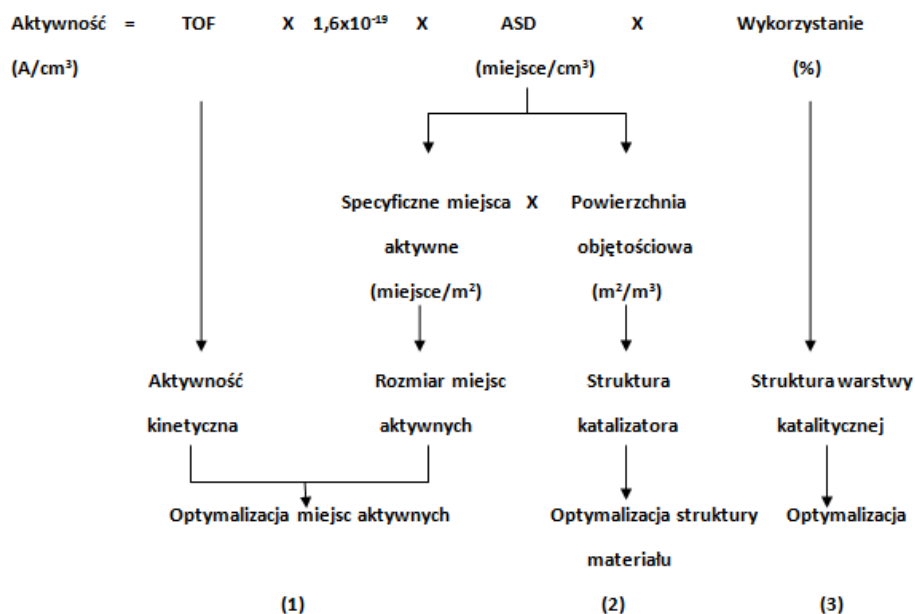
Choi i inni badali wpływ wprowadzenia dodatkowego źródła azotu, fosforu i boru do struktury grafenu. Grafen z podstawionym azotem charakteryzował się wysokim potencjałem ORR o wartości 0,84 V (względem RHE). Ponadto, w porównaniu z komercyjnym katalizatorem Pt/C, grafen z azotem, borem lub fosforem wykazywał wyższą stabilność w środowisku kwaśnym i ograniczał powstawanie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [33–34]. Właściwości katalityczne niemetalicznych N-podstawionych materiałów węglowych uzależnione są także od porowatości i chropowatości węglowej matrycy, które są krytyczne dla transportu masy związanej z ORR i dostępności miejsc elektrokatalitycznie aktywnych [35–37]. Mechanizm elektrochemiczny ORR jest skomplikowany i obejmuje wiele związków pośrednich. Zależy jest on przede wszystkim od rodzaju materiału z jakiego zrobiona jest elektroda, katalizatora jaki jest używany i od rodzaju stosowanego elektrolitu. Dowiedziono, że modyfikowane materiały węglowe wykazują aktywność elektrokatalityczną wobec ORR w roztworach zasadowych [38–45]. Pomimo intensywnych prac badawczych nad aktywnością, nadal dokładny mechanizm katalizy ORR dla materiałów węglowych domieszkowanych azotem jest tematem sporów. Badania dowodzą, że azot pirydynowy i grafitowy odgrywają kluczową rolę. Jednak inne dane świadczą, że materiały zawierające stosunkowo większe ilości azotu czwartorzędowego wykazują wyższą aktywność ORR niż ta uzyskiwana przez domieszkowanie azotem materiały węglowe posiadające większe ilości N pirydynowego [36]. Istnieją również teorie, że zarówno azot pirydynowy, jak i grafitowy przyczyniają się do wzmocnienia właściwości katalitycznych, ale ich działanie jest różne.

Tabela 2. Charakterystyka przykładowych katodowych katalizatorów pozyskiwanych z biomasy

Materiał wyjściowy	Powierzchnia BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Znormalizowany potencjał początkowy wzgl. [RHE] (V)	Liczba moli wymienianych elektronów n	Temperatura pirolizy (°C)	Literatura
CS + ZnCl <sub>2</sub> /LiCl	1318	0,89	3,5	900	badania własne <sup>*2</sup> [37]
CS	7,8	0,69	2,2	900	badania własne* [37]
CS+ melamina	285	0,761	3,4	700	badania własne* [38]
CS+ ZnCl <sub>2</sub> /LiCl	3	0,735	2,3	700	badania własne* [38]
Katalizator komercyjny Pt(20%)/C	nie dotyczy	0,821	3,9	nie dotyczy	badania własne* [38]
Monolit + melamina	258	0,915	3,53	900	[39]
Pochodne celulozy	2191	0,865	3,72	900	[40]
Żelatyna	933,9	0,7	3,85	900	[41]
Glukoza+ fluoroglycynol	450	0,795	3,7	950	[42]
Anilina	1548	0,94	4	1000	[43]
Kwiatostany	898	0,81	3,95	800	[44]

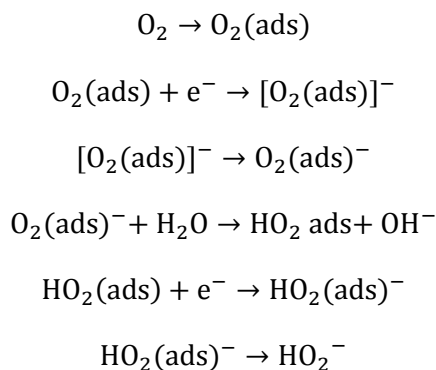
<sup>2</sup> \* Publikacja – załącznik do rozprawy

Przy wytwarzaniu katalizatorów o wysokiej aktywności w reakcjach ORR istotną rolę odgrywają 3 składowe, oznaczone jako (1-3):



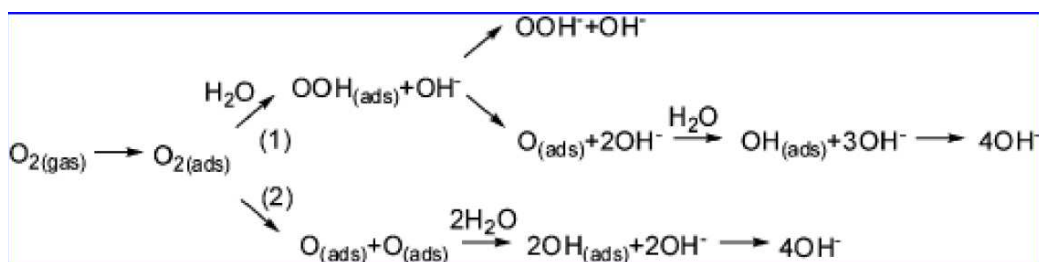
Rys. 9. Trzy drogi do osiągnięcia sukcesu w produkcji katalizatora o wysokiej aktywności [45], gdzie TOF to częstotliwość cykli katalitycznych, określane jako liczba moli substratu reagujących w jednostce czasu w przeliczeniu na liczbę moli wymienianych elektronów

Aktywność katalityczna ORR i jej mechanizm zależą ściśle od rodzaju węgla. Węgiel szklisty i pirolityczny grafit sprzyjają 2-elektronowej redukcji tlenu, produkując H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. ORR na elektrodzie z węgla szklistego przebiega następująco poprzez reakcje:



gdzie (ads) oznacza zaadsorbowane na elektrodzie produkty pośrednie.

Dla N-podstawionego katalizatora przebieg reakcji ORR jest następujący:



Rys. 10. Schemat ORR na N-grafenie w środowisku alkalicznym, gdzie (1) – mechanizm asocjacyjny, (2) – dysocjacyjny [46]

### 1.5. Ogniwa litowo-siarkowe oraz sodowo-jonowe

Ogniwo litowo-siarkowe (Li-S) jest przedstawicielem urządzenia wielokrotnego użytku o wysokiej energii właściwej. Główną zaletą w konkurencji z ogniwami litowo-jonowymi jest wyższa gęstość energii i niższe koszty powiązane z użyciem siarki. Udowodniono, że ogniwa Li-S mają do 1500 cykli ładowania i rozładowania [47]. Podstawowymi ograniczeniami dla baterii Li-S są niskie przewodnictwo elektryczne katody siarki, wymagające dodatkowego czynnika przewodzącego oraz optymalizacja jej morfologii powierzchni. Dodatkową wadą jest zachodząca pośrednia reakcja z elektrolitem, gdzie wielosiarczki rozpuszczają się powodując nieodwracalną utratę materiału aktywnego.

Wady ogniw Li-S wynikają z kilku powodów. Siarka wykazuje słabe przewodnictwo elektryczne, a więc komponując katodę, należy zaplanować dostateczną ilość dodatku przewodzącego, co z kolei obniża zawartość samej siarki i zmniejsza gęstość energetyczną ogniwa. Drugim poważnym problemem jest rozpuszczalność tworzących się w czasie reakcji elektrodowej polisulfidów w organicznych elektrolitach i ich migracja w kierunku anody, gdzie następuje reakcja z litem prowadząca do powstania nierozpuszczalnych i nieprzewodzących  $\text{Li}_2\text{S}_2$  i  $\text{Li}_2\text{S}$ . Siarczki te odkładając się na anodzie, powodują jej korozję oraz polaryzację, a tym samym zmniejszają ilość masy czynnej katody. Jednocześnie redukcja siarki i powstawanie polisulfidów w procesie elektrodowym jest kluczową reakcją ogniwa Li-S [47].

Tabela 3. Porównanie parametrów pracy katod ogniw litowo-siarkowych pozyskiwanych z biomasy

Materiał węglowy	Powierzchnia BET ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Ilość siarki ( $\text{mg cm}^{-2}$ )	Szybkość rozładowania ( $\text{mAh g}^{-1}$ )	Zużycie siarki (%)	Szybkość rozkładu	Literatura
Puste włókna ze skorupy krabowej	-	0,8	786	47	0,18	[48]
Węgiel porowaty z kości świni	2157	-	1265	76	0,98	[49]
Węgiel z rybnich łusek	2441	0,8–1,0	980	59	0,55	[50]
Nanopłytki z włókien kapoka	282	-	870	52	-	[51]
Pianka ze skórki pomelo	1533	1,76	1258	75	0,4	[52]
Włóknisty monolit z grzybów	305	-	810	48	0,38	[53]
Węgiel z płaskiej kory	528	1	1159	69	0,79	[54]
RHC-HT	655	1	697	42	0,080	badania własne [26] <sup>3</sup>
RHC-SiO <sub>2</sub>	152	1	564	34	0,055	
RHC	525	1	834	50	0,060	
RHC	525	2,1	1042	62	0,15	

<sup>3</sup> \* Publikacja – załącznik do rozprawy

Ogniwa sodowo-jonowe (SIB) uważane są za alternatywę dla ogniw litowo-jonowych do magazynowania energii elektrycznej z uwagi na malejącą dostępność litu oraz jego nierównomierne rozmieszczenie geograficzne. Twarde węgle zostały zaklasyfikowane jako obiecujące ujemne materiały elektrodowe [55], w których atomy sodu adsorbują się na powierzchni porów. Ze względu na rozmiar jonu  $\text{Na}^+$ , który jest większy niż jon  $\text{Li}^+$ , materiały elektrodowe powinny mieć wystarczająco dużą przestrzeń, aby możliwa była odwracalna interkalacja jonów i wymiana elektronów. Biomasa może służyć jako odnawialny prekursor do produkcji twardej węgla, zwykle połączonym z aktywacją chemiczną [55–68]. W badaniach własnych zastosowałam łuski ryżowe, ponieważ obecność frakcji lignocelulozowej sprzyja tworzeniu się mikroporowatej struktury węglowej.

Tabela 3. Porównanie parametrów pracy anod ogniw SIB pozyskiwanych z biomasy

Materiał	Powierzchnia BET ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Pojemność odwracalna ( $\text{mA h g}^{-1}$ )	Szybkość ( $\text{mA g}^{-1}$ )	Utrzymanie pojemności (%)	Temperatura pirolizy ( $^{\circ}\text{C}$ )	Literatura
Liście debu	161	360 (10 cykli)	10	75	1000	[56]
Skórki od bananów	130,8	355 (10 cykli)	50	93	1100	[57]
Kwas humusowy	3,21	345 (250 cykli)	25	95	1500	[58]
Skorupa mangostanu	8,9	330 (100 cykli)	20	~98%	1500	[59]
Skorupka od orzechów ziemnych	706,1	325 (10 cykli)	100	-	600	[60]
Bawełna	38	315 (100 cykli)	30	97	1300	[61]
Wełna	152	303 (100 cykli)	80	92	1100	[62]
Torf	196,6	298 (10 cykli)	50	-	1100	[63]
RH1600	224,6	276 (100 cykli)	30	93	1600	badania własne* [55]
Włókno węglowe	126	240 (200 cykli)	20	72	1000	[64]
Szypułki lotosu	46,4	232 (80 cykli)	50	99.1	1100	[65]
Skorupka od orzechów pistacjowych	760,9	225 (50 cykli)	10	86.3	1000	[66]
Skórki pomelo	1272	181 (220 cykli)	200	27	700	[67]
Skórka orzechów ziemnych	1930	47 (200 cykli)	10	86	800	[68]

## **1.10. Metody badawcze wykorzystywane w pracy**

### **1.10.1. Techniki mikroskopowe (SEM, HRTEM, AFM)**

Skaningowy mikroskop elektronowy (SEM) umożliwia obserwację powierzchni uwzględniającą jej kształt, występowanie oraz wzajemne ułożenie jej punktów charakterystycznych. Wykorzystywany jest do charakteryzacji nieorganicznych i organicznych materiałów w skali od nanometrycznej do mikrometrycznej.

Mikroskop skaningowy śledzi próbkę punkt po punkcie przy pomocy silnie zogniskowanej wiązki elektronów. Pod wpływem działania strumienia elektronów próbka emituje sygnał, który rejestrowany jest przez detektory a następnie przekształcany na obraz próbki. Wiązkę elektronów wytwarza działo elektronowe umieszczone na szczycie elektronooptycznej kolumny. Wiązka charakteryzuje się napięciem przyspieszającym do 50kV oraz wiązką elektronów o średnicy kilku nanometrów. Źródło elektronów stanowi katoda wolframowa otoczona cylindrem Wehnelta o niewielkim potencjale ujemnym względem tej katody. Elektrony emitowane z katody są przyspieszane przez potencjał anody, a następnie ulegają ogniskowaniu przed wejściem do sekcji elektromagnetycznych soczewek, które formują wiązkę elektronów tak, by posiadała jak najmniejszą średnicę w miejscu oddziaływania z materiałem. Analizowane przy zastosowaniu mikroskopii elektronowej próbki muszą przewodzić prąd i być elektrycznie uziemione. Nieprzewodzące surowce ładują się elektrycznie podczas przemiatacia wiązką elektronów. Celem uniknięcia artefaktów, pokrywa się je napylaną lub naporowywaną warstwą przewodzącą (grafitem, złotem, platyną) [69].

W transmisyjnym mikroskopie elektronowym rejestruje się elektrony przechodzące przez badaną próbkę, dlatego powinna być ona cienką płytką o grubości mniejszej niż 0,1 mikrometra. Gdy rozpędzona wiązka elektronów pada na preparat, elektrony mogą być odbite od preparatu lub mogą wybijać z preparatu elektrony wtórne. Te dwa rodzaje elektronów wykorzystuje się w mikroskopach odbiciowych. Elektrony padające na preparat mogą wzbudzać elektrony atomów badanej próbki, które następnie emitują rentgenowskie promieniowanie charakterystyczne dla atomów próbki [70].

Mikroskop sił atomowych AFM wyposażony w skanującą sondę, poprzez ugięcie dźwigni (cantilever) z ostrzem pomiarowym (tip) pod wpływem sił oddziaływań pomiędzy atomami ostrza a atomami badanej próbki, umożliwia uzyskanie obrazu powierzchni ze zdolnością rozdzielczą rzędu wymiarów pojedynczego atomu. W celu zobrazowania powierzchni próbki można wykorzystać siły krótko- lub długozasięgowe stosując różne tryby pracy [71].

### **1.10.2. Techniki spektroskopowe (Raman, XPS)**

Warunkiem pojawienia się pasma ramanowskiego jest zmiana polaryzowalności cząsteczki w trakcie drgania normalnego, nieelastycznego rozpraszania fotonów – przy rozproszeniu wiązki światła w widmie rozproszonym obok fotonów o tej samej energii (rozpraszanie Rayleigha) występują fotony o zmienionej energii. Wywołuje to powstanie w widmie, obok pasma o takiej samej częstotliwości jak światło padające pasm stokesowskich i antystokesowskich posiadających odpowiednio zwiększoną i zmniejszoną częstotliwość. Są one zazwyczaj około 1000 razy słabsze od pasma Rayleigha. Położenie i liczba pasm zależą od budowy cząsteczek rozpraszających. Spektroskopia Ramana jest metodą optyczną, która nie powoduje niszczenia próby. Ze źródła promieniowania (laser) przy pomocy układu optycznego wyodrębnia się monochromatyczną wiązkę promieniowania, która pada

prostopadle na próbkę. Promieniowanie emitowane przez próbkę pada na monochromator siatkowy umieszczony pod kątem  $90^\circ$ , skąd kierowane jest do detektora (fotopowielacza), wzmacniacza, a następnie do rejestratora. Analiza widm Ramana jest stosowana między innymi do identyfikacji struktur węglowych. Badając pojedynczy kryształ grafitu można zauważyć charakterystyczne przesunięcie przy wartości  $1575 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$  – pasmo G. Dla komercyjnego grafitu odnotowuje się dodatkowe przesunięcie  $1355 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$  – pasmo D. Jego intensywność zmienia się w zależności od rodzaju badanego materiału [72–73].

Za pomocą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS) można obserwować wbudowanie się form azotu w strukturę węglową, określić skład chemiczny warstw powierzchniowych (ze względu na płytki obszar emisji fotoelektronów) oraz wyznaczyć rodzaj wiązań chemicznych, w których biorą udział pierwiastki obecne na powierzchni. Monochromatyczna wiązka pierwotna promieniowania rentgenowskiego powstała przez ograniczenia widma do obszaru zawierającego intensywną linię promieniowania charakterystycznego jest kierowana na badaną próbkę. Oddziaływanie wiązki pierwotnej z materiałem powoduje wybicie elektronów (fotoelektronów) z atomów ułożonych na powierzchni próbki. Wybicie elektronu z wewnętrznej podpowłoki powoduje powstanie na tej podpowłoce niesparowanego spinu. Spektroskopia ta polega na wzbudzaniu spinów jądrowych znajdujących się w zewnętrznym polu magnetycznym poprzez szybkie zmiany pola magnetycznego, a następnie rejestrację promieniowania elektromagnetycznego powstającego na skutek zjawisk relaksacji. Orbitale atomów tego samego pierwiastka znajdujące się w różnym otoczeniu chemicznym, wykazują nieznaczne różnice energii wiązania (1-10eV). Przesunięcie chemiczne jest konsekwencją oddziaływania otoczenia chemicznego atomu, które objawia się przyciąganiem/odpychaniem elektronów w paśmie walencyjnym i przewodzenia, mechanizm jest opisywany przez pasmową teorię przewodnictwa [74].

### **1.10.3. Dyfrakcja rentgenowska (XRD)**

Metoda opiera się na rejestracji obrazów dyfrakcyjnych promieni rentgenowskich, powstających na skutek subtelnych interakcji promieniowania z chmurami elektronowymi atomów, tworzących analizowany kryształ. Na podstawie rejestracji obrazów dyfrakcyjnych promieniowania X, przechodzącego przez kryształ pod różnymi kątami, korzystając z prawa Bragga, wyznacza się trójwymiarową mapę gęstości elektronowej w komórce elementarnej kryształu.

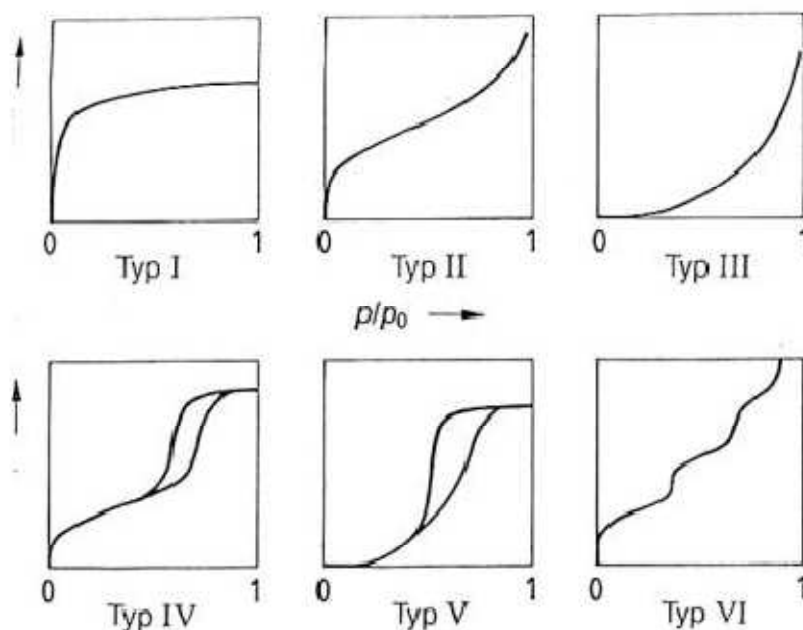
### **1.10.4. Metody fizyczne (TGA, BET)**

Analiza termiczna TGA (termogravimetria) pozwala określić ubytek masy próbki podczas ogrzewania w kontrolowanej temperaturze, natomiast analiza DSC (skaningowa kalorymetria różnicowa) dostarcza informacji o towarzyszącym efektach cieplnych. Zmianę masy określonej próbki w zależności od zmiany temperatury mierzy się, używając komory wagowej bądź wagi termogravimetrycznej nazywanej też termowagą. Pomiary przeprowadza się w atmosferze gazu utleniającego (tlen, powietrze) lub gazu obojętnego (azot, argon). Podczas analizy próbka ulega przemianom fizykochemicznym, a zmiana różnicy strumienia cieplnego, który powstaje pomiędzy próbką badaną, a referencyjną zależnie od zmiany temperatury jest miarą reakcji egzo/endotermicznych [75].



Metoda oparta na teorii adsorpcji zaproponowanej przez Brunauera–Emmeta–Teller (BET) jest techniką bezpośredniego pomiaru powierzchni właściwej analizując ilość zaadsorbowanego gazu w warstwie monomolekularnej.

Klasyfikacja według IUPAC wyróżnia VI typów izoterm adsorpcji:



Rys. 11. Klasyfikacja izoterm adsorpcji według IUPAC [31].

W izotermach typu IV i V uwzględnione zostało zjawisko histerezy adsorpcji/desorpcji, które charakteryzuje się innym przebiegiem izotermy adsorpcji przy podwyższaniu ciśnienia adsorbata niż izotermy desorpcji przy obniżaniu ciśnienia. Typ IV i V jest charakterystyczny dla materiałów o strukturze mezoporowatej. Izoterma typu VI – odpowiada adsorpcji wielowarstwowej, charakterystycznej dla np. kompozytów zeolitowych [30].

### 1.10.5. Metody elektrochemiczne

W trójelektrodowych pomiarach woltamperometrycznych przez elektrodę odniesienia (elektroda chlorosrebrowa lub nasycona elektroda kalomelowa) nie płynie prąd, co powoduje, że potencjał tej elektrody ma stałą wartość i nie zależy od stężenia analizowanej substancji. Na elektrodzie pracującej zachodzi proces elektrodowy, przez co potencjał elektrody pracującej zmienia się, a pomiar natężenia prądu tej elektrody jest podstawą analizy woltamperometrycznej. W badaniach chronowoltamperometrycznych pomiary wykonuje się przy różnych szybkościach przemiatania potencjałem. W roztworze badanym oprócz substancji oznaczanej –depolaryzatora– obecny jest elektrolit podstawowy zapewniający przewodnictwo roztworu [76]. Wartość natężenia prądu pikowego  $I_p$  zależy od czynników określonych równaniem Randlesa-Sevčika:

$$I_p = k z^2 A D^{1/2} v^{1/2} c,$$

gdzie:

$z$  – liczba elektronów biorąca udział w reakcji elektrodowej,

$A$  – pole powierzchni elektrody [ $\text{cm}^2$ ]

$D$  – współczynnik dyfuzji [ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ]

$v$  – szybkość skanowania [ $\text{V s}^{-1}$ ]

$c$  – stężenie [ $\text{mol cm}^{-3}$ ]

$$k = 0,452 \frac{F^{\frac{3}{2}}}{R^{\frac{1}{2}} T^{\frac{1}{2}}}$$

$R$  – uniwersalna stała gazowa,  $8,314 \left[ \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right]$

$F$  – stałą Faradaya,  $9,649 \cdot 10^4 \left[ \frac{\text{C}}{\text{mol}} \right]$

$T$  – temperatura [K]

EIS (spektroskopia impedancyjna) jest techniką opartą na prawie Ohma, zgodnie z którym rezystancja obwodu wyraża stosunek napięcia do prądu. Spektroskopia impedancyjna to pomiar prądowej odpowiedzi układu na sygnał napięciowy sinusoidalny o danej częstotliwości, który powoduje naruszenie równowagi układu. Podstawową zaletą EIS zastosowaną w badaniach własnych jest możliwość oddzielenia elementów układu elektrochemicznego, w tym reakcji przeniesienia ładunku, dyfuzji, oporu elektrolitu [77–79].

## 2. Cel i zakres pracy

Celem naukowym rozprawy doktorskiej było opracowanie preparatyki, analiza właściwości fizykochemicznych i aktywności elektrokatalitycznej karbonizatów otrzymanych z odnawialnych biosurowców takich jak: chitozan oraz łuski ryżowe.

Do celów szczegółowych zaliczyć należy:

- otrzymanie materiałów węglowych o rozwiniętej powierzchni właściwej z odnawialnego chitozanu o właściwościach elektrokatalitycznych względem ORR,
- otrzymanie materiałów elektrodowych z łusek ryżowych i ich wykorzystanie w ogniwach Li-S oraz SIB.

Chitozan jako produkt uboczny powstały przy przetwarzaniu skorupiaków morskich na produkty żywnościowe może być punktem wyjściowym do otrzymania bogatych w azot materiałów węglowych. Natomiast łuski ryżowe, stanowiące odpad rolniczy przy pozyskiwaniu nasion ryżu, są łatwo odnawialnym biosurowcem z wbudowaną krzemionką SiO<sub>2</sub> (podejście ekonomiczne i ekologiczne).

Przeprowadzono:

- 1) karbonizację chitozanu z dodatkowym źródłem azotu w postaci melaminy i ich późniejszą aktywację wodorotlenkiem potasu;
- 2) karbonizację chitozanu w środowisku soli LiCl/ZnCl<sub>2</sub>
- 3) karbonizację łusek ryżowych z dalszym usuwaniem naturalnie występującej krzemionki.

Uzyskane karbonizaty scharakteryzowano metodami analizy:

- 1) mikroskopowej (SEM-HRTEM),
- 2) fizycznej (TGA, BET),
- 3) spektroskopowej (Raman, XPS),
- 4) dyfrakcji rentgenowskiej XRD,
- 5) elektrochemicznej.

Przedyskutowano wpływ sposobu przygotowania i przeprowadzenia procesu zwęglania na teksturę, porowatość, rodzaj i ilość grup powierzchniowych karbonizatów oraz ich właściwości elektrokatalityczne. Prowadzone prace badawcze mają charakter interdyscyplinarny, łącząc dziedziny fizykochemii materiałów o potencjalnym zastosowaniu w elektrochemii technicznej i inżynierii materiałowej.

### 3. Tezy pracy

1. **Możliwe jest uzyskanie węglowych struktur katalitycznych, z wbudowanym azotem, dla reakcji redukcji tlenu na drodze pirolizy chitozanu.**
2. **Azot wbudowany w strukturę węglową może zmieniać morfologię, przyczyniać się do powstawania struktur zagiętych, defektów oraz centrów aktywnych dla reakcji redukcji tlenu.**
3. **Łuski ryżowe, z naturalnie występującą krzemionką, dają możliwość wytworzenia karbonizatów zawierających mikro/mezopory (służące jako kanały dyfuzyjne) i posiadające puste przestrzenie dla magazynowania ładunku.**
4. **Zdolność do magazynowania ładunku może zależeć od ilości miejsc adsorpcyjnych, defektów krawędzi lub płaszczyzn w strukturach twardych węgla anod dla ogniw sodowo-jonowych.**

#### 4. Przedstawienie najważniejszych osiągnięć

W rozprawie doktorskiej podjęto działania mające na celu wytworzenie nowatorskich materiałów elektrodowych z prekursorów pozyskiwanych z odpadów przemysłu spożywczego CS oraz RH.

Węgiel otrzymany wskutek pirolizy surowca z azotowymi grupami funkcyjnymi zatrzymuje część azotu, który może katalizować ORR. W wyniku zwiększenia temperatury ubywa azotu w strukturze na skutek zaniku azotowych grup funkcyjnych. Niska temperatura karbonizacji skutkuje spadkiem udziału wolnego węgla i jednoczesnym zmniejszeniem przewodności.

Modyfikacja pirolizy może odbywać się na dwóch poziomach:

(i) wprowadzenie dodatkowego źródła azotu lub

(ii) zmianę środowiska reakcji.

Bezpośrednia obróbka termiczna CS (stopień deacetylacji równy 85%) w atmosferze gazu obojętnego, w temperaturze 700°C, prowadzi do powstania nieporowatej struktury CH700. Zwiększyć zawartość azotu można poprzez dodanie substancji ulegającej pirolizie z wbudowanymi grupami azotowymi, np. melaminy. Jej mieszanina z CS przyczynia się do tworzenia struktur typu nanopłaszczyna („nanosheet”) z domieszką azotu w karbonizatach CH-mel700. Ze względu na małą powierzchnię właściwą, próbki poddano aktywacji z udziałem KOH. Zamierzone działania miały na celu zbadanie wpływu rozkładu melaminy na morfologię, strukturę i udział azotu w CH-mel700, które dotychczas nie były publikowane. W tym podejściu skupiono się na kontroli chropowatości w N-domieszkowanych układach otrzymywanych przez pirolizę CS. Powszechnie stosowane metody zwęglania oraz aktywacji karbonizatów pozwalają kontrolować jedynie porowatość oraz rozkład porów, podczas gdy melamina wpływa na teksturę, w tym chropowatość układu [49]. Zmiany morfologiczne w węglowej strukturze nanopłaszczyn powstałe w CH-mel700 oceniano korzystając z obrazowania AFM. Średnie kwadratowe odchylenie profilu chropowatości powierzchni CH-mel700 wynosi ok. 0,335 nm, podczas gdy dla CH700 oscyluje wokół wartości 5,32 nm. Powyższe dane poparte są również analizą rozkładu wielkości porów, gdzie CH-mel charakteryzuje się mikro/mezoporowatością. Powstałych różnic w morfologii powierzchni CH700 i CH-mel700 upatruje się w procesie zwęglania, gdzie tworzy się właściwa struktura węglowa. Została ona zbadana w wymiarze makro (analiza termiczna) oraz nano (badania XPS). Analiza XPS dla CH700 wykazuje trzy rodzaje azotowych grup funkcyjnych: azot pirydynowy, pirolowy i grafitowy. W przypadku CH-mel700 dodatkowe pasmo pochodzące z utlenionej formy azotu pirydynowego, powstało w wyniku reakcji pomiędzy tlenowymi grupami CS i azotowymi melaminy. Analiza elementarna CHN odzwierciedla objętościową zawartość pierwiastków, która koreluje ze składem powierzchniowym XPS karbonizatów.

Nieuporządkowany strukturalnie karbonizat zawiera (zdjęcia HRTEM) grafenowe nanopłaszczyny, które są zniekształcone ze względu na występujące heteroatomy. Nawet przy tak niskiej temperaturze pirolizy dostrzegalne są grafitowe obszary o uporządkowanej strukturze, gdzie odległość międzywarstwowa wynosi 0,36 nm (dla

grafitu równa 0,335 nm). Widma XRD także potwierdzają, że karbonizat CH-mel700 można traktować jako połączenie wielu równoległych domen grafenowych z międzywarstwową odległością 0,36 nm.

Dla mieszaniny CS i melaminy obserwuje się powolniejszy rozkład CS (50% utraty masy następuje z przesunięciem temperatury rozkładu o 110°C), co utożsamiać należy ze stabilizacją tworzonej formy przejściowej. Struktura pirolizowana w atmosferze azotu jest stabilna do 250°C. W wyższych temperaturach zachodzi szereg reakcji prowadzących do rozkładu pierścieni triazynowych, a następnie ich kondensacji. Postulowany mechanizm przewiduje rozkład melaminy do cyjanamidu  $H_2N-CN$  przy około 420–500°C, a następnie kondensacji cyjanoamidu, co prowadzi do powstawania melemu, co zostało odnotowane efektem egzotermicznym dla CH-mel700. Uzyskane dane pokazują, że dla CH700 i CH-mel700 następuje najmniejszy ubytek pierwiastkowy węgla, na rzecz pozostałych pierwiastków.

Badania doprowadziły do następujących wniosków:

- (i) zgodnie z oczekiwaniami, CS jak i CS-melamina, oba prekursorzy w wyniku obróbki termicznej w atmosferze azotowej, tracą głównie wodór oraz tlen,
- (ii) tlen jest równomiernie uwalniany do atmosfery reakcyjnej,
- (iii) melamina pełni w układzie funkcję stabilizującą, gdyż w mieszaninie z CS traci mniej atomów azotu niż sam CS,
- (iv) aktywacja KOH prowadzi do znaczącego ubytku azotu w strukturze węglowej.

Otrzymane materiały węglowe poddano badaniom aktywności elektrokatalitycznej dla reakcji redukcji tlenu. Uzyskane potencjały początkowe wynoszą odpowiednio,

0,735 V dla CH700 i 0,761 V dla CH-mel700. Próba CH-mel700 wykazuje wyższą gęstość prądową w porównaniu z katalizatorem CH700. Jednak ten ostatni charakteryzował się korzystniejszym potencjałem półfali. W celu zbadania kinetyki redukcji na katalizatorach przeprowadzono analizę Tafela. Wykresy mają nachylenie 172 mV  $dec^{-1}$  dla CH-mel700 i 250 mV  $dec^{-1}$  dla CH700, gdzie jeden odpowiada obszarowi niskiego nadpotencjału (w którym ORR jest kontrolowana przez kinetykę przenoszenia ładunku) i drugi powiązany z wysokim nadpotencjałem (szybkość reakcji jest zdominowana przez ograniczenia dyfuzyjne). Na wykresie Tafela mniejsze nachylenie CH-mel700 w porównaniu z CH700 może wskazywać na szybszą kinetykę ORR. Badania elektrochemiczne potwierdziły, że oprócz rodzaju azotowych miejsc aktywnych (pirydynowe lub grafitowe), także inne właściwości, takie jak chropowatość i stopień grafityzacji mogą wpływać na aktywność względem ORR.

Na podstawie kwerendy literaturowej oraz badań własnych stwierdza się, że można podnieść temperaturę pirolizy, utrzymując wysoką zawartość azotu w karbonizatach. W kolejnych badaniach oceniano wpływ środowiska reakcji (mieszanina chłorku cynku i chłorku litu) z CS na aktywację karbonizatów CH\_s900 w temperaturze 900°C. Stosując nowe podejście, gdzie oprócz  $ZnCl_2$  wprowadzono LiCl do CS, obserwuje się działanie LiCl w stopionej soli. Po raz pierwszy otrzymano i scharakteryzowano zakrzywione warstwy grafenowe z biopolimerowego prekursora poprzez jego termiczny rozkład w stopionej soli. Dotychczas takie regularne krzywizny opisano dla syntezy chemicznej nanorurek lub fullerenów [80–81]. Wpływ temperatury na reakcje pomiędzy  $ZnCl_2$ , LiCl

i prekursorem CS badano metodą termogravimetryczną, w atmosferze azotowej, przy szybkości ogrzewania  $3^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . W temperaturze  $98^{\circ}\text{C}$  próbka CS maksymalnie traci masę, natomiast dla próbki CS z solami, pierwsze maksimum zachodzi przy temperaturze  $135^{\circ}\text{C}$  z 16% utratą masy. Różnica wynika z faktu koordynacji wody przez sole. Entalpia hydratacji dla LiCl wynosi  $-883\text{kJ mol}^{-1}$ , podczas gdy dla  $\text{ZnCl}_2$   $-2781\text{kJ mol}^{-1}$ . Pojawienie się pików przy  $253^{\circ}\text{C}$  dla mieszaniny z solami wskazuje, że  $\text{ZnCl}_2$  powoduje przyspieszenie pirolizy CS poprzez jego odwodnienie, sam ulatniając się przy temperaturze powyżej  $430^{\circ}\text{C}$ . Chlorek litu tworzy mieszaninę eutektyczną z  $\text{ZnCl}_2$ , dlatego pomimo swojej stosunkowo wysokiej temperatury topnienia (około  $600^{\circ}\text{C}$ ) pozostał w stanie ciekłym w całym procesie karbonizacji. Stopiony lub zestalający się LiCl wspomaga i modyfikuje działanie  $\text{ZnCl}_2$  podczas karbonizacji w niższych temperaturach. Po odparowaniu  $\text{ZnCl}_2$  (tt.  $\sim 290^{\circ}\text{C}$ ), chlorek litu podczas chłodzenia zajmuje jego miejsce w porach. Jak pokazują badania TGA, prawdopodobnie infiltrowany chlorek litu w domenach grafitowych może wywoływać naprężenia ściskające podczas schładzania karbonizatu do temperatury pokojowej. Analiza HRTEM wskazuje, że obserwowane deformacje struktur węglowych wynikają z ekspansji chlorku litu do domen grafitowych. Według analizy składu pierwiastków, po pirolizie, pozostały karbonizat zyskuje największy udział procentowy węgla. Dane te są komplementarne z próbami CH700 i CH-mel700. Okazało się, że zawartość węgla, azotu, wodoru i tlenu spada o ok. 20%, 48%, 86% i 93%, czyli następuje najmniejszy ubytek pierwiastkowy węgla. Azotowe grupy funkcyjne są zlokalizowane wyłącznie na krawędziach matrycy węglowej (brak grafitowych atomów azotu). Dodatek soli eutektycznych pozwala zachować wysoką zawartość azotu (nawet 8%). Opisane powyżej właściwości wpływają na aktywność elektrochemiczną uzyskanych karbonizatów.

Większa ilość moli wymienianych elektronów oraz wyższe uzyskiwane prądy kinetyczne uwydatniają wpływ azotowych ugrupowań funkcyjnych (położonych na krawędziach matrycy węglowej) oraz zakrzywionych domen węglowych CH\_s900. 70% prądu całkowitego ( $11,2 \text{ A cm}^{-3}$ ) pochodzi z pirydynowych i pirolowych grup funkcyjnych. Wyższa ilość wymienianych elektronów i wyższe prądy kinetyczne CH\_s900 niż CH900, oznaczają dodatkowo efekt synergiczny pomiędzy grupami azotowymi (prawdopodobnie znajdującymi się na krawędziach matrycy węgla) a zakrzywioną strukturą CH\_s900. Wśród trzech typów teoretycznie aktywnych N-domieszkowanych układów, azot pirydynowy i pirolowy są zlokalizowane na krawędziach grafitu, natomiast azot czwartorzędowy może być zarówno "krawędzią-doliną-N" ( $\text{N-Q}_{\text{valley}}$ ) jak i w sieci węglowej ("bulk-like-N") [39].

W nasyconym roztworze  $\text{O}_2$ , dla CH\_s900 prąd pojemnościowy, pojawia się przy potencjale  $0,560\text{V}$ , podczas gdy dla CH900 jest to potencjał  $0,530\text{V}$ . Wysoce porowate CH\_s900 charakteryzuje się lepszą wydajnością (potencjał początkowy równy  $0,89\text{V}$  względem RHE) niż CH900. Zakrzywione struktury zwiększają reaktywność ww. grup, co widoczne jest w regionie TOF zależnym od potencjału (na przykład przy potencjale równym  $0,8\text{V}$  TOF jest 1000 razy wyższe).

**Uzyskane wyniki badań przedstawiłam w czasopismach RSC Advances oraz Applied Surface Science (Załączniki 1–2 oraz 7–8).**

**Wnioski:**

**Efektom badań było udowodnienie tez 1–2:**

1. Możliwe jest uzyskanie węglowych struktur katalitycznych, z wbudowanym azotem, dla reakcji redukcji tlenu na drodze pirolizy chitozanu.

2. Azot wbudowany w strukturę węglową może zmieniać morfologię, przyczyniać się do powstawania struktur zagiętych, defektów oraz centrów aktywnych dla reakcji redukcji tlenu.

Innym istotnym wyzwaniem (obok ORR) jest poszukiwanie materiałów elektrodowych dla nowych rodzajów ogniw charakteryzujących się szczególnymi właściwościami strukturalnymi. Obiecującym prekursorem wydają się być łuski ryżowe, które mają substancję mineralną w postaci krzemionki. Takie karbonizaty charakteryzują się następującymi właściwościami:

- (1) zawierają pustą przestrzeń (np. dla aktywnej siarki, co pozwala na ekspansję objętościową siarki do siarczków litu podczas rozładowania ogniwa Li/S).
- (2) mają odpowiednią powierzchnię wewnętrzną (pozwalając osadzać aktywne formy siarki lub magazynować ładunek);
- (3) ich mikro/mezopory służą jako kanał dyfuzyjny dla jonów litu  $\text{Li}^+$  lub sodu  $\text{Na}^+$
- (4) ich spolaryzowana powierzchnia z tlenowymi grupami funkcyjnymi lub tlenkami może „zakotwiczać” polisiarczki;
- (5) niska cena i biokompatybilność środowiskowa – odpad z produkcji spożywczej.

Próbki były karbonizowane w temperaturze  $900^\circ\text{C}$  (RHC - $\text{SiO}_2$ ) z usunięciem krzemionki (RHC) lub dodatkowo z hydrotermalną obróbką (RHC-HT), która ułatwiała transport jonów ze względu na mikroporowatość struktury. Ogniwa Li-S charakteryzują się małą wydajnością ładowania, słabą stabilnością cykliczną i dużą wartością samorozładowania, dlatego opisane powyżej właściwości karbonizatów mogą polepszać ich pracę.

Aby zbadać rolę hierarchiczności mikroporów i mezoporów galwanostatycznie rozładowano próbki, gdzie obserwuje się typowe krzywe rozładowania. Dodatkowo  $\text{SiO}_2$ , która jest w strukturze węglowej, zwiększa szybkość rozładowania. Krzywe rozładowania wykazują obszary plateau ( $Q_{\text{high}}$  przy 2,3–2,4V) odpowiadające konwersji siarki do rozpuszczalnych polisiarczków ( $\text{Li}_2\text{S}_x$ , gdzie  $x = 4-8$ ), podczas gdy niskie plateau ( $Q_{\text{low}}$  przy 2,0–2,1V) wskazuje na przemianę  $\text{Li}_2\text{S}_x$  do stałych związków  $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$ . Niska początkowa pojemność  $Q_{\text{low}}$  wynika z małej objętości mezoporów – jest ona za mała dla wzrostu lub osadzania  $\text{Li}_2\text{S}$ . Polaryzacja RHC jest wyższa niż dla RHC- $\text{SiO}_2$ , co wynika z lepszego przenikania elektrolitu a tym samym transportu jonów w mezoporach (RHC zawiera najwięcej mezoporów uczestniczących w reakcji). Ze względu na rozpuszczalność siarki w RHC- $\text{SiO}_2$  próba charakteryzuje się najniższą pojemnością całkowitą. Obecna krzemionka natomiast sprzyja tworzeniu się polarnej powierzchni polepszając utrzymanie pojemności i stabilności cyklicznej przy względnie niskiej pojemności.

Wysoką wydajność rzędu  $1032 \text{ mAh g}^{-1}$  osiągnięta przy gęstości prądu równej 0,1 C była utrzymywana powyżej  $500 \text{ mAh g}^{-1}$  przy gęstości prądu równej 5 C. Dodatkowo, obecna krzemionka w próbce RHC- $\text{SiO}_2$  wpływa na przepustowość i tym samym pułapkuje polarne polisiarczki pośrednie na drodze oddziaływań polarno-polarnych.



W kolejnym podejściu badano, czy karbonizacja łusek ryżowych prowadzi do powstania węglowych materiałów zdolnych do odwracalnego przechowywania jonów sodu podczas pracy jako anoda w SIB.

Z kwerendy literaturowej wynika, że ww. zdolność jest ograniczona przez trzy czynniki:

- (i) stopień grafityzacji,
- (ii) powinowactwo chemiczne nieregularnych struktur,
- (iii) występowanie nanokanałów (nanovoids).

Łuski karbonizowano w temperaturach 900°C (RH900), 1300°C (RH1300) oraz 1600°C (RH1600) z usunięciem SiO<sub>2</sub> poprzez działanie na nie roztworem 4M NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>. Podczas zwiększenia temperatury karbonizacji od 900 do 1600°C, stopień grafityzacji próbek wzrasta wraz z tworzeniem się struktur grafenowych o rozmiarach od 5,12 nm do 7,14 nm (na podstawie pomiarów XRD). Przy temperaturach 900°C i wyższych wszystkie wiązania chemiczne, poza C–C, powinny zostać zerwane. Wyniki XRD pokazują, że odległości międzywarstwowe w RH mieszczą się w przedziale 0,38-0,40 nm, co powinno umożliwić interkalację jonów sodu. Odległości międzywarstwowe oraz liczba ułożonych warstw grafenowych zmieniały się tylko nieznacznie. Twarde węgle wykorzystano ze względu na uzyskiwane wyższe gęstości prądowe. Sam grafit nie jest w stanie interkalować jonów sodu. Obecne mikropory powstały w wyniku ulatniania się związków organicznych i grafityzacji. Znaczna ilość lotnych produktów pirolizy w temperaturach 900°C i wyższych wpływa na wzrost objętości mezo- i makroporów kosztem mikroporów. Objętość makro- i mezoporów pozostaje praktycznie niezmienna w odniesieniu do wzrostu temperatury karbonizacji, stąd wniosek, że mezopory i makropory pochodzą głównie od krzemionki. Podczas jej wmywania, pozostaje pusta przestrzeń. RH1300 i RH1600 mają wyższą pojemność przechowywania ładunku i wyższą wydajność kulombowską (ponad 50%), pomimo ich niższych zdolności przechowywania ładunku w obszarze nachylenia („sloping”) w stosunku do RH900. Można to wytłumaczyć zjawiskami: powstawaniem międzyfazowej warstwy stałego elektrolitu (SEI) i odwracalną reakcją redoks jonów sodu. Tworzenie SEI (które odbywa się tylko podczas pierwszego cyklu) chroni elektrodę przed rozkładem rozpuszczalnika przy dużym wysokim napięciu, ale w kolejnych cyklach prowadzi do utraty mocy. Charakterystyka rozładowania/ładowania wskazuje, że najlepsze wydajności elektrochemiczne w próbce RH1600 należy przypisać zdolności do przechowywania ładunku w regionie plateau. Oddziaływania wszystkich RH z jonami sodowymi mają ten sam charakter chemiczny. To oznacza, że zdolność do magazynowania ładunku zależy tylko od ilości miejsc adsorpcyjnych, defektów krawędzi lub płaszczyzn w strukturach. Dla wszystkich badanych anod stosunek strat sodu podczas testów rozładowania/ładowania jest taki sam, ponieważ wszystkie RH tracą około 60% sodu. Pod względem morfologicznym materiały otrzymane w 900° C są gęstsze, nie zachodzi dyfuzja jonów sodu. W odróżnieniu od karbonizatów otrzymanych w temp. 1600°C, które są znacznie mniej zwarte z pustymi przestrzeniami. Te puste przestrzenie są wystarczająco duże, aby pomieścić jony sodu i przyczynić się znacząco do pojemności magazynowania ładunku – odnotowana odwracalna pojemność wynosi 276 mAh g<sup>-1</sup>. RH1600 ma więcej miejsc interkalacji i dlatego twarde węgle pozyskane z łusek ryżowych są dobrym materiałem elektrodowym.

Uzyskane wyniki badań przedstawiłam w czasopiśmie *Green Chemistry* oraz *Journal of Energy Chemistry* (Załączniki 14–15 oraz 23–24).

**Wnioski:**

**Efektom badań było udowodnienie tezy 3–4:**

3. Łuski ryżowe, z naturalnie występującą krzemionką, dają możliwość wytworzenia karbonizatów zawierających mikro/mezopory (służące jako kanały dyfuzyjne) i posiadające puste przestrzenie dla magazynowania ładunku.
4. Zdolność do magazynowania ładunku może zależeć od ilości miejsc adsorpcyjnych, defektów krawędzi lub płaszczyzn w strukturach twardych węgla anod dla ogniw sodowo-jonowych.

## 5. PODSUMOWANIE

Badania realizowane w ramach niniejszej rozprawy były ukierunkowane na opracowanie preparatyki, analizę właściwości fizykochemicznych i aktywności elektrokatalitycznej karbonizatów otrzymanych z odnawialnych biosurowców: chitozanu oraz łusek ryżowych.

Metoda zwęglania chitozanu i melaminy oraz ich późniejsza aktywacja wpływały na teksturę, w tym chropowatość układu. Po raz pierwszy otrzymano i scharakteryzowano zakrzywione warstwy grafenowe z biopolimerowego prekursora poprzez jego pirolizę w stopionej soli  $\text{LiCl/ZnCl}_2$ . Wyższe uzyskiwane prądy kinetyczne oraz ilość moli wymienianych elektronów w reakcji redukcji tlenu potwierdzają aktywny wpływ azotowych ugrupowań funkcyjnych (położonych na krawędziach matrycy węglowej) oraz zakrzywionych domen węglowych.

Ponadto wykazano, że zdolność do magazynowania ładunku zależy tylko od ilości miejsc adsorpcyjnych, defektów krawędzi lub płaszczyzn w strukturach skarbonizowanych łusek ryżowych.

Podjęte działania posłużyły udowodnieniu tezy pracy, iż odpowiedni dobór metody preparatyki ma istotny wpływ na budowę węgla aktywnego i skutkuje istotnymi różnicami w jego właściwościach elektrodowych.

Prowadzone prace badawcze mają charakter interdyscyplinarny, łącząc dziedziny fizykochemii materiałów o zastosowaniu w technologii elektrochemicznej i inżynierii materiałowej.

## 6. Literatura

- [1] Y. Okamoto, First-principles molecular dynamics simulation of O<sub>2</sub> reduction on nitrogen doped carbon, *Applied Surface Science* 256 (2009), 335–341.
- [2] S.U. Lee, R.V. Belosludov, H. Mizuseki, Y. Kawazoe, Designing Nanogadgetry for Nanoelectronic Devices with Nitrogen-Doped Capped Carbon Nanotubes, *Small* 5 (2009), 1769–1775.
- [3] M.C. Palma, J.A. Menendez, Microcalorimetric study of acid sites on ammonia- and acid-pretreated activated carbon, *Carbon* 38 (2000), 691–700.
- [4] M.A. Montes-Moran, D. Suarez, J.A. Menendez, E. Fuente, On the nature of basic sites on carbon surfaces: An overview, *Carbon* 42 (2004), 1219–1225.
- [5] I. M. Rocha, O. S. G. P. Soares, D. M. Fernandes, C. Freire, J. L. Figueiredo and M. F. R. Pereira, N-doped Carbon Nanotubes for the Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Medium: Synergistic Relationship between Pyridinic and Quaternary Nitrogen, *ChemistrySelect* 1 (2016), 2522–2530.
- [6] A. Sarapuu, K. Helstein, K. Vaik, D. J. Schiffrin and K. Tammeveski, Electrocatalysis of oxygen reduction by quinones adsorbed on highly oriented pyrolytic graphite electrodes, *Electrochimica Acta* 55 (2010), 6376–6382.
- [7] R.-S. Zhong, Y.-H. Qin, D.-F. Niu, J.-W. Tian, X.-S. Zhang, X.-G. Zhou, S.-G. Sun and W.-K. Yuan, Effect of carbon nanofiber surface functional groups on oxygen reduction in alkaline solution, *Journal of Power Sources* 225 (2013), 192–199.
- [8] K. Gong, F. Du, Z. Xia, M. Durstock and L. Dai, Nitrogen-doped carbon nanotube arrays with high electrocatalytic activity for oxygen reduction, *Science* 323 (2009), 760–764.
- [9] C.W.B. Bezerra, L. Zhang, H. Liu, K. Lee, A.L.B. Marques, E.P. Marques, H. Wang, J. Zhang, A review of heat-treatment effects on activity and stability of PEM fuel cell catalysts for oxygen reduction reaction, *Journal of Power Sources* 173 (2007), 891–908.
- [10] P. Nowicki, R. Pietrzak, Węgle aktywne wzbogacone w azot - otrzymywanie, właściwości i potencjalne zastosowania, *Adsorbenty i Katalizatory* 7 (2012), 129–144.
- [11] M. Król, J. Machnikowski, Materiały porowate wzbogacone w azot otrzymane na drodze amonizacji węgla aktywowanych wodorotlenkiem potasu, *Węgiel aktywny w ochronie środowiska i przemyśle* (2008), <http://docplayer.pl/34449933-Materialy-porowate-wzbogacone-w-azot-otrzymane-na-drodze-amonizacji-wegli-aktywowanych-wodorotlenkiem-potasu.html> (data dostępu: 12.01.2018).
- [12] G. Lota, B. Grzyb, H. Machnikowska, J. Machnikowski, E. Frackowiak, Effect of nitrogen in carbon electrode on the supercapacitor performance, *Chemical Physics Letters* 404 (2005), 53–58.
- [13] M. Seredych, D. Hulicova-Jurcakova, G.Q. Lu, T.J. Bandoz, Surface functional groups of carbons and the effects of their chemical character, density and accessibility to ions on electrochemical performance, *Carbon* 46 (2008), 1475–1488.

- [14] J.A. Menendez-Diaz, I. Martin-Gullon, Types of carbon adsorbents and their production, Chapter 1 in *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation* (T.J. Bandoz, Ed) Elsevier Ltd., 2006.
- [15] Z. Chen, W. Ren, L. Gao, B. Liu, S. Pei and H. M. Cheng, Three-dimensional flexible and conductive interconnected graphene networks grown by chemical vapour deposition, *Nature Materials* 10 (2011), 424–428.
- [16] C.H. Choi, M.W. Chung, S.H. Park, S.I. Woo, Additional doping of phosphorus and/or sulfur into nitrogen-doped carbon for efficient oxygen reduction reaction in acidic media, *Physical Chemistry Chemical Physics* 15 (2013), 1802–1805.
- [17] H. Choi, S. H. Park, S. I. Woo, Phosphorus–nitrogen dual doped carbon as an effective catalyst for oxygen reduction reaction in acidic media: effects of the amount of P-doping on the physical and electrochemical properties of carbon, *Journal of Materials Chemistry* 22 (2012), 12107–12115.
- [18] H. Jankowska, A. Świątkowski, J. Choma, *Węgiel aktywny*, WNT, Warszawa, 1985.
- [19] <https://dl.sciencesocieties.org/> (data dostępu: 12.01.2018).
- [20] C. Falco, N. Baccile, M. M. Titirici, Morphological and structural differences between glucose, cellulose and lignocellulosic biomass derived hydrothermal carbons, *Green Chemistry* 13 (2011), 3273–3281.
- [21] M.T. Reza, W. Becker, K. Sachsenheimer, J. Mumme, Hydrothermal carbonization (HTC): Near infrared spectroscopy and partial least-squares regression for determination of selective components in HTC solid and liquid products derived from maize silage, *Bioresource Technology* 161 (2014), 91–101.
- [22] A. Kruse, A. Funke, M.M. Titirici, Hydrothermal conversion of biomass to fuels and energetic materials, *Current Opinion in Chemical Biology* 17 (2013), 515–521.
- [23] R. J. White, M. Antonietti, M.-M. Titirici, Naturally inspired nitrogen doped porous carbon, *Journal of Materials Chemistry* 19 (2009), 8645–8650.
- [24] M. Mucha „Chitozan wszechstronny polimer ze źródeł odnawialnych”, Wyd. 1, Wydawnictwa Naukowo–Techniczne, Warszawa, 2010.
- [25] J. Kumirska, M. Czerwicka, Z. Kaczyński, A. Bychowska, K. Brzozowski, J. Thöming, P. Stepnowski, Application of Spectroscopic Methods for Structural Analysis of Chitin and Chitosan, *Marine Drugs* 8 (2010), 1567–1636.
- [26] M.K. Rybarczyk, H.-J. Peng, C. Tang, M. Lieder, Q. Zhang, M.-M. Titirici, Porous carbon derived from rice husks as sustainable bioresources: insights into the role of micro-/mesoporous hierarchy in hosting active species for lithium–sulphur batteries, *Green Chemistry* 18 (2016), 5169 – 5179.
- [27] J. Zawadzki, H. Kaczmarek, Thermal treatment of chitosan in various conditions, *Carbohydrate Polymers* 80 (2010), 394 – 400.
- [28] L. Zeng, C. Qin, L. Wang, W. Li, Volatile compounds formed from the pyrolysis of chitosan, *Carbohydrate Polymers* 83 (2011), 1553 – 1557.
- [29] H. Marsh, E.A. Heintz, F. Rodríguez-Reinoso, *Activated Carbon: Structure*



characterization, preparation and applications, Introduction to Carbon Technologies, University of Alicante (1997), 35 – 102.

- [30] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure and Applied Chemistry* 57 (1985), 603 – 619.
- [31] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. New York: Wiley, 1980.
- [32] S. Maldonado, K.J. Stevenson, Influence of Nitrogen Doping on Oxygen Reduction Electrocatalysis at Carbon Nanofiber Electrodes, *The Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005), 4707–4716.
- [33] C.H. Choi, M. Wook Chung, H.C. Kwon, S.H. Park, S.I. Woo, B, N- and P, N-doped graphene as highly active catalysts for oxygen reduction reactions in acidic media, *Journal of Materials Chemistry A* 1 (2013), 3694–3699.
- [34] A. Olejniczak, M. Lezanska, J. Wloch, A. Kucinska, J.P. Lukaszewicz, Novel nitrogen-containing mesoporous carbons prepared from chitosan, *Journal of Materials Chemistry A* 1 (2013), 8961–8967.
- [35] L. Lai, J. Potts, D. Zhan, L. Wang, C. K. Poh, C. Tang, H. Gong, Z. Shen, J. Lin, R. Ruoff, Exploration of the active center structure of nitrogen-doped graphene-based catalysts for oxygen reduction reaction, *Energy Environmental Science* 5 (2012), 7936–7942.
- [36] J. Liang, Y. Zheng, J. Chen, J. Liu, D. Hulicova-Jurcakova, M. Jaroniec, S.Z. Qiao, Facile Oxygen Reduction on a Three-Dimensionally Ordered Macroporous Graphitic C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Carbon Composite Electrocatalyst, *Angewandte Chemie International Edition* 51 (2012), 3892–3896.
- [37] M.K. Rybarczyk, E. Gontarek, M. Lieder, M.-M. Titirici, Salt melt synthesis of curved nitrogen-doped carbon nanostructures: ORR kinetics boost, *Applied Surface Science* 435 (2018), 543–551.
- [38] M.K. Rybarczyk, M. Lieder, M. Jablonska, N-doped mesoporous carbon nanosheets obtained by pyrolysis of chitosan-melamine mixture for oxygen reduction reaction in alkaline media, *RSC Advances* 5 (2015), 44969–44977.
- [39] J. Liang, X. Du, C. Gibson, X. W. Du, S. Z. Qiao, N-Doped Graphene Natively Grown on Hierarchical Ordered Porous Carbon for Enhanced Oxygen Reduction, *Advanced Materials* 25 (2013), 6226–6231.
- [40] W. He, C. Jiang, J. Wang, L. Lu, High-rate oxygen electroreduction over graphitic-N species exposed on 3D hierarchically porous nitrogen-doped carbons, *Angewandte Chemie International Edition* 53 (2014), 9503–9507.
- [41] G. Nam, J. Park, S. T. Kim, D.-B. Shin, N. Park, Y. Kim, J.-S. Lee, J. Cho, Metal-Free Ketjenblack Incorporated Nitrogen-Doped Carbon Sheets Derived from Gelatin as Oxygen Reduction Catalysts, *Nano Letters* 14 (2014), 1870–1876.

- [42] N. Brun, S. A. Wohlgemuth, P. Osiceanu, M. M. Titirici, Original design of nitrogen-doped carbon aerogels from sustainable precursors: application as metal-free oxygen reduction catalysts, *Green Chemistry* 15 (2013), 2514–2524.
- [43] J. Zhang, Z. Zhao, Z. Xia, L. Dai, A metal-free bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reactions, *Nature Nanotechnology* 10 (2015), 444–452.
- [44] P. Chen, L.-K. Wang, G. Wang, M.-R. Gao, J. Ge, W.-J. Yuan, Y.-H. Shen, A.-J. Xie, S.-H. Yu, Nitrogen-doped nanoporous carbon nanosheets derived from plant biomass: an efficient catalyst for oxygen reduction reaction, *Energy Environmental Science* 7 (2014), 4095–4103.
- [45] Z. Chen, D. Higgins, A. Yu, L. Zhang, J. Zhang, A review on non-precious metal electrocatalysts for PEM fuel cells, *Energy Environmental Science* 4 (2011), 3167–3192.
- [46] H. Wang, T. Maiyalagan, X. Wang, Review on Recent Progress in Nitrogen-Doped Graphene: Synthesis, Characterization, and Its Potential Applications, *ACS Catalysis* 2 (2012), 781–794.
- [47] P. Pórolniczak, P. Nowicki, K. Wasiński, R. Pietrzak, M. Walkowiak, Biomass derived hierarchical carbon as sulfur cathode stabilizing agent for lithium-sulfur batteries, *Solid State Ionics* 297 (2016), 59–63.
- [48] H.B. Yao, G.Y. Zheng, W.Y. Li, M.T. McDowell, Z.W. Seh, N.A. Liu, Z.D. Lu, Y. Cui, Crab Shells as Sustainable Templates from Nature for Nanostructured Battery Electrodes, *Nano Letters* 13 (2013), 3385–3390.
- [49] S.C. Wei, H. Zhang, Y.Q. Huang, W.K. Wang, Y.Z. Xia, Z.B. Yu, Pig bone derived hierarchical porous carbon and its enhanced cycling performance of lithium–sulfur batteries, *Energy Environmental Science* 4 (2011), 736–740.
- [50] S.R. Zhao, C.M. Li, W.K. Wang, H. Zhang, M.Y. Gao, X. Xiong, A.B. Wang, K. G. Yuan, Y.Q. Huang, F. Wang, A novel porous nanocomposite of sulfur/carbon obtained from fish scales for lithium–sulfur batteries, *Journal of Materials Chemistry A* 1 (2013), 3334–3339.
- [51] X.Y. Tao, J.T. Zhang, Y. Xia, H. Huang, J. Du, H. Xiao, W.K. Zhang, Y.P. Gan, Bio-inspired fabrication of carbon nanotiles for high performance cathode of Li–S batteries, *Journal of Materials Chemistry A* 2 (2014), 2290–2296.
- [52] J. Zhang, J.Y. Xiang, Z.M. Dong, Y. Liu, Y.S. Wu, C.M. Xu, G.H. Du, Biomass derived activated carbon with 3D connected architecture for rechargeable lithium – sulfur batteries, *Electrochimica Acta* 116 (2014), 146–151.
- [53] L.Y. Zhang, Y.Y. Wang, B. Peng, W.T. Yu, H.Y. Wang, T. Wang, B.W. Deng, L.Y. Chai, K. Zhang, J. X. Wang, Preparation of a macroscopic, robust carbon-fiber monolith from filamentous fungi and its application in Li–S batteries, *Green Chemistry* 16 (2014), 3926–3934.
- [54] J. Xu, K. Zhou, F. Chen, W. Chen, X. Wei, X.-W. Liu, J. Liu, Natural Integrated Carbon Architecture for Rechargeable Lithium–Sulfur Batteries, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 4 (2016), 666–670.

- [55] M.K. Rybarczyk, Y. Li, M. Qiao, Y.-S. Hu, M.-M. Titirici and M. Lieder, Hard carbon derived from rice husk as low cost negative electrodes in Na-ion batteries, *Journal of Energy Chemistry* 2018, DOI: 10.1016/j.jechem.2018.01.025
- [56] H. Li, F. Shen, W. Luo, J. Dai, X. Han, Y. Chen, Y. Yao, H. Zhu, K. Fu, E. Hitz, L. Hu, Carbonized-leaf Membrane with Anisotropic Surfaces for Sodium-ion Battery, *ACS Applied Materials Interfaces* 8 (2016), 2204–2210.
- [57] E.M. Lotfabad, J. Ding, K. Cui, A. Kohandehghan, W.P. Kalisvaart, M. Hazelton, D. Mitlin, High-Density Sodium and Lithium Ion Battery Anodes from Banana Peels, *ACS Nano* 7 (2014), 7115–7129.
- [58] Y. Zhu, M. Chen, Q. Li, C. Yuan, C. Wang, High-yield humic acid-based hard carbons as promising anode materials for sodium-ion batteries, *Carbon* 123 (2017), 727–734.
- [59] K. Wang, Y. Jin, S. Sun, Y. Huang, J. Peng, J. Luo, Q. Zhang, Y. Qiu, C. Fang, J. Han, Tailored Carbon Anodes Derived from Biomass for Sodium-Ion Storage, *ACS Omega* 2 (2017), 1687–1695.
- [60] W. Lv, F. Wen, J. Xiang, J. Zhao, L. Li, L. Wang, Z. Liu, Y. Tian, Peanut shell derived hard carbon as ultralong cycling anodes for lithium and sodium batteries, *Electrochimica Acta* 176 (2015), 533–541.
- [61] Y. Li, Y.-S. Hu, M.-M. Titirici, L. Chen, X. Huang, Hard Carbon Microtubes Made from Renewable Cotton as High-Performance Anode Material for Sodium-Ion Batteries, *Advanced Energy Materials* 6 (2016), 1600659–1600668.
- [62] X. Zhu, Q. Li, S. Qiu, X. Liu, L. Xiao, X. Ai, H. Yang, Y. Cao, Hard Carbon Fibers Pyrolyzed from Wool as High-Performance Anode for Sodium-Ion Batteries, *JOM* 68 (2016), 2579–2584.
- [63] J. Ding, H. Wang, Z. Li, A. Kohandehghan, K. Cui, Z. Xu, B. Zahiri, X. Tan, E.M. Lotfabad, B.C. Olsen, D. Mitlin, Carbon Nanosheet Frameworks Derived from Peat Moss as High Performance Sodium Ion Battery Anodes, *ACS Nano* 7 (2013), 11004–11015.
- [64] F. Shen, H. Zhu, W. Luo, J. Wan, L. Zhou, J. Dai, B. Zhao, X. Han, K. Fu, L. Hu, Chemically Crushed Wood Cellulose Fiber towards High-Performance Sodium-Ion Batteries, *ACS Applied Materials Interfaces* 7 (2015), 23291–23296.
- [65] P. Wang, B. Qiao, Y. Du, Y. Li, X. Zhou, Z. Dai, J. Bao, Fluorine-Doped Carbon Particles Derived from Lotus Petioles as High-Performance Anode Materials for Sodium-Ion Batteries, *Journal of Physical Chemistry C* 119 (2015), 21336–21344.
- [66] K. Kim, D.G. Lim, C.W. Han, S. Osswald, V. Ortalan, J.P. Youngblood, V.G. Pol, Tailored Carbon Anodes Derived from Biomass for Sodium-Ion Storage, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 5 (2017), 8720–8728.
- [67] K. Hong, L. Qie, R. Zeng, Z. Yi, W. Zhang, D. Wang, W. Yin, C. Wu, Q. Fan, W. Zhang, Y. Huang, Biomass derived hard carbon used as a high performance anode material for sodium ion batteries, *Journal of Materials Chemistry A* 2 (2014), 12733–12738.



- [68] H. Wang, W. Yu, J. Shi, N. Mao, S. Chen, W. Liu, Biomass derived hierarchical porous carbons as high-performance anodes for sodium-ion batteries, *Electrochimica Acta* 188 (2016), 103–110.
- [69] J. Goldstein, D. Newbury, D. Joy, C. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, J. Michael: *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Berlin: Springer-Verlag, ISBN 0-306-47292-9, 2003.
- [70] J.C.H. Spence, *Experimental high-resolution electron microscopy*. New York: Oxford U. Press. ISBN 0-19-505405-9, 1988.
- [71] S.H. Cohen, M.L. Lightbody, *Atomic Force Microscopy/scanning Tunneling Microscopy*, Springer, ISBN 0-306-47095-0, 2004.
- [72] D.J. Gardiner, *Practical Raman spectroscopy*. Springer-Verlag, ISBN 978-0-387-50254-0, 1989.
- [73] A.C. Ferrari, J. Robertson, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Physical Review B* 61 (2000), 14095–14107.
- [74] S. Hüfner, *Photoelectron spectroscopy: principles and applications*, Springer Verlag, 1995.
- [75] A.W. Coats, J. P. Redfern, Thermogravimetric Analysis: A Review, *Analyst* 88 (1963), 906–924.
- [76] A. Kiszka, *Elektrochemia II – Elektrodyka*, Warszawa, WNT, 2001.
- [77] W. Bogusz, F. Krok, *Elektrolity stałe, właściwości elektryczne i sposoby ich pomiaru* Warszawa, WNT, 1995.
- [78] M. Lohrengel, Galvanostat. In: Kreysa G., Ota K., Savinell R.F. (eds) *Encyclopedia of Applied Electrochemistry*. Springer, New York, NY, 2014.
- [79] A. Królikowski, Jak unikać błędów przy pomiarach impedancji elektrochemicznej, *Seminarium Naukowe "Metody elektrochemiczne w badaniach korozyjnych"*, Politechnika Wrocławska, ZETiK, Karpacz, 1991.
- [80] D.V. Kosynkin, A.L. Higginbotham, A. Sinitskii, J.R. Lomeda, A. Dimiev, B.K. Price, J.M. Tour, Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons, *Nature* 458 (2009), 872–876.
- [81] R.L. Vander Wal, A.J. Tomasek, Soot oxidation: dependence upon initial nanostructure, *Combustion and Flame* 134 (2003), 1–9.

## Dorobek naukowy

### 1. Publikacje:

- z listy JCR:

1. **M.K. Rybarczyk**, M. Lieder, M. Jablonska, N-doped mesoporous carbon nanosheets obtained by pyrolysis of chitosan-melamine mixture for oxygen reduction reaction in alkaline media, RSC Adv., 2015, 5, 44969 – 44977, DOI: 10.1039/C5RA05725F; IF=3,84
2. M.A. Jablonska, **M.K. Rybarczyk**, M. Lieder, Electricity generation from rapeseed straw hydrolysates using microbial fuel cells, Bioresour Technol., 2016, 208, 117 – 122, DOI: 10.1016/j.biortech.2016.01.062; IF=4,494
3. **M.K. Rybarczyk**, H.-J. Peng, C. Tang, M. Lieder, Q. Zhang, M.-M. Titirici, Porous Carbon Derived from Rice Husks as Sustainable Bioresources: Insights into the Role of Micro-/Mesoporous Hierarchy in Hosting Active Species for Lithium–Sulphur Batteries, Green Chem., 2016, 18, 5169 – 5179, DOI: 10.1039/C6GC00612D, IF=9,125
4. **M.K. Rybarczyk**, E. Gontarek, M. Lieder, M.-M. Titirici, Salt melt synthesis of curved nitrogen-doped carbon nanostructures: ORR kinetics boost, Appl. Surf. Sci., 2018, 435, 543 – 551, DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.11.064, IF=3,387
5. **M.K. Rybarczyk**, Y. Li, M. Qiao, Y.-S. Hu, M.-M. Titirici and M. Lieder, Hard carbon derived from rice husk as low cost negative electrodes in Na-ion batteries, Journal of Energy Chemistry 2018, DOI: 10.1016/j.jechem.2018.01.025, IF=2,594

- pozostałe publikacje:

1. **M. Rybarczyk**, M. Jablonska, M. Lieder, Materiał węglowy otrzymany na bazie karbonizowanego chitozanu domieszkowanego platyną, ROZDZIAŁ W MONOGRAFII: "From Biotechnology to Environmental Protection", 2014, ISBN 978-83-7842-117-7, strony: 67-79
2. **M.K. Rybarczyk**, M. Kutrzuba, A. Nowicka, Z. Komosa, E. Mendyk, M. Lieder, Otrzymywanie i charakterystyka układu węgiel - polimer syntetyczny, Nauka i przemysł – metody spektroskopowe, nowe wyzwania i możliwości, 2016, strony: 886 – 889
3. M. Lieder, M. Jabłońska, M. Solski, **M.K. Rybarczyk**, Produkcja wodoru z biomasy z użyciem mikrobiologicznego ogniwa elektrolitycznego, ROZDZIAŁ W MONOGRAFII: Biorafineryjne wytwarzanie paliw alternatywnych – uwarunkowania procesowe pod redakcją Michała K. Łuczyńskiego i Janusza Gołaszewskiego, 2015, ISBN 978-83-8100-036-9, strony: 137 – 167

### 2. Doniesienia konferencyjne (O – wystąpienie ustne, P – plakat)

1. VIII Summer School for Graduate Students – Interfacial Phenomena in Theory and Practice, Sandomie, 26.06.2013

**M. Rybarczyk**, M. Jabłońska, M. Lieder: "Preparation of chitosan-based materials modified with an oxygen reduction catalyst" (O)

M. Jabłońska, **M. Rybarczyk**, M. Lieder: "Characteristics of degradation products of xylose racemate in MFC" (O)

2. 2nd Biotech Conference 2013; Sopot, 29.06.2013

**M. Rybarczyk**, M. Jabłońska, M. Lieder: "Chitosan as a matrix for Pt-catalyst" (P)

M. Jabłońska, **M. Rybarczyk**, M. Lieder: "Determination of volatile fatty acids (VFA) as one of the degradation products of monosaccharides" (P)

3. 48th Scientific Meeting of the Polish Biochemical Society, Toruń, 04.09.2013

M. Jabłońska, **M. Rybarczyk**, M. Lieder: "Degradation of xylose using a microbial fuel cell" (O)

**M. Rybarczyk**, M. Jabłońska, M. Lieder: „Hydrogen generation in a two chamber microbial electrolysis cell" (P)

4. 4th International Environmental Best Practices Conference „Biorafinery: Biobased Value Chains and Sustainable Development", Olsztyn, 12.08.2013

M. Lieder, M. Jabłońska, **M. Rybarczyk** „Production of energy carriers and commodity chemicals in microbial electrochemical systems" (O)

5. 56th Scientific Meeting of the Polish Chemical Society and the Association of Engineers and Technicians from Chemical Industry; Siedlce, 16 – 20.09.2013

**M. Rybarczyk**, M. Jabłońska, M. Lieder: „Polarization curves for oxygen reduction catalysts within the carbonized biopolymer matrix" (P)

6. 4th Polish Forum: SMART ENERGY Conversion & Storage, Krynica, 01 – 04.10.2013

**M. Rybarczyk**, M. Lieder: "Chitosan supported platinum catalysts for microbial fuel cell cathode" (P)

7. 7th International Conference of Young Naturalists "From Biotechnology to Environment Protection", Zielona Góra, 07 – 09.11.2013

**M. Rybarczyk**, M. Jabłońska, M. Lieder - „Carbon with high nitrogen content doped with platinum as cathodic material" (P)

M. Jabłońska, **M. Rybarczyk**, M. Lieder - „Microorganisms used for energy production" (P)

8. IX Summer School for Graduate Students – Interfacial Phenomena in Theory and Practice, Sandomie, 25.06.2014

**M. Rybarczyk**, M. Jabłońska, M. Lieder: "Synthesis and characterization of nitrogen-doped carbon" (O)

9. New Advances in Carbon Nanomaterials: Faraday Discussion 173; London, 01 – 03.09.2014

**M. Rybarczyk**, M. Jabłońska, M. Lieder: "Hydrothermal carbonized chitosan for oxygen reduction reaction in alkaline media" (P)

10. Energy Materials Network London / 1st Young Researchers Symposium, Londyn, 27.05.2015

**M. Rybarczyk:** "Nitrogen-doped Carbon possessing the ORR electrocatalytic activity" (O)

11. Annual Conference CARBON 2015, Drezno, 12 – 17.07.2015

**M. Rybarczyk, M. Lieder:** "Phosphorus-nitrogen doped carbon for electrochemical purposes" (O)

12. Analytical Research Forum 2015 (ARF15), Londyn, 03.07.2015

**M. Rybarczyk, M. Lieder:** "Determination of the Surface Area for N-Carbon: Comparison of Different Experimental Methods" (P)

13. 39th International Microelectronics and Packaging IMAPS 2015 Conference, Gdańsk, 20-23.09.2015

M. Jabłońska, **M. Rybarczyk, M. Lieder:** "Structural and morphological characterization of carbon nanosheets and their applications for renewable electrodes in fuel cell" (P)

14. Hydrogen & Fuel Cell SUPERGEN Researcher Conference 2015, Bath, 14 – 16.12.2015

**M.K. Rybarczyk, M. Lieder, M. Titirici** "Nitrogen doped carbon as cathodic catalyst for microbial fuel cell" (P)

15. UK-Korea Symposium on Lithium and Sodium Batteries, Londyn, 18 – 19.01.2016

M. Titirici, **M. Rybarczyk, Y. Li, M. Qiao, Y-S. Hu** "Biomass-derived low cost negative electrodes in Na-ion batteries" (O)

**M.K. Rybarczyk, H-J. Peng, C. Tang, M. Lieder, Q. Zhang, M. Titirici** "Sustainable carbon materials for rechargeable Li-S batteries applications" (P)

16. XIth Summer School for Graduate Students – Interfacial Phenomena in Theory and Practice, Sudomie, 19 – 24.06.2016

M.Lieder, **M. Rybarczyk** "From graphite to graphene - personal view"

17. Annual Conference CARBON 2016, State College, USA, 11 – 17.07.2016

**M.K. Rybarczyk, M. Lieder** "Formation of filamentous and folded carbon nanostructures from renewable resources" (P)

18. XXII Konferencja Polskiego Towarzystwa Chitynowego - "Nowe aspekty w chemii i zastosowaniu chityny i jej pochodnych", Malbork, 14 – 16.09.2016

**M.K. Rybarczyk, M. Lieder** „N-domieszkowane węglowe układy elektrokatalityczne otrzymane z chitozanu” (O)

19. 40th International Microelectronics and Packaging IMAPS Poland 2016 Conference, Wałbrzych-Wrocław, 25 – 28.09.2016,

K. Cysewska, **M. Rybarczyk**, M. Lieder, P. Jasiński „High surface area PEDOT-PSS/N-doped mesoporous carbon composite as a new electrode material”

20. 24th International Conference on Materials and Technology (24. ICM&T) 2016, Portoroz (Słowenia), 28 – 30.09.2016

**M. Rybarczyk**, M. Lieder „N-Doped Carbon Nanosheets as Renewable Electrocatalysts” (O)

21. Multi-Functional Nano-Carbon Composite Materials Meeting, Heraklion (Kreta), 19 – 20.10.2016

**M. Rybarczyk** and M. Lieder, „N-Doped Carbon for the Oxygen Reduction Reaction (ORR): role of carbon “kinks” and surface roughness” (O)

22. The International Symposium on Carbon Research Frontiers 2017, Sydney (Australia), 22.07.2017

**M. Rybarczyk**, E. Gontarek, M. Lieder „N-doped Carbon for Energy Conversion and Storage” (P)

23. Annual World Conference on Carbon - CARBON 2017, Melbourne (Australia), 23 – 28.07.2017

**M. Rybarczyk** and M. Lieder „Curved and N-doped Carbon Nanostructures obtained by Salt Melt Synthesis” (O)

3. Stypendia i nagrody zewnętrzne:

- Stypendystka w roku akademickim 2015/2016 Projektu „Krok w przyszłość – stypendia dla doktorantów V edycja” realizowanego w ramach Poddziałania 8.2.2 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki 2007 – 2013,

- Granty konferencyjne wyjazdowe od Royal Society of Chemistry (Carbon 2015, Carbon 2017), British Carbon Group (Carbon 2016), Electrochemistry Group of the Royal Society of Chemistry (UK-Korea Symposium on Lithium and Sodium Batteries 2016)

- Stypendystka Santander Universidades 2017

4. Inna działalność naukowa i zawodowa (udział w projektach badawczych, wykonywane w ramach pracy na Politechnice Gdańskiej, itp.):

- 10.2012 – 12.2015: Wykonawca projektu naukowo-technologicznego w ramach PROGRAMU STRATEGICZNEGO – ZAAWANSOWANE TECHNOLOGIE POZYSKIWANIA ENERGII. ZADANIE NR 4 – „Opracowanie zintegrowanych technologii wytwarzania paliw i energii z biomasy, odpadów rolniczych i innych”, opiekun naukowy: dr hab. inż. Marek Lieder

- 01.07.2014 – 01.10.2014: staż naukowy w School of Engineering and Materials Science & Materials Research Institute Queen Mary University of London w ramach Projektu Erasmus Praktyki, opiekun naukowy: Prof. Magdalena Titirici

- 21.05.2015 – 21.08.2015: staż naukowy w School of Engineering and Materials Science & Materials Research Institute Queen Mary University of London w ramach Projektu "Rozwój interdyscyplinarnych studiów doktoranckich na Politechnice Gdańskiej w zakresie nowoczesnych technologii", opiekun naukowy: Prof. Magdalena Titirici



- 24.08.2015 – 24.11.2015: staż naukowy w Laboratorium Analitycznym UMCS w Lublinie w ramach Projektu "Centrum Studiów Zaawansowanych (Advanced PhD)" rozwój interdyscyplinarnych studiów doktoranckich na Politechnice Gdańskiej w obszarach kluczowych w kontekście celów Strategii Europa 2020, opiekun naukowy: dr Ewaryst Mendyk
- 31.07 – 21.08.2017: zagraniczny staż naukowy w ramach europejskiego projektu: European Coordination in Science & Technology "Multi-Functional Nano – Carbon Composite Materials" w Center for Multidimensional Carbon Materials, Institute for Basic Science (IBS), Department of Chemistry and School of Materials Science, National Institute of Science and Technology (UNIST), Ulsan – Korea Południowa, opiekun naukowy: Prof. Rodney Ruoff
- 08.12.2015: Nagroda Publiczności podczas Forum Innowacji 2015 "You can do it" za projekt: „Innowacyjna usługa wprowadzania nowego produktu na tereny wymagające rekultywacji” (skład zespołu: **Maria Rybarczyk**, Katarzyna Janczak, Tomasz Jankowski, Irmina Marcinkiewicz, Rafał Moczkoan, Wioleta Tylman)

#### 4. Inna działalność społeczna i organizacyjna

- przygotowanie w roku akademickim 2014/2015 instrukcji i stanowisk do ćwiczeń laboratoryjnych:
  - „Oczyszczanie soli metali przejściowych”,
  - „Elektrokoagulacja odpadów zaolejonych”,
  - „Anodowanie i koloryzacja aluminium”.
- 10.2014 – 09.2017: Aktywny Członek Uczelnianej Rady Doktorantów Politechniki Gdańskiej, w tym Przewodnicząca Komisji ds. Nauki (10.2015 – 10.2016)
- współorganizator ogólnopolskiej IV. konferencji BIOTech – „Building-up Interdisciplinarity and Openness in Technology” dla doktorantów i pracowników naukowych w Gdańsku: 26 – 28.08.2015
- współorganizator międzynarodowej konferencji „New Trends in Project Management” (5. i 6. Edycja), w tym Koordynator ds. Programu (6. Edycja): 23 – 24.04.2016 w Gdyni, 24 – 25.04.2017 w Gdańsku
- inicjator i współorganizator warsztatów popularno-naukowych w ramach Bałtyckiego (Pomorskiego) Festiwalu Nauki
  - 22 – 24.05.2014 mgr inż. Maria Rybarczyk, mgr inż. Milena Jabłońska, dr hab. inż. Marek Lider „Jak stworzyć zmodyfikowany hydrożel z chitozanu do sorpcji metali ciężkich?”
  - 20 – 22.05.2015 (i) dr hab. inż. Marek Lider, mgr inż. Maria Rybarczyk, mgr inż. Milena Jabłońska, Sylwia Malinowska, Adam Fuks „Hydrotermalna karbonizacja, czyli przyjazna dla środowiska, metoda pozyskiwania biowęgla”;  
(ii) mgr inż. Milena Jabłońska, mgr inż. Maria Rybarczyk, dr hab. inż. Marek Lider „Grafenowe struktury - 3D, hydrożel - membrana w uzdatnianiu i oczyszczaniu wody z barwników i metali ciężkich”



- 20 – 23.05.2016 mgr inż. Maria Rybarczyk, dr hab. inż. Marek Lieder, inż. Sylwia Malinowska „Węgiel od kuchni”
- 24 – 28.05.2017 dr hab. inż. Marek Lieder, mgr inż. Maria Rybarczyk, mgr inż. Emilia Gontarek, inż. Natalia Ochlak „BIOEnergia z czarnego złota i ziemiaka”
- przynależność do stowarzyszeń i organizacji naukowych:
  - a) Polskie Stowarzyszenie Wodoru i Ogniw Paliwowych (od 02.2013)
  - b) Royal Society of Chemistry – Associate Member AMRSC (od 09.2014)
  - c) British Carbon Group (od 12.2014)
  - d) Institute of Physics (od 09.2016)
  - e) Project Management Institute (od 12.2015)

## Wykaz załączników

- [Załącznik 1] publikacja: M.K. Rybarczyk, M. Lieder, M. Jablonska, N-doped mesoporous carbon nanosheets obtained by pyrolysis of chitosan-melamine mixture for oxygen reduction reaction in alkaline media, RSC Adv., 2015, 5, 44969–44977
- [Załącznik 2] Informacje uzupełniające do publikacji z zał. 1
- [Załącznik 3] Zbiorcze zestawienie wkładu współautorów w powstanie publikacji z zał. 1
- [Załącznik 4] Oświadczenie określające indywidualny wkład w powstanie publikacji z zał. 1 – Maria Rybarczyk
- [Załącznik 5] Oświadczenie określające indywidualny wkład w powstanie publikacji z zał. 1 – Marek Lieder
- [Załącznik 6] Oświadczenie określające indywidualny wkład w powstanie publikacji z zał. 1 – Milena Jabłońska
- [Załącznik 7] publikacja: M.K. Rybarczyk, E. Gontarek, M. Lieder, M.-M. Titirici, Salt melt synthesis of curved nitrogen-doped carbon nanostructures: ORR kinetics boost, Appl. Surf. Sci., 2018, 435, 543–551
- [Załącznik 8] Informacje uzupełniające do publikacji z zał. 7
- [Załącznik 9] Zbiorcze zestawienie wkładu współautorów w powstanie publikacji z zał. 7
- [Załącznik 10] Oświadczenie określające indywidualny wkład w powstanie publikacji z zał. 7 – Maria Rybarczyk
- [Załącznik 11] Oświadczenie określające indywidualny wkład w powstanie publikacji z zał. 7 – Emilia Gontarek
- [Załącznik 12] Oświadczenie określające indywidualny wkład w powstanie publikacji z zał. 7 – Marek Lieder
- [Załącznik 13] Oświadczenie określające indywidualny wkład w powstanie publikacji z zał. 7 – Maria Magdalena Titirici
- [Załącznik 14] publikacja: M.K. Rybarczyk, H.-J. Peng, C. Tang, M. Lieder, Q. Zhang, M.-M. Titirici, Porous Carbon Derived from Rice Husks as Sustainable Bioresources: Insights into the Role of Micro-/Mesoporous Hierarchy in Hosting Active Species for Lithium–Sulphur Batteries, Green Chem., 2016, 18, 5169–5179
- [Załącznik 15] Informacje uzupełniające do publikacji z zał. 14
- [Załącznik 16] Zbiorcze zestawienie wkładu współautorów w powstanie publikacji z zał. 14
- [Załącznik 17] Oświadczenie określające indywidualny wkład w powstanie publikacji z zał. 14 – Maria Rybarczyk



- [Załącznik 18] Oświadczenie określające indywidualny wkład w powstanie publikacji z zał. 14 – Hongjie Peng
- [Załącznik 19] Oświadczenie określające indywidualny wkład w powstanie publikacji z zał. 14 – Cheng Tang
- [Załącznik 20] Oświadczenie określające indywidualny wkład w powstanie publikacji z zał. 14 – Marek Lieder
- [Załącznik 21] Oświadczenie określające indywidualny wkład w powstanie publikacji z zał. 14 – Qiang Zhang
- [Załącznik 22] Oświadczenie określające indywidualny wkład w powstanie publikacji z zał. 14 – Maria Magdalena Titirici
- [Załącznik 23] publikacja: M.K. Rybarczyk, Y. Li, M. Qiao, Y.-S. Hu, M.-M, Titirici and M. Lieder, Hard carbon derived from rice husk as low cost negative electrodes in Na-ion batteries, Journal of Energy Chemistry 2018, DOI: 10.1016/j.jechem.2018.01.025
- [Załącznik 24] Informacje uzupełniające do publikacji z zał. 23
- [Załącznik 25] Zbiorcze zestawienie wkładu współautorów w powstanie publikacji z zał. 23
- [Załącznik 26] Oświadczenie określające indywidualny wkład w powstanie publikacji z zał. 23 – Maria Rybarczyk
- [Załącznik 27] Oświadczenie określające indywidualny wkład w powstanie publikacji z zał. 23 – Mo Qiao
- [Załącznik 28] Oświadczenie określające indywidualny wkład w powstanie publikacji z zał. 23 – Yunming Li i
- [Załącznik 29] Oświadczenie określające indywidualny wkład w powstanie publikacji z zał. 23 – Maria Magdalena Titirici
- [Załącznik 30] Oświadczenie określające indywidualny wkład w powstanie publikacji z zał. 23 – Marek Lieder