



**UNIVERZITET CRNE GORE
METALURŠKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

NIKOLA SIMOVIĆ

**STRUKTURNA I ELEKTROHEMIJSKA KARAKTERIZACIJA
AKTIVNOG UGLJENIKA DOBIJENOG KARBONIZACIJOM
OTPADNE BIOMASE
MAGISTARSKI RAD**

PODGORICA, 2023.

UNIVERZITET CRNE GORE
METALURŠKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
Hemijska tehnologija

STRUKTURNA I ELEKTROHEMIJSKA KARAKTERIZACIJA
AKTIVNOG UGLJENIKA DOBIJENOG KARBONIZACIJOM
OTPADNE BIOMASE

MAGISTARSKI RAD

Mentor

Dr Veselinka Grudić

Kandidat

Nikola Simović

Podgorica, maj 2023.

PODACI I INFORMACIJE O MAGISTRANDU

Ime i prezime: Nikola Simović

Datum i mjesto rođenja: 06.10.1986. godine, Bijelo Polje

Naziv završenog osnovnog studijskog programa i godina diplomiranja: Hemija, Prirodno-matematički fakultet, Kragujevac, 2010.

INFORMACIJE O MAGISTARSKOM RADU

Naziv studija: Hemijska tehnologija

Naziv rada: Strukturna i elektrohemijska karakterizacija aktivnog ugljenika dobijenog karbonizacijom otpadne biomase

Fakultet: Metalurško-tehnološki fakultet

UDK, OCJENA I ODBRANA MAGISTARSKOG RADA

UDK:

Datum prijave rada: 25.05.2021. godine

Datum prihvatanja teme: 01.10.2021. godine

Mentor: Prof. dr Veselinka Grudić, redovni profesor

Komisija za ocjenu rada:

Prof. dr Ivana Bošković, MTF, predsjednik

Prof. dr Veselinka Grudić, MTF, mentor

Prof. dr Biljana Damjanović-Vratnica, MTF, član

Komisija za odbranu rada:

Prof. dr Ivana Bošković, MTF, predsjednik

Prof. dr Veselinka Grudić, MTF, mentor

Prof. dr Biljana Damjanović-Vratnica, MTF, član

Lektor: Autolektura

Datum odbrane:

Univerzitet Crne Gore
Metalurško-tehnološki fakultet

IZJAVA O AUTORSTVU

Kandidat: Nikola Simović

Na osnovu člana 22 Zakona o akademskom integritetu, ja, dolje potpisani

IZJAVLJUJEM

pod punom krivičnom i materijalnom odgovornošću da je magistarski rad pod nazivom "Strukturna i elektrohemijska karakterizacija aktivnog ugljenika dobijenog karbonizacijom otpadne biomase" rezultat sopstvenog istraživačkog rada, da nijesam kršio autorska prava i koristio intelektualnu svojinu drugih lica i da je navedeni rad moje originalno djelo.

Podgorica, 2023. godine

Potpis kandidata

IZVOD

Predmet ove teze je sinteza, strukturna i elektrohemijaska karakterizacija aktivnog ugljenika dobijenog karbonizacijom otpadne biomase. Materijal korišćen u istraživanju dobijen je orezivanjem vinove loze *Vitis vinifera*. U zavisnosti od prirode organskih prekursora i postupaka sinteze mogu se dobiti ugljenični materijali različitih struktura i svojstava. Na mikrostrukturu i svojstva materijala u značajnoj mjeri utiču postupci njegove sinteze.

Prilikom prevođenja biomase u ugljenični materijal vršeni su procesi karbonizacije i hemijske aktivacije. Hemijska aktivacija vršena je sa cink-hloridom kao aktivatorom. Temperature na kojima su vršeni procesi u inertnoj atmosferi argona su 600 i 700 °C. Optimizacija uslova procesa vršena je zbog dobijanja aktivnog ugljenika najboljih performansi koji bi se mogao primijeniti u superkondenzatorima.

Strukturna karakterizacija materijala vršena je metodama: infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR), Brunauer-Emmet-Teller metoda (BET) i rendgenska difrakcija na prahu (XRD), dok je elektrohemijaska karakterizacija vršena cikličnom voltametrijom i hronopotencijometrijom.

Ključne riječi: grančice vinove loze, biougalj, aktivni ugljenik, $ZnCl_2$ aktivacija, elektrohemijaski kondenzatori, specifični kapacitet.

ABSTRACT

The subject of this thesis is the synthesis, structural and electrochemical characterization of activated carbon obtained by the carbonization of waste biomass. The material used in the research was obtained by pruning *Vitis vinifera* vines. Depending on the nature of the organic precursors and synthesis procedures, carbon materials with different structures and properties can be obtained. The microstructure and properties of the material are significantly influenced by the synthesis procedures.

Carbonization and chemical activation processes were performed to convert biomass into carbon material. Chemical activation was performed with zinc chloride, as an activator. The temperatures at which the processes were carried out in an inert argon atmosphere were 600 and 700 °C. The process conditions were optimized to obtain the best performances of activated carbon, which could be used in supercapacitors.

The structural characterization of the material was performed using the Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Brunauer–Emmett–Teller (BET) and X-ray diffraction analysis (XRD) methods, and the electrochemical characterization was performed using cyclic voltammetry and chronopotentiometry.

Keywords: vine shoots, biochar, activated carbon, ZnCl_2 activation, electrochemical capacitors, specific capacitance.

SADRŽAJ

1.1. BIOMASA	4
1.2. STRUKTURA BIOMASE	4
1.2.1. Celuloza	5
1.2.2. Hemiceluloza	6
1.2.3. Lignin	6
1.3. TERMOHEMIJSKA KONVERZIJA BIOMASE	7
1.3.1. Sagorijevanje	8
1.3.2. Piroliza	8
1.3.3. Karbonizacija	10
1.3.4. Torefrakcija	10
1.3.5. Gasifikacija	11
1.3.6. Hidrotermalna karbonizacija	11
1.4. UREĐAJI ZA SKLADIŠTENJE ENERGIJE	11
1.4.1. Superkondenzatori	14
1.4.1.1. Elektrohemijski dvoslojni kondenzatori	14
1.4.1.2. Pseudokondenzatori	16
1.4.1.3. Hibridni kondenzatori	17
1.4.2. Elektroodni materijali	17
1.4.2.1. Separator	18
1.4.3. Elektroliti	18
1.4.3.1. Vodeni elektroliti	19
1.4.3.2. Organski elektroliti i čvrsti rastopi	20
1.5. UGLJENIK I UGLJENIČNI MATERIJALI	20
1.5.1. Ugljenik	20
1.5.1.1. Alotropske modifikacije ugljenika	21
1.5.2. Ugljenični materijali	23
1.6. SINTEZA UGLJENIČNIH MATERIJALA	26
1.6.1. Fizička aktivacija	26
1.6.2. Hemijska aktivacija	27
1.6.2.1. Hemijska aktivacija sa cink-hloridom	27
1.7. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA	28
2.1. CILJ RADA	35

2.2. SINTEZA MATERIJALA	36
2.3. KARAKTERIZACIJA SINTETISANIH UGLJENIČNIH MATERIJALA	39
2.3.1. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR).....	39
2.3.2. Fizijsorpcija N₂	40
2.3.3. Rendgenska difrakcija na prahu (XRD).....	41
2.4. ELEKTROHEMIJSKA KARAKTERIZACIJA MATERIJALA.....	42
2.4.1. Priprema elektroda	43
2.4.2. Ciklična voltometrija.....	44
2.4.3. Hronopotencimetrija – galvanostatsko punjenje/pražnjenje	45
3.1. FTIR ANALIZA	47
3.2. SPECIFIČNA POVRŠINA I POROZNOST SINTETISANIH MATERIJALA	50
3.3. RENDGENSKA DIFRAKTOMETRIJA NA PRAHU	52
3.4. ELEKTROHEMIJSKO PONAŠANJE UGLJENIČNIH MATERIJALA U RASTVORU H₂SO₄ - CIKLIČNA VOLTAMETRIJA	52
3.4.1. Uticaj temperature karbonizacije na kapacitivnost aktivnog ugljenika	55
3.5. ELEKTROHEMIJSKO PONAŠANJE UGLJENIČNIH MATERIJALA U RASTVORU KOH - CIKLIČNA VOLTAMETRIJA.....	57
3.5.1. Uticaj temperature karbonizacije na kapacitivnost aktivnog ugljenika	59
3.6. ELEKTROHEMIJSKO PONAŠANJE UGLJENIČNIH MATERIJALA - HRONOPOTENCIOMETRIJA	60
3.7 SPECIFIČNI KAPACITETI AKTIVNIH UGLJENIKA DOBIJENIH IZ OTPADNE BIOMASE IZ INDUSTRIJE VINA.....	63

UVOD

Postoje pretpostavke da će svjetske zalihe nafte biti iscrpljene do 2050. godine, kao i da će biomasa zadovoljiti skoro polovinu svjetske potražnje za energijom. Biomasa se najčešće koristi kao električna ili toplotna energija, sirovina za proizvodnju hemikalija i gorivo za transport [1].

Otpadna biomasa, kao prirodna mješavina ugljovodonika, dobar je prekursor za proizvodnju ugljeničnih materijala i dostupna je u velikom obimu. Takođe, karbonizacija biomase u cilju dobijanja konačnog produkta je jedan od vrlo atraktivnih i ekonomski isplativih načina rješavanja problema otpada u Crnoj Gori. Aktivni ugljenik ima široku primjenu zahvaljujući svojim osobinama, kao što su: razvijena površina, hemijski sastav i mikro/mezoporozna struktura. U novije vrijeme koristi se sve više kao elektrodni materijal u baterijama i kondenzatorima, kao katalitički nosač, sorbent teških metala i sl. Dakle, cjelokupan postupak od optimizacije najpogodnijih uslova za proizvodnju aktivnog ugljenika iz jeftinih prirodnih ili otpadnih bio-prekursora do ispitivanja njihove raznovrsne primjene je od posebnog značaja za današnju nauku o naprednim materijalima, kao i za industriju. Veoma aktuelna tema posljednjih godina je upravo primjena aktivnog ugljenika u uređajima za skladištenje i konverziju energije. Da bi se jedan materijal uspješno koristio kao elektrodni materijal neophodno je da posjeduje dobru električnu provodljivost i veliku specifičnu površinu.

Zbog toga, osnovni cilj istraživanja je valorizacija ekonomski isplative i dostupne otpadne biomase postupkom karbonizacije sa ciljem dobijanja jeftinih, netoksičnih i ekološki prihvatljivih mikro/mezoporoznih ugljeničnih materijala sa razvijenom specifičnom površinom i razvijenom poroznošću koji bi se mogli koristiti kao elektrodni materijali u elektrohemijским kondenzatorima. Imajući u vidu odnos superiornosti i cijene komercijalnih aktivnih ugljeva, u savremenoj naučno-istraživačkoj praksi akcenat se stavlja na dobijanje površinski aktivnih materijala iz novih, do sada neispitivanih organskih prekursora.

1. TEORIJSKI DIO

1.1. BIOMASA

Biomasa je biološki materijal koji potiče od živih ili nedavno uginulih biljnih ili životinjskih organizama. U kontekstu proizvodnje energije, biomasa se svrstava u obnovljive izvore energije i najčešće se odnosi na materijale biljnog porijekla. Prirodni gas, nafta i ugalj se ne smatraju biomasom, iako potiču od biomase, jer su njihove rezerve formirane veoma davno [2].

Proces fotosinteze omogućava biomasi da skladišti sunčevu energiju prilikom svog rasta, odnosno, možemo reći da energija iz biomase predstavlja indirektnu sunčevu energiju.

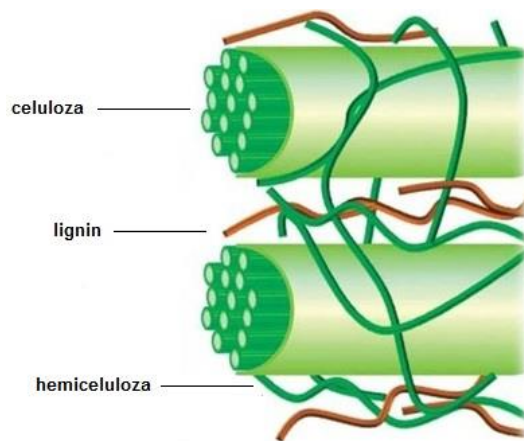
Kao obnovljivi izvor energije, biomasa smanjuje zavisnost od drugih izvora energije u mnogim zemljama. Pored toga, upotreba biomase kao izvora energije podstiče održivi razvoj, povećava energetska sigurnost i doprinosi smanjenju emisije ugljenik(IV)-oksida [3].

1.2. STRUKTURA BIOMASE

Ćelijski zid biljne biomase uglavnom se sastoji od celuloze, hemiceluloze i lignina [3]. Struktura lignocelulozne biomase prikazana je na slici 1. Navedene komponente čine 95-98% biljne biomase, dok se u preostalom dijelu mogu naći organske komponente male molekulske mase (ekstrakti) i neorganski elementi (pepeo). Ekstrakti su veoma heterogeni i mogu se podijeliti u tri kategorije: alifatične komponente (masti i voskovi), terpeni i terpenoidi, i fenolne komponente. Pepeo predstavlja neorganski dio koji ostaje nakon sagorijevanja biogoriva [4].

Količina komponentata u biomasi varira u zavisnosti od vrste biomase, uslova rasta biljke, faze rasta i tipa tkiva. U poređenju sa fosilnim gorivima, sadržaj kiseonika je veći kod biomase. U zavisnosti od sadržaja pepela suva biomasa sadrži: 30-60% ugljenika, 30-40% kiseonika i 5-6% vodonika. Kod nekih vrsta biomase mogu se naći azot, sumpor i hlor, koji čine manje od 1% mase [1]. Zastupljenost elemenata u biomasi opada sljedećim redoslijedom: ugljenik, kiseonik, vodonik, azot, kalcijum, kalijum, silicijum, magnezijum i aluminijum [5].

Celuloza i hemiceluloza predstavljaju ugljenohidratni dio biomase i pružaju biljkama strukturnu i mehaničku čvrstoću. Preostali dio čini lignin, koji održava stabilnost ovih struktura [1].

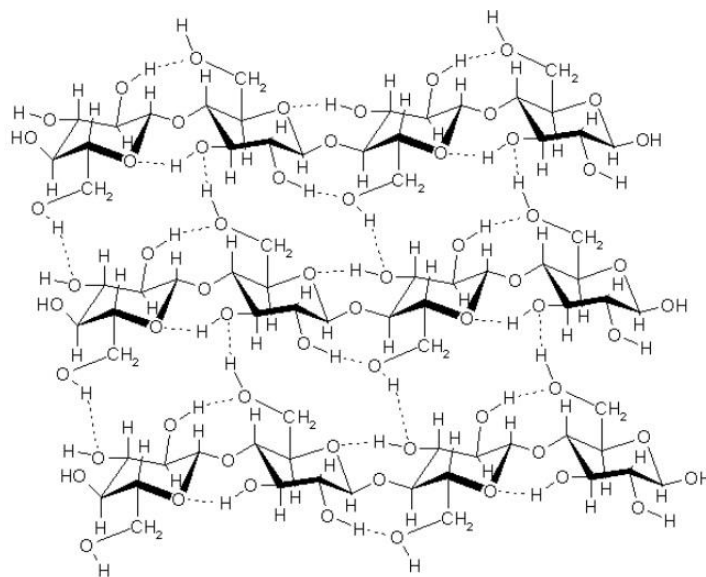


Slika 1. – Struktura lignocelulozne biomase [6]

1.2.1. Celuloza

Celuloza je najrasprostranjeniji polisaharid u prirodi. Nalazi se uglavnom kod biljaka, gdje čini osnovnu supstancu ćelijskih zidova. Zajedno sa celulozom, u ćelijskim zidovima viših biljaka nalaze se i drugi polisaharidi (hemiceluloza, pektini i dr.). Celuloza je linearni polimer koji se sastoji iz ostataka glukoze međusobno vezanih β (1 \rightarrow 4) glikozidnim vezama (slika 2). Polimer celuloze se sastoji od 500 do 10.000 ostataka glukoze. Celulozna vlakna se sastoje od velikog broja molekula koji su međusobno povezani vodoničnim vezama [7].

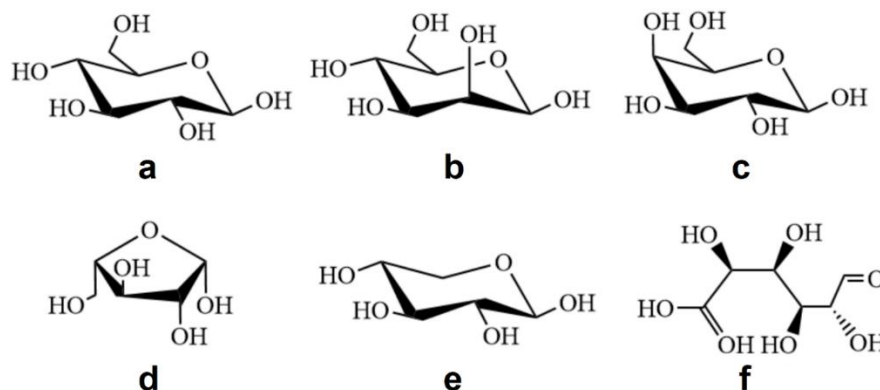
Zbog svoje strukture, celuloza je nerastvorljiva u većini rastvarača [8]. Na sobnoj temperaturi nije rastvorljiva u vodi, djelimično se rastvara na 302 °C, a potpuno na 330 °C [9].



Slika 2. – Struktura celuloze [10]

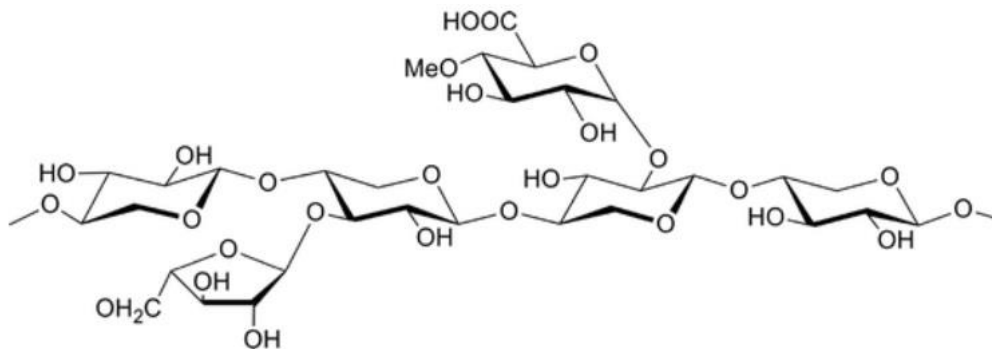
1.2.2. Hemiceluloza

Hemiceluloza je heteropolisaharid koji sadrži 150-200 monosaharidnih jedinica i sadrži različite bočne grupe na lancu molekula. To je amorfni polimer izgrađen od različitih monomera uključujući D-glukozu, D-manozu, D-galaktozu, L-arabinozu, D-ksilozu i D-glukuronsku kiselinu, čije su formule prikazane na slici 3. Struktura i sastav hemiceluloze zavise od vrste drveta i tipa ćelije [3].



Slika 3. – D-glukoza (a), D-manoza (b), D-galaktoza (c), L-arabinoza (d), D-ksiloza (e) i D-glukuronska kiselina (f) [11]

Količina hemiceluloze u drvetu i drvenastim biomasama je veća nego u zeljastim i poljoprivrednim biomasama. Hemiceluloza je manje stabilna od celuloze i zbog toga se lakše razgrađuje kada se podvrgne toplotnoj obradi [1]. Na slici 4 prikazana je struktura hemiceluloze.



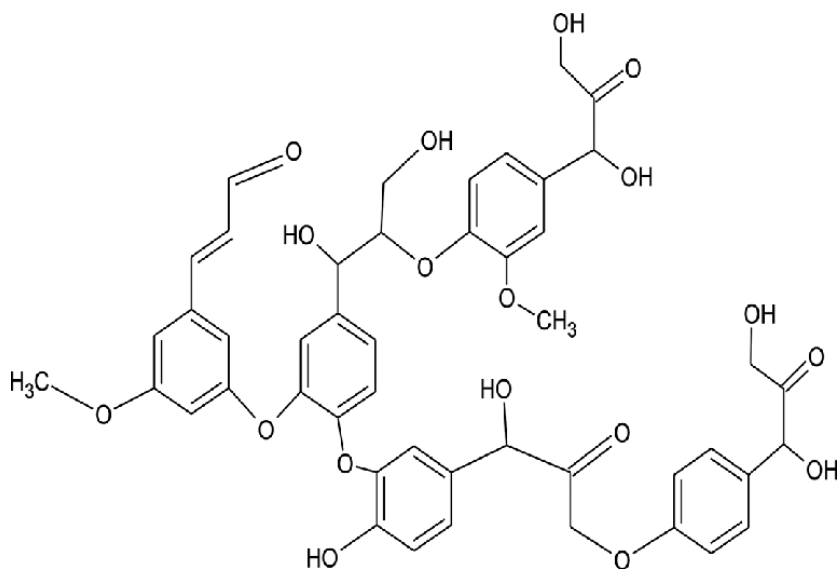
Slika 4. – Struktura hemiceluloze [4]

1.2.3. Lignin

Posle celuloze i hemiceluloze, lignin je najzastupljeniji polimer u prirodi. Prisutan je u ćelijskom zidu biomase i njegova osnovna funkcija je da obezbijedi biljkama strukturnu čvrstoću, nepropusnost i otpornost protiv napada mikroorganizama. Lignin je složen, umrežen i amorfan

heteropolimer koji je izgrađen od fenilpropanskih jedinica, slika 5. Generalno, meko drvo sadrži veći procenat lignina u sebi u poređenju sa tvrdim drvetom i poljoprivrednom biomasom [12]. Sadržaj lignina u mekanom drvetu varira između 26,8 i 32,1%, dok je sadržaj u tvrdom drvetu u rasponu između 20,8 i 31,3% [3].

Po svojoj prirodi lignin je veoma hidrofoban, pa se veoma slabo rastvara u vodi. Lignin je termički najstabilniji polimer i njegova razgradnja započinje na oko 600 °C u atmosferskim uslovima, dok u hidrotermalnim uslovima njegova razgradnja započinje na oko 220 °C [12].



Slika 5. – Struktura lignina [13]

1.3. TERMOHEMIJSKA KONVERZIJA BIOMASE

Zabrinutost za životnu sredinu i potrošnja fosilnih goriva podstakli su razvoj obnovljivih i održivih energetske resursa. Među obnovljivim izvorima energije, lignocelulozna biomasa je jedini neutralni ugljenični energetski resurs koji se može pretvoriti u bilo koji oblik goriva, uključujući čvrsta, tečna ili gasovita [14].

Lignocelulozni materijali imaju lošu strukturnu heterogenost, neujednačena fizičko-hemijska svojstva, nisku zapreminsku gustinu, nizak sadržaj ugljenika, visok sadržaj kiseonika, veoma vlaknastu prirodu, visok sadržaj alkalnih i zemnoalkalnih metala, visok sadržaj vlage i hidrofilnu prirodu.

Ova loša svojstva rezultiraju u visoko neefikasnom transportu, rukovanju, skladištenju, sagorijevanju i njegovom pretvaranju u materijale na biološkoj osnovi za razvoj bioenergije. Kako bi se izbjegla ova ograničenja, lignoceluloznu biomasu je potrebno obraditi ili tretirati prije nego što se počne koristiti kao efikasan energetska resurs [14].

Termohemijska konverzija biomase jedan je od najstarijih procesa koji je čovječanstvo primjenjivalo u različite svrhe, uključujući grijanje, kuvanje i proizvodnju koksa. Tehnologije termohemijske konverzije zasnovane su na termičkom razlaganju biomase na goriva i vrijedne hemikalije. Ove tehnologije uključuju pirolizu, hidrotermalnu preradu, sagorijevanje i gasifikaciju [1, 15].

1.3.1. Sagorijevanje

Sagorijevanje se može definisati kao brza oksidacija biomase koja stvara veliku količinu toplote i predstavlja dokazanu tehnologiju za proizvodnju toplotne i električne energije. Sagorijevanje biomase doprinosi sa više od 90% globalne primjene bioenergije [3].

Direktno sagorijevanje biomase vrši se na temperaturi oko 800 °C u prisustvu vazduha, bez prethodne obrade ili nakon formiranja peleta ili briketa. Kao rezultat direktnog sagorijevanja nastaju vrela gasovi koji se najčešće koriste za grijanje.

Sagorijevanje može biti potpuno i nepotpuno. Prilikom potpunog sagorijevanja svi gorivi sastojci u potpunosti izgore. Kod nepotpunog sagorijevanja, zbog nedostatka kiseonika za sagorijevanje ili slabog miješanja goriva i vazduha, proizvodi sagorijevanja mogu sadržati gorive materije ili gasove. Prilikom direktnog sagorijevanja može doći do emisije štetnih gasova, kao što su NO_x i drugi nesagorljivi zagađivači [4].

1.3.2. Piroliza

Piroliza predstavlja proces termičke degradacije biomase na povišenim temperaturama i u inertnoj atmosferi. Najvažniji parametri procesa pirolize su: temperatura, vrijeme zagrijavanja, brzina zagrijavanja, pritisak, vrsta sirovine i sl. Proces hidrolize zavisi i od svojstava biomase, kao što su: hemijski sastav, sadržaj i sastav pepela, veličina čestica, sadržaj vlage itd [3].

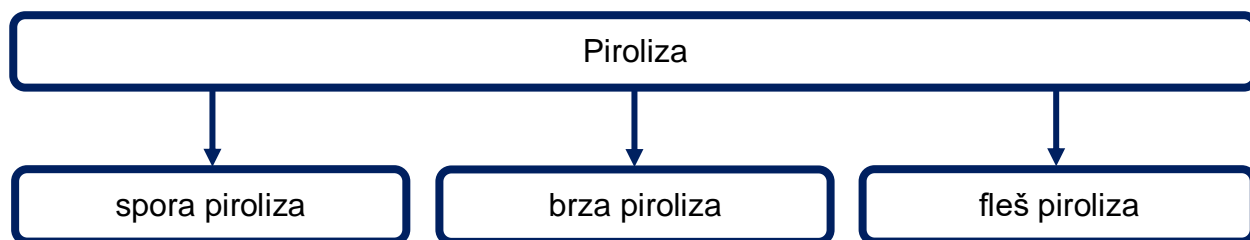
Važan faktor koji određuje sastav proizvoda pirolize je struktura biomase. Temperatura razgradnje komponenta biomase je različita. Na primjer, hemiceluloza se razlaže na približno 220 °C, celuloza na približno 280 °C, dok se lignin razlaže na temperaturama od 200 do 500 °C [16].

Kao rezultat pirolize dobijaju se čvrsti, tečni i gasoviti proizvodi. Količina i vrsta proizvoda variraju u zavisnosti od parametara. Niske temperature i dugo trajanje procesa pirolize favorizuju proizvodnju biouglja, dok visoke temperature i dugo trajanje procesa pirolize povećavaju prinos gasa. Pri umjerenim temperaturama i kratkom zadržavanju pare, kao proizvod procesa pirolize nastaje bio-ulje [3].

Dakle, sa povećanjem temperature povećava se količina tečnih i gasovitih proizvoda koji nastaju usljed većeg broja razloženih komponenta [17].

Čvrsti proizvod se može koristiti kao gorivo ili kao prekursor u proizvodnji aktivnog ugljenika [18].

Na osnovu brzina zagrijavanja piroliza se može podijeliti u tri kategorije: sporu, brzu i fleš pirolizu (slika 6).



Slika 6. – Podjela pirolize

Sporom pirolizom dobija se veći prinos čvrste supstance (25-35%) u poređenju sa ostalim procesima pirolize. Zbog toga se ovaj proces smatra glavnim procesom pirolize za proizvodnju biouglja. Tokom spore pirolize biomasa se zagrijava na temperaturama od 300 do 650 °C. Brzina zagrijavanja je mala i iznosi 10-30 °C min⁻¹, dok je vrijeme zagrijavanja do nekoliko časova [19].

Kao proizvod brze pirolize dobija se više od 60% biouglja, dok je prinos čvrste supstance 15-25%. Kod brze pirolize brzina zagrijavanja iznosi od 10 do 200 °C s⁻¹ [3].

Fleš piroliza predstavlja unaprijeđenu verziju brze pirolize. Biomasa se zagrijava izuzetno brzo (>1000 °C s⁻¹), dok je vrijeme zadržavanja samo dio sekunde. Ovim procesom može se dobiti do 80% biouglja [3]. Proizvodnja biouglja ovim procesom je i dalje u fazi razvoja. Njegovu upotrebu kao goriva otežavaju određeni nedostaci, kao što su: visok viskozitet, visok sadržaj kiseonika, velika korozivnost

i visok sadržaj vode. Zbog toga je za njegovu direktnu upotrebu ili za njegovo miešavanje sa gorivima na bazi nafte neophodno unaprjeđenje pirolize ili naknadna prerada [4].

1.3.3. Karbonizacija

Procesi pirolize i karbonizacije su skoro identični, međutim postoje razlike u njihovim ciljevima. Oba procesa podrazumijevaju termičku degradaciju materijala u inertnoj atmosferi, gdje dolazi do djelimičnog ili potpunog isparavanja lakih organskih jedinjenja iz sirovog materijala i dobijanja ugljeničnog materijala. Cilj procesa pirolize su gasovite i isparljive supstance koje nastaju iz čvrstog proizvoda, pa su svi procesni uslovi fokusirani na proizvodnju gasovitih proizvoda, nezavisno od konačnog ostatka čađi. S druge strane, proces karbonizacije fokusiran je na konačne osobine čađi, bez obzira na nastala isparljiva jedinjenja [20].

Proces karbonizacije sličan je prirodnom procesu ugljenisanja bioloških materijala. Razlika je u tome što je proces karbonizacije brz, njegovo trajanje se mjeri satima i odvija se na temperaturama oko 1000 °C, dok ugljenisanje traje hiljadama godina i odvija se na niskoj temperaturi. Zbog uklanjanja kiseonika tokom procesa karbonizacije koriste se inertni gasovi (azot i argon). Glavni proizvod procesa karbonizacije je aktivni ugalj koji sadrži znatno više ugljenika i aromatičnosti u odnosu na polazni prekursor. Karakteristike aktivnog uglja zavise od reakcionih uslova, ali i od polazne sirovine. Osnovna razlika između dobijenih aktivnih ugljeva je u tome što su neki "grafitabilni", a neki "negrfitabilni". Drugim riječima, daljim zagrijavanjem nekih aktivnih ugljeva do 2500 °C može se dobiti grafit, dok drugi neće preći u grafit ni pri reakcionim temperaturama od 3300 °C [21].

1.3.4. Torefrakcija

Torefrakcija je proces koji podrazumijeva karbonizaciju drvenaste biomase na temperaturama od 300 do 400 °C, u atmosferi sa smanjenim sadržajem kiseonika. Ovi reakcioni uslovi omogućavaju razgradnju hemiceluloznih frakcija, uklanjanje kiseonika i oslobađanje ugljenik(IV)-oksida, ugljenik(II)-oksida i vode, kao i manje količine organskih isparenja uključujući sirćetnu i mravlju kiselinu. Čađ je glavni proizvod u ovom procesu, a karakteriše je bolja toplotnu moć u odnosu na originalnu sirovinu. To je razlog što se ovaj čvrsti proizvod koristi kao energent u procesima gasifikacije i brze karbonizacije, u kojim zamjenjuje fosilni ugalj.

Prednost torefrakcije je lakoća prerade sirove biomase i zadržavanje velikog dijela energije, bez obzira na gubitke mase tokom konverzije [4].

1.3.5. Gasifikacija

Gasifikacija je proces djelimične oksidacije goriva iz biomase na visokoj temperaturi (do 1400 °C) uz ograničen dotok kiseonika, što rezultuje nastajem gasovitih proizvoda. Ovi proizvodi se sastoje od vodonika, ugljenik(II)-oksida, ugljenik(IV)-oksida, metana, vode i drugih komponenata u tragovima. Njihova prednost u odnosu na polaznu biomasu je jednostavnost i svestranost njihove primjene. Mogu se koristiti za napajanje benzinskih motora i gasnih turbina ili kao sirovina za proizvodnju tečnih goriva.

Prvi korak u procesu gasifikacije je karbonizacija. Međutim, proces gasifikacije uvijek se izvodi na višim temperaturama nego proces karbonizacije [3].

1.3.6. Hidrotermalna karbonizacija

Postupak hidrotermalne karbonizacije podrazumijeva zagrijavanje suspenzije biomase i vode u zatvorenom reaktoru (autoklavu), na povišenoj temperaturi (od 180 do 280 °C) i autogenom pritisku tokom nekoliko sati. Ovim procesom 90% ugljenika iz biljnog otpada pretvara se u čvrsti ugljenični materijal – hidročađ, bez oslobađanja ugljenik(IV)-oksida ili metana u atmosferu. Zbog toga se hidrotermalna karbonizacija smatra tehnologijom budućnosti za konverziju otpadne biomase. Glavna prednost ovog procesa je upotreba biomase sa visokim sadržajem vode bez njenog predušenja [4].

1.4. UREĐAJI ZA SKLADIŠTENJE ENERGIJE

Veliki pomak u razvoju tehnologija za skladištenje energije napravljen je tokom nekoliko posljednjih decenija. Značajno mjesto među uređajima za akumulaciju i isporuku energije zauzeli su elektrohemijski kondenzatori ili superkondenzatori. Superkondenzatori mogu biti komplementarni baterijama ili ih zamijeniti u potpunosti u određenim uređajima, kada je potrebno isporučiti ili skladištiti veliku količinu energije u kratkom roku. Primjena novih nanostrukturnih elektrodnih materijala doprinijela je razvoju ovih uređaja i njihovih performansi. Ovom razvoju značajno su

doprinijeli elektrodni materijali: ugljenik sa visokom specifičnom površinom, oksidi prelaznih metala i provodni polimeri.

Konvencionalni (elektrostatički) kondenzatori, baterije i superkondenzatori se odlikuju različitim mehanizmima za skladištenje naelektrisanja. Kod konvencionalnih kondenzatora akumuliranje naelektrisanja se postiže elektrostatički, na elektrodama koje su razdvojene dielektrikom ili vakuumom, dok je sam proces punjenja i pražnjenja skoro u potpunosti reverzibilan i nefaradejski. Baterije su bazirane na hemijskoj reakciji između elektrode i elektrolita, dok je proces punjenja faradejski sa promjenom faze. Superkondenzatori se baziraju na elektrosorpciji ili redoks reakcijama koje se odvijaju na elektrodama kroz faradejske i/ili nefaradejske procese [22].

Za opisivanje svojstava uređaja za skladištenje energije koriste se dva parametra: specifična energija i specifična snaga. Specifična energija je proporcionalna kapacitetu i kvadratu napona. Može se izračunati iz izraza (1):

$$E = \frac{1}{2} CU^2 \quad (1)$$

gdje je C specifični kapacitet, a U napon.

Drugi parametar, specifična snaga predstavlja isporučenu snagu po jedinici mase. Može se izračunati na sljedeći način (2):

$$P = IU \quad (2)$$

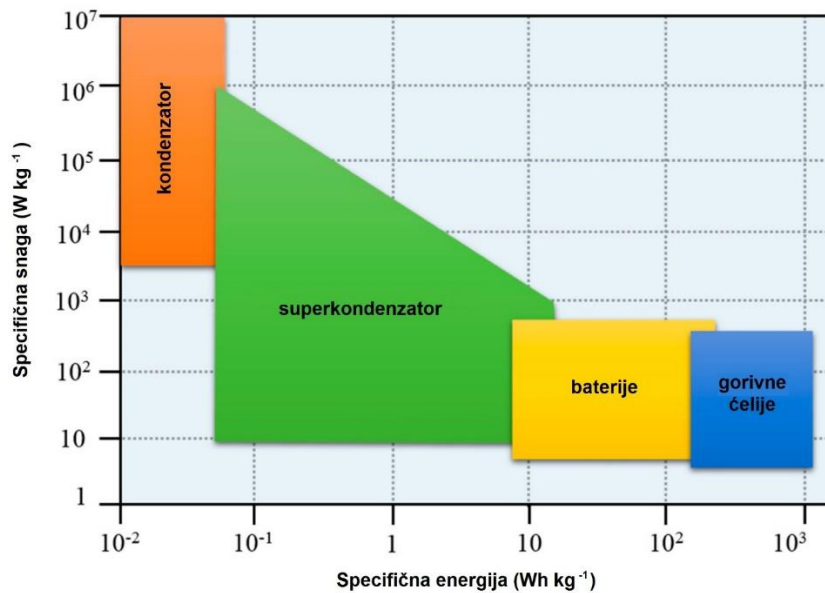
pri čemu I predstavlja jačinu struje po jedinici mase materijala.

Maksimalna snaga može se izračunati pomoću sljedećeg izraza (3):

$$P_{max} = \frac{1}{4R} U_i^2 \quad (3)$$

gdje R predstavlja otpor redne veze, a U_i početni napon.

Ragoneov dijagram se koristi za poređenje različitih tipova uređaja za skladištenje energije. On prikazuje zavisnost specifične snage od specifične energije (slika 7):



Slika 7. - Ragoneov dijagram [23]

Iz dijagrama se vidi da superkondenzatori zauzimaju prostor između gorivnih ćelija i konvencionalnih kondenzatora. U poređenju sa gorivnim ćelijama superkondenzatori imaju duži životni vijek, odnosno imaju veći broj ciklusa punjenja i pražnjenja.

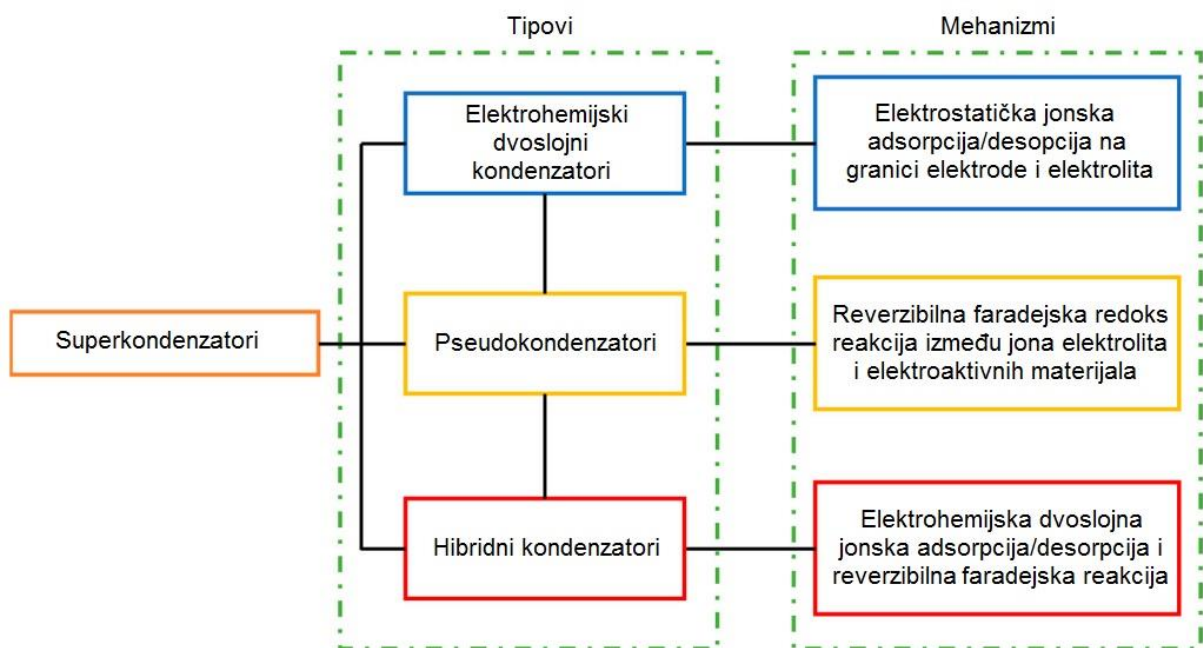
Takođe, može se zaključiti da baterije pokazuju visoku specifičnu energiju, između 10 i 1000 Wh kg⁻¹, što govori da mogu skladištiti veliku količinu energije, ali im je potrebno dugo vremena da se isprazne ili napune zbog male snage. Konvencionalni kondenzatori imaju veliku specifičnu snagu, do 10⁷ W kg⁻¹, ali mogu skladištiti male količine energije koja je nedovoljna za duže periode korišćenja.

Superkondenzatori kombinuju karakteristike baterija u pogledu akumulirane energije, sa odličnim svojstvima elektrostatičkih kondenzatora u pogledu brzog punjenja i pražnjenja. Zbog veće realne površine elektroda, superkondenzatori mogu skladištiti do hiljadu puta veću količinu naelektrisanja u odnosu na konvencionalne kondenzatore.

Svojstva koja bi morao imati idealan superkondenzator su: visoka snaga, visoka specifična energija, odlična ciklabilnost (više od 10⁵ ciklusa), visoku efikasnost (90-95%), pogodne ekološke karakteristike i nisku cijenu [22].

1.4.1. Superkondenzatori

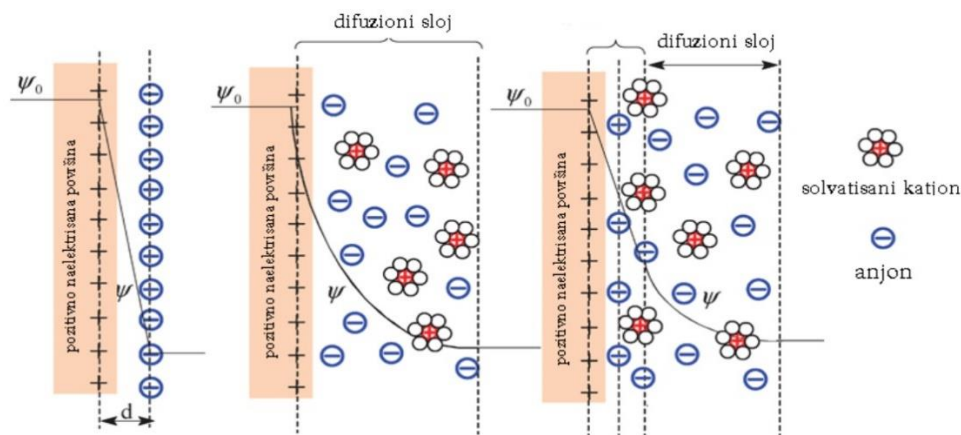
Zbog svojih prednosti u poređenju sa baterijama i gorivnim ćelijama, superkondenzatori su privukli veliku pažnju za akademsku zajednicu, ali i za industriju. Prema načinu skladištenja naelektrisanja, superkondenzatori se mogu klasifikovati u tri grupe kao: elektrohemijski dvoslojni kondenzatori (EDLC), pseudokondenzatori i hibridni kondenzatori [24, 25]. Na slici 8 prikazane su vrste elektrohemijskih kondenzatora zasnovane na mehanizmu skladištenja energije.



Slika 8. – Vrste elektrohemijskih kondenzatora zasnovane na mehanizmu skladištenja energije [23]

1.4.1.1. Elektrohemijski dvoslojni kondenzatori

Elektrohemijski dvoslojni kondenzatori se sastoje od dvije elektrode na bazi ugljenika, elektrolita i separatora. Ovi kondenzatori skladište naelektrisanje nefaradejski, pa kod njih nema prenosa naelektrisanja između elektrode i elektrolita [26]. Naelektrisanje se skuplja na površinama elektroda, dok joni u rastvoru elektrolita difunduju kroz separator u pore elektrode koja je suprotno naelektrisana. S obzirom na to da su elektrode konstruisane tako da se spriječi rekombinacija jona, dolazi do formiranja dvojnog sloja na svakoj elektrodi (slika 9). Dvojni slojevi sa povećanjem površine i smanjenjem rastojanja između elektroda omogućavaju ovim kondenzatorima da postignu veću specifičnu energiju od konvencionalnih kondenzatora [27].



Slika 9. – Šematski prikaz dvojnog sloja [28]

Kako se naelektrisanje skladišti reverzibilnom adsorpcijom jona na aktivnom materijalu, na elektrodama se ne vrše oksido-redukциони procesi. Primjenom odgovarajuće polarizacije elektroda, na granici između elektrode i elektrolita dolazi do razdvajanja naelektrisanja i formiranja dvojnog sloja. Ovakav mehanizam skladištenja energije omogućava brzo punjenje i pražnjenje.

Takođe, od elektrostatske akumulacije naelektrisanja na granici između elektrode i elektrolita potiče kapacitet dvojnog električnog sloja. Prema Helmholtz-u, procjena kapaciteta se može izvršiti prema jednačini (4):

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{d} A \quad (4)$$

gdje je ϵ_r – dielektrična konstanta elektrolita, ϵ_0 – dielektrična konstanta vakuuma, d debljina dvojnog električnog sloja i A površina elektrode [29].

Debljina kondenzatora sa dvojnim slojem je veličine od 0,5 do 1 nm, što je znatno manje od razdaljine između ploča elektrolitičkog i dielektričnog kondenzatora. Zbog toga, odgovarajuće električno polje može dostići vrijednosti od 10^6 V cm^{-1} . S obzirom da se skladištenje energije vrši elektrostatski, na elektrodama nema oksido-redukcionih procesa.

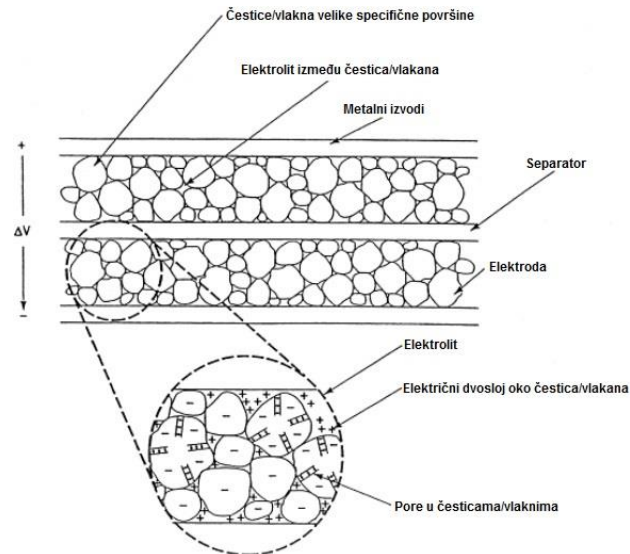
Kod konvencionalnih kondenzatora kapacitet ima vrijednosti reda veličine μF i pF , dok kod kondenzatora sa dvojnim slojem kombinacija dostupne visoke specifične površine i razdvajanja naelektrisanja na nivou nekoliko atomskih slojeva ima kapacitet od nekoliko F.

Na slici 10 prikazan je šematski dijagram konstrukcije kondenzatora sa dvojnim slojem. Čelija se može posmatrati kao redna veza dva kondenzatora, gdje svaka granica elektroda/elektrolit

predstavlja kondenzator. Za simetrični kondenzator, kapacitet ćelije može se izračunati iz jednačine (5):

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_1} + \frac{1}{c_2} \quad (5)$$

u kojoj c_1 i c_2 predstavljaju kapacitete granica elektroda/elektrolit [22].



Slika 10. – Šematski dijagram kondenzatora sa dvojnim slojem [30]

1.4.1.2. Pseudokondenzatori

Kod idealnog dvoslojnog kondenzatora, skladištenje naelektrisanja se vrši elektrostatički, na granici faza elektroda/elektrolit, bez učešća faradejskih procesa. U ovom slučaju, kapacitet je konstantan i ne zavisi od napona. Kod pseudokondenzatora, većina naelektrisanja se prenosi na površinu ili blizu površine elektrodnog materijala. Zbog toga, interakcija između čvrstog materijala i elektrolita uključuje faradejske reakcije.

Prenos naelektrisanja u ovim reakcijama zavisi od napona što rezultuje pseudo-kapacitivnošću, koja takođe zavisi od napona [30].

Za razvoj superkondenzatora pomoću pseudokapacitivnosti korišćene su tri vrste elektrohemijjskih procesa:

- površinska adsorpcija jona iz elektrolita;
- redoks reakcije koje uključuju jone iz elektrolita;

- dopiranje i odvajanje aktivnog provodnog materijala u elektrodi.

Prva dva procesa su površinski mehanizmi, pa su u velikoj mjeri zavisni od specifične površine elektrodnog materijala. Treći proces koji uključuje provodni polimerni materijal vezan je za ukupnu masu materijala, ali je ograničen prisustvom mikropora neophodnih za prenos jona [30].

Ova dva mehanizma skladištenja električne energije prisutna su u skoro svim superkondenzatorskim sistemima, gdje je, uglavnom, jedan od mehanizama dominantan, dok je drugi prisutan 2-5% [22].

1.4.1.3. Hibridni kondenzatori

Hibridni tip kondenzatora dobija se upotrebom materijala koji skladište energiju u dvojnog električnom sloju i materijala koji pokazuju pseudokapacitivno ponašanje [22].

Ovi kondenzatori pokušavaju da iskoriste relativne prednosti i ublaže nedostatke kondenzatora sa dvojnim slojem i pseudokondenzatora u cilju postizanja boljih performansi [27].

Kod hibridnih kondenzatora jedna elektroda se elektrostatički puni/prazni (elektroda kondenzatora sa dvojnim slojem), dok se na drugoj odvija faradejski proces koji počinje na odgovarajućem potencijalu (pseudokapacitivna elektroda).

S obzirom da hibridni kondenzatori koriste nefaradejske i faradejske procese, porast gustine energije i radnog napona i smanjenje otpora u ćeliji dovode do značajnog poboljšanja performansi [22].

1.4.2. Elektrodni materijali

Od svih komponenti superkondenzatora, izbor i dizajn elektrodnog materijala imaju ključnu ulogu u poboljšanju kapacitivnih svojstava superkondenzatora. Elektrodni materijali treba da imaju veliku specifičnu površinu, otpornost na koroziju, provodljivost i hemijsku stabilnost [31]. Razvijena porozna struktura je takođe važan parametar koji obezbjeđuje prihvatljiva kapacitivna svojstva elektrodnog materijala, pri čemu pore manje od 2 nm imaju presudan doprinos u smislu većeg kapaciteta, a samim tim i veće gustine energije.

Komercijalizovani elektrodni materijali superkondenzatora su metalni oksidi, sulfidi ili polimerni kompozitni metalni oksidi kao što su: MnO_2 , TiO_2 , SnO_2 , CuS , SnS_2 , $NiCo_2S_4$, zatim polianilin (PANI), polipirol itd., koji imaju visok specifični kapacitet i provodljivost [32, 33, 34]. Zahvaljujući ovim osobinama metalnih oksida superkondenzatori imaju visoke vrijednosti gustine energije i gustine snage.

U novije vrijeme brojni istraživači pokušavaju dokazati da se visoki specifični kapacitet i gustina energije superkondenzatora mogu dobiti korišćenjem elektrodnih materijala kao što su: aktivni ugljenik, ugljenične nanocijevi, grafen, ugljenična nanovlakna itd. Većina ispitivanih ugljeničnih materijala sintetisana je iz otpadne biomase, zahvaljujući dostupnosti i ekološkoj prihvatljivosti.

1.4.2.1. Separator

U cilju sprečavanja kratkog spoja elektrode u superkondenzatoru su razdvojene izolacionim materijalom tj. separatorom. Idealan separator odlikuju dobra termička stabilnost, visoka jonska provodljivost i optimalna poroznost [35, 36]. Kao separatori se najčešće koriste polimeri, papir, pločice od staklenih vlakana i sl. [37].

1.4.3. Elektroliti

Važnu ulogu u performansama elektrohemijskih kondenzatora imaju elektroliti, jer je radni napon limitiran njihovim razlaganjem na visokim potencijalima. Otpor elektrolita može ograničiti specifičnu snagu, dok radni napon i koncentracija jona mogu odrediti specifičnu energiju elektrohemijskih kondenzatora. Ključni parametri koje treba da zadovolji elektrolit su: visoka provodljivost, širok opseg napona u kojem je elektrohemijski stabilan, visoka koncentracija, mali solvatni jonski radijus, niska viskoznost, isparljivost, toksičnost i cijena [38]. Često korišćeni elektroliti su vodeni ili organski rastvori, kao što su: kiseline, baze, soli, jonske tečnosti, pa čak i polimeri [39]. Karakteristike ovih elektrolita prikazane su u tabeli 1. [22].

Tabela 1. – Svojstva različitih elektrolita

Elektrolit	Gustina (g cm ⁻¹)	Specifični otpor (Ω cm)	Radni napon (V)
Kalijum-hidroksid	1,29	1,9	1,0
Sumporna kiselina	1,2	1,35	1,0
Propilen karbonat	1,2	52	2,5-3,0
Acetonitril	0,76	18	2,5-3,0
Čvrsti rastopi	1,3-1,5	125	4,0/ 3,5

1.4.3.1. Vodeni elektroliti

Vodeni elektroliti se upotrebljavaju u elektrohemijskim kondenzatorima zbog njihove visoke specifične provodljivosti, lakog rastvaranja većine jonskih soli, male opasnosti po okolinu i niske cijene. Nedostatak vodenih elektrolita je maksimalan napon elektrohemijske ćelije. Ovaj napon je ograničen na oko 1 V, pa je zbog toga značajno smanjena dostupna energija u odnosu na organske elektrolite. Takođe, koncentracija elektrolita treba da bude visoka, kako ne bi dolazilo do gubitka elektrolita tokom ciklusa punjenja i pražnjenja elektrohemijskih kondenzatora [22].

Jonska provodljivost elektrolita zavisi od koncentracije. Optimalne molarne koncentracije su već istražene, kako bi se postigla najveća moguća jonska provodljivost elektrolita na datoj temperaturi. Jonska provodljivost elektrolita može se naglo promijeniti kada koncentracija postane izuzetno niska ili visoka.

Vodeni elektroliti se mogu klasifikovati u tri grupe: kisele, bazne i neutralne. Najčešće korišćeni vodeni elektroliti su: sumporna kiselina, kalijum-hidroksid i natrijum-sulfat [40].

Sumporna kiselina (H₂SO₄) je najčešće korišćeni vodeni elektrolit u superkondenzatorima zbog svoje velike provodljivosti (0,8 S cm⁻¹ na 25 °C za 1M rastvor). U velikom broju istraživanja koristi se 1M H₂SO₄, posebno kada se koriste superkondenzatori na bazi ugljenika.

Kalijum hidroksid (KOH) se takođe dosta koristi zbog svoje velike provodljivosti koja iznosi 0,6 S cm⁻¹. On je najčešće korišćeni alkalni vodeni elektrolit.

U poređenju sa alkalnim i kiselim elektrolitima, neutralni elektroliti su detaljno proučavani zbog njihovog većeg radnog potencijala i manje korozivnih svojstava. U studijama superkondenzatora, koristi se veliki broj neutralnih elektrolita kao što su: litijum-hlorid (LiCl), litijum-sulfat (Li₂SO₄), natrijum-sulfat (Na₂SO₄), natrijum-hlorid (NaCl), kalijum-hlorid (KCl), kalijum-

sulfat (K_2SO_4) i dr. Obećavajuće elektrohemijske reakcije za elektrode pokazuje Na_2SO_4 , posebno za pseudokapacitivne materijale.

1.4.3.2. Organski elektroliti i čvrsti rastopi

Najznačajnija prednost korišćenja organskih elektrolita u elektrohemijskim kondenzatorima je viši radni napon zbog većeg opsega potencijala u kome ne dolazi do razlaganja elektrolita. Prilikom upotrebe organskih elektrolita postižu se radni naponi između 2 V i 2,5 V. S obzirom da je energija proporcionalna kvadratu napona, količina skladištene energije se znatno povećava na ovaj način, što predstavlja značajnu prednost u odnosu na vodene elektrolite. Takođe, otpor organskih elektrolita ima relativno visoke vrijednosti (20–60 Ω). Ove vrijednosti su više od 20 puta veće od onih za vodene elektrolite. Visoka vrijednost otpora elektrolita značajno povećava vrijednost otpora unutar poroznih materijala i na tako smanjuje maksimalnu snagu sistema. Smanjenje snage može se djelimično nadoknaditi višom vrijednošću radnog napona ćelije. Veličina pora ima važnu ulogu, jer su organski molekuli većih dimenzija.

Poželjne karakteristike čvrstih rastopa su: visoka jonska provodljivost, nizak napon pare, nezapaljivost i širok opseg potencijala u kome su stabilni. Ovaj tip elektrolita u potpunosti čine joni, pa je opseg potencijala u kome su stabilni određen samo elektrohemijskom stabilnošću samih jona. Jonska provodljivost ovih tečnosti je mala na sobnoj temperaturi, pa je njihova primjena ograničena na višim temperaturama [22].

1.5. UGLJENIK I UGLJENIČNI MATERIJALI

1.5.1. Ugljenik

Ugljenik je hemijski element koji se nalazi u drugoj periodu i 14. grupi Periodnog sistema elemenata. Hemijski simbol ugljenika je C. Atomski (redni) broj ugljenika je šest (6 protona, 6 elektrona i 6 neutrona), a relativna atomska masa 12,0107. Stabilni izotopi ugljenika su ^{12}C i ^{13}C , dok je izotop ^{14}C nestabilan. U Zemljinoj kori zastupljen je u količini 0,018%. Bio je poznat još u praistoriji, a da je hemijski element utvrdio je Antoan Loran Lavoazje [41].

Ugljenik je nemetal čvrstog agregatnog stanja, koji ima kiseli karakter i nije rastvorljiv u vodi. Najlakši je element 14. grupe. Temperatura topljenja ugljenika iznosi 3773 K, dok je njegova temperatura ključanja 5100 K.

Ugljenik je najmanje aktivan element 14. grupe, jer su veze između njegovih atoma najjače. Elektronska konfiguracija ugljenika je $1s^2 2s^2 2p^2$, što znači da se u posljednjem energetsom nivou nalaze četiri elektrona. Od četiri valentna elektrona, dva elektrona su sparena, a dva se mogu raspiniti lako pod dejstvom umjerene energije. U svojim jedinjenjima ugljenik može biti dvovalentan i četvorovalentan.

Za formiranje kovalentnih veza kod ugljeničnih materijala značajne su orbitale: $2s$, $2p_x$, $2p_y$ i $2p_z$. S obzirom da je energetska razlika između ovih orbitala mala, postoji mogućnost hibridizacije. Hibridizacije koje su moguće kod ugljenika su: sp , sp^2 i sp^3 . Lančana struktura karakteristična je kod sp hibridizacije, ravanska kod sp^2 hibridizacije, a tetraedarska kod sp^3 hibridizacije.

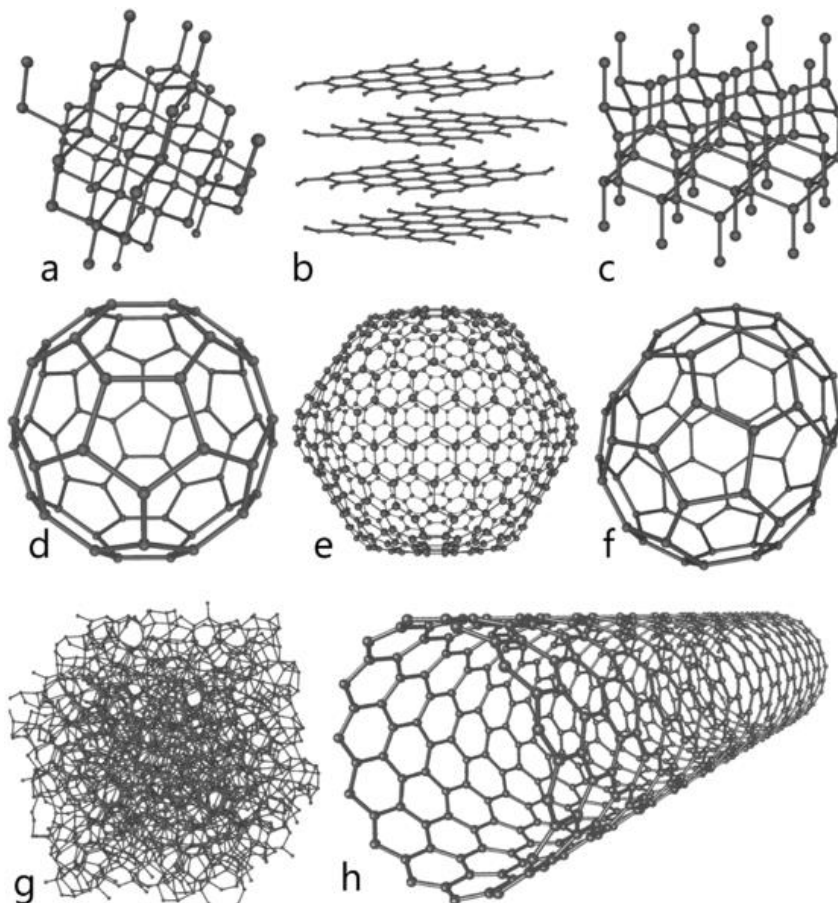
Zahvaljujući svojoj atomskoj strukturi, ugljenik ima jedinstvene mogućnosti za vezivanje sa drugim elementima i sam sa sobom. Zavisno od tipa hibridizacije, atomi ugljenika se mogu povezati sa ostalim atomima ugljenika, pa tako nastaju tri glavne alotropske modifikacije ugljenika: dijamant, grafit i fuleren [20].

1.5.1.1. Alotropske modifikacije ugljenika

Zbog svoje valentnosti ugljenik formira više kristalnih oblika: grafit, dijamant, fuleren i ugljenična nanocijev. Najpoznatiji oblici ugljenika su dijamant i grafit. Ostali oblici ugljenika otkriveni su posljednjih decenija i postoje samo pri visokim temperaturama ili pri ekstremnim pritiscima. Pored navedenih kristalnih oblika, ugljenik formira i amorfne oblike: aktivni ugalj, čađ i ćumur. Alotropske modifikacije ugljenika i njihove strukture prikazani su na slici 11.

Dijamant predstavlja specifičnu kristalnu metastabilnu alotropsku modifikaciju ugljenika. Atomi ugljenika u dijamantu zauzimaju tetraedarsku strukturu, odnosno svaki atom ugljenika gradi četiri σ -veze. Ovakva struktura dijamanta odgovara sp^3 hibridizaciji ugljenika. Na osnovu strukture dijamanta, moglo bi se zaključiti da je dijamant stabilna alotropska modifikacija ugljenika. Ipak, grafit je stabilniji.

Kristal dijamanta je veoma tvrd (najtvrdi prirodni materijal). Po Mosovoj skali tvrdoća dijamanta obilježena je najvišim brojem – 10. Dijamant ne provodi električnu struju, već se koristi kao izolator [42]. Dijamant je dobar provodnik toplote, na sobnoj temperaturi je skoro tri puta bolji provodnik od bakra. Takođe, dijamant je prepoznatljiv i po visokom stepenu prelamanja svjetlosti.



Slika 11. – Alotropne modifikacije ugljenika i njihove strukture: a) dijamant, b) grafit, c) lonsdalit, d) fuleren C60, e) fuleren C540, f) fuleren C70, g) amorfni ugalj, h) ugljenična nanocijev [43]

Grafit ima slojevitu planarnu strukturu i kod njega je svaki susjedni ugljenikov atom povezan sa tri susjedna ugljenikova atoma, odnosno dolazi do sp^2 hibridizacije. Udaljenost atoma ugljenika u jednoj ravni iznosi 0,142 nm, a između dvije ravni 0,340 nm. Grafit je stabilnija alotropska modifikacija ugljenika od dijamanta, jer je svaki atom ugljenika povezan sa tri druga ugljenikova atoma. Međutim, svakom ugljenikovom atomu ostaje još po jedan p-elektron, koji mogu graditi dvostruku vezu. S obzirom da je udaljenost ugljenikovih atoma u jednoj ravni jednaka, dvostruka veza rezonuje između ovih struktura, pa između ugljenikovih atoma postoji delokalizovana π -veza.

Grafit je čvrsta, mekana supstanca sa visokom tačkom topljenja. Sublimuje na 3895-4020 K. Mekoća grafita se pripisuje slabim Van der Valsovim silama između pojedinih ravni. Odlikuje se

mutnim metalnim sjajem i dobrom električnom provodljivošću. Gustina grafita je manja od gustine dijamanta [42].

Fuleren je alotropska modifikacija ugljenika koja je otkrivena sasvim slučajno laserskom sintezom 1985. godine. Molekul fulerena se sastoji od šezdeset ugljenikovih atoma, raspoređenih po površini sfere u pentagone i heksagone [41]. U sfernim molekulima ugljениčnih klastera broj pentagona je uvijek konstantan, dok broj heksagona može biti promjenjiv. Fuleren je dobio ime po američkom arhitekti Bakminster Fulenu [20].

Ugljениčna nanocijev ili ugljениčna nanotuba predstavlja alotropsku modifikaciju ugljenika u obliku cilindrične nanostrukture. Izgrađene su od grafenske ravni uvijene u cilindar, gdje je odnos dužine prema prečniku do 132.000.000:1. Ovaj odnos je znatno viši nego kod bilo kog drugog materijala [20].

Čad je vrsta amornog ugljenika. To je fini crni prah koji nastaje na hladnijim mjestima ako supstance koje sadrže ugljenik sagorijevaju bez dovoljne količine vazduha. Drugim riječima, to je proizvod koji se dobija nepotpunim sagorijevanjem ili termičkim razlaganjem organskih supstanci na visokim temperaturama [42].

Aktivni ugalj ili aktivni ugljениčni materijal dobija se ugljenisanjem, zagrijavanjem bez prisustva vazduha raznih organskih supstanci. Dobijeni ugalj ima veliku površinu, pa samim tim i veliku moć adsorpcije. Zahvaljujući velikoj moći adsorpcije, aktivni ugalj se koristi u brojnim industrijama [42].

1.5.2. Ugljениčni materijali

Pod pojmom ugljениčni materijali podrazumijevaju se materijali koji imaju najveći udio ugljenika. Za dobijanje ugljениčnih materijala koriste se različite sirovine i postupci sinteze. Izbor prekursora zavisi od primjene ugljениčnih materijala, a takođe i uslovi sinteze koji treba da omoguće dobijanje ugljениčnih materijala različitih svojstava i osobina.

Danas postoji veliki broj komercijalno dostupnih, sintetičkih ugljениčnih materijala čije se osobine mogu kontrolisano mijenjati u širokom opsegu, zavisno od primjene.

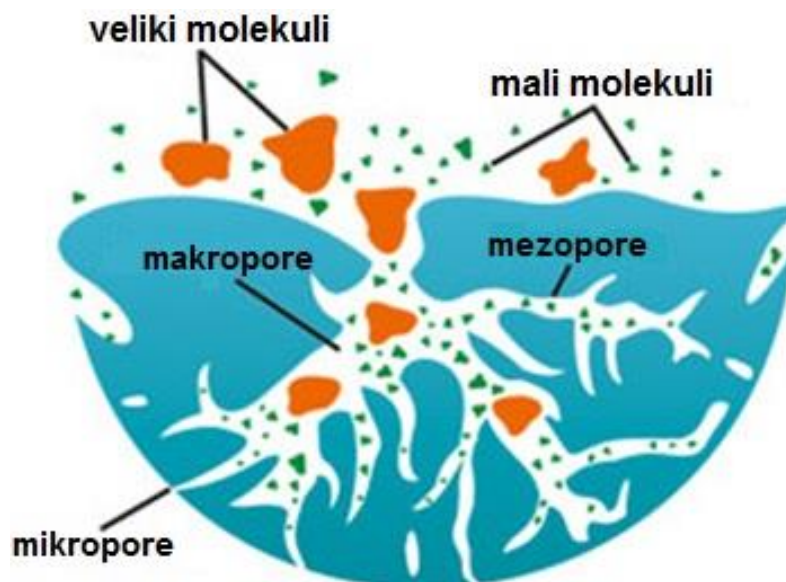
Zajedničke karakteristike savremenih ugljениčnih materijala su:

- visok sadržaj sp^2 hibridizovanih orbitala ugljenikovih atoma koji pokazuju najmanje dvodimenzionalnu uređenost;
- lakoća kojom se pomenuti atomi jedine sa drugim atomima i formiraju različite površinske komplekse;
- promjenjiva priroda njihovih površinskih osobina.

Primjenu ugljениčnih materijala određuju posljednje dvije osobine, koje omogućavaju dobijanje materijala sa optimalnim fizičkim i hemijskim osobinama. Međutim, finalne osobine nije moguće uvijek predvidjeti [20].

Ugljениčni materijali su jedinstveni i svestrani u svojim performansama, pa kao takvi imaju veliki industrijski značaj. Materijale sa aktivnim ugljenikom karakteriše visoka specifična površina i prilagodljiva poroznost, što ih čini veoma korisnim u uređajima za konverziju i skladištenje energije.

Porozna struktura aktivnog ugljenika utiče na vrijednost specifične površine. Drugim riječima, hijerarhijski razvijena porozna struktura aktivnog ugljenika omogućava visoke vrijednosti specifične površine, a samim tim i dobre elektrohemijske performanse [44, 45]. S obzirom na dimenzije pore se mogu podijeliti na: makropore (prečnika > 50 nm), mezopore (prečnika od 2–50 nm) i mikropore (prečnika < 2 nm), pri čemu su makro- i mezopore značajne za adsorpciju velikih molekula, dok mikropore omogućavaju adsorpciju za manjih molekula [46]. Takođe, mezopore i makropore služe kao put za prolaz jona u uzorak, dok mikropore služe kao mjesta za skladištenje jona (slika 12).



Slika 12. – Porozna struktura aktivnog ugljenika

Aktivni ugljenik je materijal sa visokom poroznošću koji se sastoji od hidrofobnog grafenskog sloja i hidrofilnih površinskih funkcionalnih grupa. Ove karakteristike čine ih pogodnim za primjenu u katalizi.

Materijali sa aktivnim ugljenikom su efikasni u uklanjanju zagađivača (gasovitih i tečnih), a takođe su otporni na korozivno (kiselo i bazno) i toksično okruženje. Pored prečišćavanja gasova i tečnosti sa visokim adsorpcionim potencijalom, materijali sa aktivnim ugljenikom se mogu koristiti kao katalizatori i nosači katalizatora.

Zbog jedinstvene električne provodljivosti i strukturne raznolikosti, ugljenični materijali imaju nezamjenjivu ulogu u skoro svim elektrohemijskim uređajima, a neki od njih su: baterije, superkondenzatori i gorivne ćelije [47].

Mikroporozni ugljenični materijali su veoma neuređeni. Njihovu strukturu čine listovi i trake. Ovi listovi su često savijeni i podsjećaju na zgužvani papir i strugotinu. Praznine i praznine u molekulskim dimenzijama između aromatičnih listova smatraju se mikroporama. Mikroporoznost veoma zavisi od prekursora ugljenika, kao i načina pripreme [47]. Struktura tipičnog mikroporoznog ugljenika prikazana je na slici 13.



Slika 13. – Struktura aktivnog ugljenika [47]

Većina komercijalno aktiviranih ugljenika je na bazi uglja ili naftne smole koja je sklona iscrpljivanju. S obzirom da je primjena aktivnog ugljenika ogromna, jaz između potražnje i ponude se neprestano širi, što će vremenom rezultirati oskudicom ovih materijala za proizvodnju.

Lignocelulozni materijali predstavljaju obnovljiv i neiscrpan izvor ugljeničnih materijala, a širom svijeta su ravnomjernije raspoređeni u odnosu na ugalj ili naftu [47].

1.6. SINTEZA UGLJENIČNIH MATERIJALA

Za dobijanje ugljenika sa željenom strukturom pora korišćen je veliki broj različitih supstanci za aktiviranje. Cilj aktivacije jeste da napravi novu ili razvije postojeću poroznost u ugljeničnom materijalu i tako poveća aktivnost same površine za različite primjene. Za povećanje poroznosti i specifične površine ugljeničnih materijala primjenjuje se više metoda.

Prilikom aktivacije treba voditi računa o:

- mogućim reakcijama između ugljeničnog materijala i aktivirajuće supstance;
- načinu na koji reakcija doprinosi razvoju poroznosti i povećanju specifične površine;
- promjeni hemije površine ugljeničnog materijala za vrijeme aktivacije i nakon nje;
- povećanju upotrebne vrijednosti nastalog ugljeničnog materijala.

Bez obzira što o metodama aktivacije koje su namijene poboljšanju performansi ugljeničnih materijala postoji mnogo podataka, sam proces aktivacije još uvijek nije potpuno razjašnjen. Metode aktivacije mogu se klasifikovati na fizičke i hemijske metode [22].

1.6.1. Fizička aktivacija

Fizička aktivacija je široko korišćen proces koji se odvija u dva koraka. Prvi korak je karbonizacija sirovina, a drugi aktivacija na povišenim temperaturama u prisustvu oksidacionih gasova, kao što su: ugljenik(IV)-oksid, para, vazduh ili njihove smješe. U prvoj fazi procesa karbonizacije, dolazi do karbonizacije sirovina u inertnoj atmosferi i na umjerenoj temperaturi. Tokom procesa karbonizacije nastale pore su nedovoljno razvijene i nepristupačne, što otežava njegovu praktičnu primjenu. Zato je neophodan naknadni postupak aktivacije kako bi se dobila međusobno povezana porozna struktura [48]. Temperatura karbonizacije je najčešće između 400 °C i 800 °C, dok je temperatura aktivacije između 800 °C i 1100 °C. Kao aktivacioni gas najčešće se koristi ugljenik(IV)-oksid, jer je čist, jednostavan za rukovanje i olakšava kontrolu procesa aktivacije zbog

brzina reakcije na visokim temperaturama. Proces u kom se navedena dva koraka vrše istovremeno naziva se direktna aktivacija [20].

1.6.2. Hemijska aktivacija

Hemijska aktivacija se najčešće vrši u jednom koraku na temperaturama između 400 °C i 900 °C, kombinujući karbonizaciju i aktivaciju. Tokom procesa hemijske aktivacije prekursor se miješa sa supstancama za aktiviranje. Hemijski agensi koji se najčešće koriste kao aktivatori su: cink-hlorid [49], kalijum-hidroksid [50], fosforna kiselina [51] i dr.

Supstanca za aktiviranje ima ulogu agensa za dehidrataciju. Hemijska aktivacija se izvodi na nižim temperaturama u odnosu na fizičku aktivaciju i kao proizvodi nastaju aktivni ugljenici visoke specifične površine sa dominantnim udjelom mikropora, dok se fizičkom aktivacijom uglavnom dobijaju mezoporni materijali [52, 53]. Međutim, glavni nedostatak hemijske aktivacije je potreba za ispiranjem produkata aktivacije radi uklanjanja neorganskih nečistoća [22].

U ovom magistarskom radu, opisana je hemijska aktivacija sa cink-hloridom.

1.6.2.1. Hemijska aktivacija sa cink-hloridom

Cink hlorid $ZnCl_2$ je bijela kristalna supstanca, veoma rastvorljiva u vodi. Ubraja se u najrastvorljivija neorganska jedinjenja. Ovo jedinjenje je veoma higroskopno, pa ga treba zaštititi od izvora vlage, uključujući i vodu koja je prisutna u vazduhu [42].

Može se dobiti direktnom sintezom u obliku bezvodne soli, jednačina (6):



ili rastvaranjem cinka, cink-oksida i cink-sulfida u hloridnoj kiselini. Iz vodenog rastvora kristališe kao dihidrat $ZnCl_2 \cdot 2H_2O$ i veoma je teško ukloniti posljednje kapi vode iz ovog dihidrata. Cink-hlorid nalazi široku primjenu u industriji tekstila, industriji papira, hemijskoj sintezi i dr.[42].

Hemijska aktivacija sa cink-hloridom zasniva se na njegovoj sposobnosti da aktivira prekursore ugljenika. Tokom procesa aktivacije dolazi do dehidratacije, što dovodi do stvaranja poroznosti i do povećanja sadržaja ugljenika. U matricu ugljenika cink-hlorid se može umetnuti impregnacijom. Nakon procesa pirolize impregnisani cink-hlorid izaziva dehidrataciju prekursora

ugljenika, što dovodi do ugljenisanja i aromatizacije zajedno sa stvaranjem pora. Tokom procesa aktivacije, iznad temperature topljenja cink-hlorida (290 °C) nastaje tečni cink-hlorid. Daljim povećanjem temperature, iznad tačke ključanja (732 °C), interakcijom između atoma ugljenika i cinka dolazi do proširivanja međuslojeva ugljenika koji stvaraju pore u matrici ugljenika. Na ovaj način, cink-hlorid pomaže uklanjanju vode iz struktura ugljenika, uklanjanju vodonika i kiseonika iz prekursora ugljenika [47].

1.7. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

Pošto je aktivni ugalj negrafitni ugljenični materijal, bilo koji čvrsti materijal koji ima visok sadržaj ugljenika može se koristiti kao sirovina (prekursor) za njegovo dobijanje. U literaturi je dostupan veliki broj naučnih radova publikovan u vodećim međunarodnim časopisima na temu ispitivanja raznih biljnih materijala (klipa i stabljike kukuruza, koštice kajsije, breskve, šljive i urme, ljuske badema, koštice kajsije, višnje, masline, kore palminog drveta i sl.) od kojih se mogu dobiti aktivni ugljevi karakteristične strukture i poroznosti. Dostupni literaturni podaci o karbonizaciji biomase nastale rezidbom vinove loze su vrlo oskudni.

Olivares-Marin i saradnici su hemijskom aktivacijom koštica trešnje sa cink-hloridom pri odnosu impregnacije 4:1 sintetisali aktivni ugljenik specifične površine od čak 1971 m² g⁻¹. Rezultati istraživanja su pokazali da je uticaj povećanja odnosa impregnacije na poroznost aktivnog ugljenika znatno izraženiji od uticaja porasta temperature. Suprotan efekat je uočen kod uticaja navedenih parametara na površinske funkcionalne grupe i strukturu aktivnog ugljenika [54].

U svojoj studiji, Ucar i saradnici su koristili sjeme nara, kao prekursor za pripremu aktivnog uglja hemijskom aktivacijom sa cink-hloridom. Pri odnosu impregnacije 2.0 na temperaturi karbonizacije od 600 °C, specifična površina rezultujućeg ugljenika je visoka i iznosi 978,8 m² g⁻¹ [55].

Na značajnu prednost hemijske u odnosu na fizičku aktivaciju u procesu karbonizacije izdanaka vinove loze sa ciljem dobijanja aktivnog uglja ukazali su Ruiz-Fernandez i saradnici. Sinteza aktivnog uglja je vršena metodom fizičke aktivacije u vazduhu, atmosferi CO₂ i pari i metodom hemijske aktivacije vodenim rastvorima fosforne kiseline, cink-hlorida i kalijum-hidroksida. Koristeći cink-hlorid kao aktivator dobijen je aktivni ugljenik sa zapreminom mikropora i mezopora u iznosu od 0,62 cm³ g⁻¹, odnosno 0,81 cm³ g⁻¹. Veći razvoj makroporoznosti je dobijen aktivacijom kalijum-

hidroksidom. Zapremina makropora je čak $1,13 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ za nastali aktivni ugljenik. Prinos takođe zavisi od aktivacionog agensa, opadajući u nizu $\text{CO}_2 > \text{vazduh} > \text{para}$ odnosno $\text{ZnCl}_2 > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{KOH}$ [56].

Rezultati istraživanja Ahmeda i saradnika su pokazali da se aktivni ugljenik velike specifične površine može dobiti karbonizacijom polena cvijeta *Butnea monsperma* uz jednostepenu aktivaciju pomoću cink-hlorida. Optimizacijom procesnih parametara dobijene su velike vrijednosti ukupne zapremine pora ($\sim 0,77 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) i specifične površine ($\sim 1422 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Vrijednosti specifičnog kapaciteta aktivnog ugljenika ($\sim 130 \text{ F g}^{-1}$), specifične energije ($\sim 42 \text{ Vh kg}^{-1}$) i specifične snage ($\sim 19 \text{ kW kg}^{-1}$) u elektrolitu na bazi jonske tečnosti, kao i zadržavanje kapaciteta veće od $\sim 99\%$ (za više od 10.000 ciklusa). čine ga potencijalnim elektrodnim materijalom u sistemima za skladištenje energije [57].

Saygili i saradnici su koristili otpad iz industrije grožđa za proizvodnju aktivnog ugljenika hemijskom aktivacijom pomoću cink-hlorida. Optimizovani su uslovi sinteze: odnos impregnacije cink-hlorida prema biomasi, temperatura i vrijeme aktivacije. Optimalni uslovi rezultovali su sadržajem ugljenika od $81,76\%$ i prinosom od $44,13\%$, dok je specifična površina iznosila $1455 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, sa ukupnom zapremom pora od $2,318 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Ovi rezultati su pokazali da je otpad iz industrije grožđa alternativni prekursor za komercijalnu proizvodnju aktivnog uglja [58].

Istraživanja Deiane i saradnika su pokazala da se stabljika grožđa, otpadni materijal iz industrije vina može koristiti kao sirovina za proizvodnju aktivnog uglja. Hemijska aktivacija stabljike grožđa, korišćenjem fosforne kiseline kao aktivacionog agensa pokazala se kao efikasna metoda za dobijanje finalnog proizvoda specifične površine između 1000 i $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [59].

Erdem i saradnici su vršili pripremu i karakterizaciju aktivnog ugljenika dobijenog iz izdanaka vinove loze aktivacijom pomoću cink-hlorida. Ispitivani su efekti temperature aktivacije i odnosa impregnacije. Rezultati su pokazali da specifična površina, veličina i zapremina pora aktivnog ugljenika rastu sa porastom temperature i odnosa impregnacije i dostižu maksimalne vrijednosti pri impregnacionom odnosu 40/30 na $700 \text{ }^\circ\text{C}$ [60].

Istraživanja su pokazala da je cink-hlorid pogodno aktivaciono sredstvo za dobijanje visokoporoznih ugljenika iz oraha, koji pokazuju značajan adsorpcioni kapacitet za Cr(VI) [61] jone i fenole [62]. Pri optimalnim uslovima sinteze, tj. vremenu karbonizacije od 1h, temperaturi od 500

°C i odnosu cink-hlorid/prekursor 300% [61], odnosno 200% [62] sintetisan je aktivni ugljenik specifične površine $1260 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, odnosno $712 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Hayashi i saradnici su hemijskom aktivacijom lignina sa cink-hloridom, fosfornom kiselinom i nekim jedinjenjima alkalnih metala sintetisali aktivni ugljenik čija je specifična površina pri temperaturi karbonizacije od $600 \text{ }^\circ\text{C}$ uporediva sa specifičnom površinom komercijalnih aktiviranih ugljenika [63].

Hemijom aktivacijom sjemena oraha pomoću cink-hlorida može se dobiti aktivni ugljenik velike specifične površine i velike poroznosti, što mu daje dobre elektrohemijske performanse [64]. Naime, vrijednost specifičnog kapaciteta od $225,1 \text{ F g}^{-1}$ pri gustini struje od 1 A g^{-1} , u vodenom rastvoru sumporne kiseline uz zadržavanje 98% kapaciteta nakon 10.000 ciklusa punjenja/praznjenja otvara mogućnost njegove primjene kao materijala za superkondenzatore visokih performansi.

Shrestha i saradnici su aktivacijom poljoprivrednog otpada sjemena biljke Lapsi sa cink-hloridom na temperaturi $700 \text{ }^\circ\text{C}$ takođe dobili aktivni ugljenik razvijene specifične površine, velike zapremine pora i međusobno povezanih mezopora, što mu daje elektrohemijske performanse u vodenom elektrolitu ($1\text{M H}_2\text{SO}_4$) sa maksimalnim specifičnim kapacitetom od 284 F g^{-1} pri gustini struje od 1 A g^{-1} . Štaviše, elektrode su pokazale i 67,7% zadržavanja kapaciteta, čak i pri velikoj gustini struje od 20 A g^{-1} sa odličnom stabilnošću ciklusa, čak i nakon 10.000 ciklusa punjenja/praznjenja [65].

U novije vrijeme rastopljeni mediji sa niskom tačkom topljenja (metali i soli), opsežno su istraženi za sintezu poroznih materijala sa jedinstvenim nanostrukturama. Tako je sintetisan hijerarhijski porozni ugljениčni materijal dopiran azotom iz jeftinog i ekološki prihvatljivog hitozana karbonizacijom u rastopu soli cink-hlorida. Visok specifični kapacitet i dobra stabilnost tokom cikliranja omogućavaju upotrebu ovako sintetisanog ugljenika u superkondenzatorima [66]. Ugljenik specifičnog kapaciteta od 204 F g^{-1} je uspješno dobijen jednostepenom karbonizacijom školjki bambusa u rastopu karbonatnih soli [67]. Dobra kapacitivna svojstva su pripisana velikoj specifičnoj površini i strukturi pora, visokoj električnoj provodljivost i brzom kinetici prenosa naelektrisanja.

Nekoliko aktivnih ugljeva proizvedeno od biougla dobijenog od izdanaka vinove loze i aktivirano CO_2 i KOH , testirano je u smislu kapaciteta apsorpcije CO_2 pri apsolutnom pritisku od 15 kPa i pri različitim temperaturama ($0, 25$ i $75 \text{ }^\circ\text{C}$). Na $25 \text{ }^\circ\text{C}$ najveći kapacitet adsorpcije pokazao je aktivni ugljenik aktiviran KOH . Međutim, aktivni ugljenik dobijen fizičkom aktivacijom sa CO_2 na

800 °C pokazao se kao najperspektivniji adsorbent koji je analiziran na temperaturi 75 °C, zbog njegove relativno visoke selektivnosti na ovoj temperaturi i niske potrošnje energije za regeneraciju. Kako je fizička aktivacija sa CO₂ izvoldljivija u industrijskom obimu nego hemijska aktivacija korišćenjem korozivnih alkalija, rezultati koji su dobijeni ovim istraživanjem su ohrabrujući za dalje razvoj adsorbenata dobijenih iz izdanaka vinove loze [68].

Kod aktivnih ugljeva dobijenih od izdanaka vinove loze metodom fizičke aktivacije (na vazduhu, CO₂ i parom) i metodom hemijske aktivacije (vodenim rastvorima H₃PO₄, ZnCl₂ i KOH), proučavana je temperaturna zavisnost električne provodljivosti variranjem temperature od sobne do 200 °C. Najbolje vrijednosti provodljivosti dobijene su za uzorak koji je karbonizovan na 900 °C. Ovakav efekat fizičke aktivacije na provodljivost povezan je sa formiranjem kiseonikovih grupa i struktura na površini ugljenika, a ne sa razvojem poroznosti. Provodljivost aktivnih ugljeva dobijenih hemijskom aktivacijom je čak i niža nego kod fizički aktiviranih uzoraka. Razlog smanjene provodljivosti je vjerovatno veći stepen razvoja poroznosti. Svi uzorci ugljenika, bez obzira na metod aktivacije i aktivacioni reagens, ponašaju se kao poluprovodnički materijali [69].

Corcho-Corral i saradnici u svom istraživanju su koristili izdanke vinove loze, kao sirovinu za dobijanje aktivnog uglja metodom hemijske aktivacije sa fosfatnom kiselinom. Izdanci vinove loze su impregnirani dva sata 60% rastvorom fosforne kiseline na sobnoj temperaturi, 50 °C i 85 °C. Impregnirani proizvodi su zatim karbonizovani na 400 °C. Proizvod impregniran na 50 °C je zagrijan ili prvo na 150-250 °C, a zatim na 400 °C ili jednostavno na 350-550 °C tokom dva sata u atmosferi azota. Primjenom FTIR spektroskopije utvrđeno je da se bolji razvoj površine i mikroporoznost dobija impregnacijom izdanaka vinove loze rastvorom fosforne kiseline na 50 °C i za proizvode zagrijane izotermiski na 200 i 450 °C. Takođe, zapremina mezopora je obično veća za proizvode impregnirane i zagrijane na srednjim temperaturama [70].

Efikasnu alternativu za upravljanje i valorizaciju ogromne količine sezonskog otpada dobijenog u vinarskoj industriji predstavili su u svom radu Guardia i saradnici. Održivi porozni ugljenici pripremljeni su aktivacijom otpadaka od grožđa, peteljki i sjemena bez ulja. Prethodna hidrotermalna karbonizacija povećala je prinos aktivacije i stvorila ugljenike sa manjim sadržajem kiseonika i neorganskih nečistoća. Blaga fizička ili hemijska aktivacija otpada vinarije rezultirala je visoko mikroporoznim ugljenikom sa specifičnom površinom S_{BET} do 2053 m² g⁻¹ i velikim potencijalom za zaštitu životne sredine i skladištenje energije. Oni su odlični sorbenti za hvatanje CO₂

pod uslovima posle i prije sagorijevanja i postižu superiorni elektrohemijski kapacitet od skoro 300 F g⁻¹ u vodenom elektrolitu i 180 F g⁻¹ u medijumu na bazi jonske tečnosti [71].

Aktivacijom ogranaka vinove loze ugljen-dioksidom, svi proizvedeni ugljenici su u suštini mikroporozni, površina i zapremina mikropora je do 1173 m² g⁻¹ i 0,53 cm³ g⁻¹, respektivno. XRD analizom u uzorcima aktivnog uglja identifikovano je prisustvo tragova heteroatoma kao što su Fe, Si, Al, K i Pb. FTIR spektroskopijom na površini aktivnog uglja bilo je moguće identifikovati nekoliko funkcionalnih grupa: hidroksilna (slobodna i fenol), etri, hinoni, laktoni, pironi i Si-H veze [72].

Okman i saradnici dobili su aktivni ugalj od sjemena grožđa koristeći kalijum-karbonat ili kalijum-hidroksid. Karbonizacija je vršena na temperaturama 600 i 800 °C. Ispitali su na koji način uslovi za izvođenje eksperimenata (tip reagensa sa aktivaciju, koncentracija reagensa i temperatura karbonizacije) utiču na prinos i svojstva dobijenih aktivnih ugljeva. Utvršeno je da povećanje temperature pri istim koncentracijama reagenasa dovodi do smanjenja prinosa aktivnog uglja. Najmanji prinosi su dobijeni na 800 °C pri najvišim koncentracijama kalijum-karbonata i kalijum-hidroksida. Najveća površina aktivnog uglja od 1238 m² g⁻¹ dobijena je na 800 °C pri koncentraciji 50% K₂CO₃, dok je KOH proizveo aktivni ugalj sa najvećom površinom od 1222 m² g⁻¹ pri koncentraciji od 25% na 800 °C. Dobijeni aktivni ugljevi su uglavnom mikroporozni [73].

Aktivni ugalj pripremljen je od stabljike grožđa hemijskom aktivacijom sa cink-hloridom u atmosferi ugljen-dioksida. Eksperimenti su izvedeni pri različitim temperaturama karbonizacije, pri različitim odnosima impregnacije i u različitom trajanju. Rezultati su pokazali da temperatura karbonizacije i odnos impregnacije imaju značajan uticaj na površinu i strukturu pora pripremljenog aktivnog uglja. Za pripremu aktivnog ugljenika sa najvećom površinom, najbolji uslovi su: temperatura karbonizacije 700 °C, vrijeme karbonizacije dva sata, vrijeme impregnacije 36 h i odnos impregnacije 2:1. Dobijeni rezultati su: BET površina 1411 m² g⁻¹, ukupna zapremina pora 0,723 cm³ g⁻¹, a prinos aktivnog uglja 26,48%. Utvrđeno je i da aktivni ugalj ima kisele funkcionalne grupe i visoko poroznu površinu sa pukotinama, kanalima i velikim rupama [74].

Poređenje raznolikosti ugljenika dobijenih iz ostataka industrijske prerade grožđa, jabuka i trešanja otkrivaju prednost fizičke aktivacije za postizanje boljih volumetrijskih performansi u vodenim superkondenzatorima. Dok razvoj visoke poroznosti materijala dobijenih aktivacijom KOH (uglavnom oko 1500–2000 m² g⁻¹) obezbjeđuje superiorni gravimetrijski kapacitet do skoro 300 F g⁻¹ u 2M H₂SO₄, niska gustina elektroda smanjuje zapreminski kapacitet za 60–130 F cm⁻³. Porozni ugljenik proizveden parom ili CO₂ dostiže veću efikasnost za kompaktne uređaje. Fizički aktivirani

materijali pokazuju ultramikroporoznu strukturu sa standardnom površinom od oko $900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, pa je njihov gravimetrijski kapacitet ograničen na $100\text{--}150 \text{ F g}^{-1}$. Međutim, koristeći ravnotežu poroznosti, gustine i dobrog pakovanja, odgovarajuće elektrode dostižu vrijednosti $80\text{--}170 \text{ F cm}^{-3}$. Veći prinos ugljenika i manji uticaj na životnu sredinu predstavljaju dodatne prednosti fizičke aktivacije za proizvodnju ugljenika iz otpada biomase [75].

Porozni biougalj dopiran azotom proizveden je od komadića grožđa i pokazao je odličnu kapacitivnost, cikličnu stabilnost i performanse brzine kao elektrodni materijal za superkondenzatore. Korišćenjem uree kao agensa za dopiranje i aktivatora kalijum-hidroksida, pripremljeni ugljenični materijal posjedovao je odgovarajući sadržaj dopiranog azota (2,04%), dobro razvijenu poroznu strukturu i veliku specifičnu površinu ($2221,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Uvedene funkcionalne grupe koje sadrže azot nisu mogle samo da povećaju električni dvoslojni kapacitivnost (EDLC), već daju materijalu značajnu pseudo-kapacitivnost u kiselim uslovima, što dovodi do različitih kapaciteta materijala u različitim elektrolitima ($446,0$, $345,5$ i $310,0 \text{ F g}^{-1}$ na $0,5 \text{ A g}^{-1}$ u $1\text{M H}_2\text{SO}_4$, 6M KOH i $1\text{M Na}_2\text{SO}_4$, respektivno). Rezultati ukazuju da se biougalj dobijen od komine grožđa može koristiti kao jeftin, obnovljiv elektrodni materijal visokih performansi za superkondenzatore [76].

Otpad od proizvodnje vina i stabljike grožđa korišćene su u pripremi aktivnog uglja hidrotermalnim procesom, a zatim aktivirani pomoću kalijum-hidroksida. BET analizom je primijećeno da specifične površine za uzorke iznose $1861 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, odnosno $2662 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Ovi materijali dobijeni od biootpada pokazuju dvoslojni elektrohemijski kapacitet sa 129 F g^{-1} na 10 A g^{-1} u oblasti potencijala od $0,1$ do -1 V . Zbog toga se mogu koristiti kao negativne elektrode za elektrohemijske dvoslojne superkondenzatore i hibridne ili asimetrične superkondenzatore [77].

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. CILJ RADA

Cilj istraživanja u okviru ovog magistarskog rada je sinteza ugljenika karbonizacijom lignocelulozne otpadne biomase nastale orezivanjem vinograda i optimizacija uslova procesa sa ciljem dobijanja aktivnog ugljenika zadovoljavajućih performansi koje će omogućiti njegovu primjenu u superkondenzatorima. Prilikom termičke razgradnje čvrstih materijala, dobijaju se materijali amorfne strukture sa velikim brojem otvorenih pora ako je oslobađanje isparljivih supstanci brzo, odnosno nastaju visokoporozni materijali velike specifične površine. Jedan od načina da se dobiju takvi materijali je hemijska aktivacija, gdje se prekursor impregnira odgovarajućim reagensom za aktivaciju kao što su: kalijum-hidroksid, kalijum-karbonat, natrijum-hidroksid, natrijum-karbonat, aluminijum-hlorid, cink-hlorid, fosforna kiselina i sumporna kiselina, a zatim zagrijava u inertnoj atmosferi. U ovom radu, zbog niza prednosti u odnosu na ostale aktivatore (sprečava stvaranje katrana, obezbjeđuje veći prinos jer hemijski ne reaguje sa ugljenikom, vrši aktivaciju na nižoj temperaturi), korišćen je cink-hlorid.

Istraživanja su realizovana kroz više faza:

- Tokom prve faze vršena je optimizacija procesa karbonizacije. Optimalni uslovi za dobijanje poželjne poroznosti i arhitekture pora aktivnog ugljenika određeni su praćenjem uticaja temperature i odnosa aktivatora i prekursora, na svojstva finalnih proizvoda.
- U drugoj fazi urađena je detaljna fizičko-hemijska karakterizacija sintetisanih ugljeničnih materijala.
- Treća faza je obuhvatila ispitivanje potencijalne primjene dobijenih ugljeničnih materijala u superkondenzatorima elektrohemijskim metodama.

2.2. SINTEZA MATERIJALA

Kao prekursor za sintezu aktivnog ugljenika korišćen je materijal dobijen orezivanjem vinove loze *Vitis vinifera*. Vinova loza (slika 14) se prvenstveno gaji zbog proizvodnje grožđa, dok se zrela, orezana loza može koristiti kao ogrjev ili kao sirovina za kompost. Sa uspjehom se može gajiti i na zemljištima na kojima se druge poljoprivredne kulture ne mogu gajiti uspješno, kao što su brdoviti tereni, pjeskovita, kamenita i šljunkovita zemljišta [78].



Slika 14. – Vinova loza

U Crnoj Gori postoji viševjekovna tradicija gajenja vinove loze. Po tome je naročito poznata oblast Crmnice koja gravitira Skadarskom jezeru. Površina pod vinogradima 2016. godine u Crnoj Gori iznosila je 2700 ha [79].

Orezani izdanci vinove loze prvo su očišćeni, a zatim isprani vodom kako bi se uklonila prljavština. Izdanci vinove loze su nakon toga osušeni na vazduhu i samljeveni, kako bi se dobila homogena masa. Samljevena biomasa je prosijana u situ. Prosijani uzorak je ponovo ispran vodom i osušen u sušnici na temperaturi 120 °C u trajanju od 90 minuta. U eksperimentalnom radu korišćena je biomasa, čije su čestice veličine od 0,5 do 1,5 mm. Uzorak biomase prikazan je na slici 15.



Slika 15. – Uzorak biomase

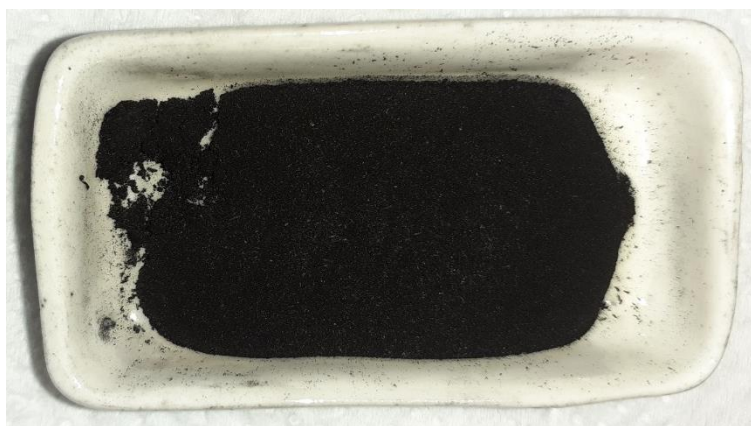
Karbonizacija biomase vršena je u peći za žarenje sa horizontalnom cijevi (model Vims FLPŽ-300), koja je prikazana na slici 16. Uzorak biomase prenijet je u keramičku lađicu i postavljen na sredinu horizontalne cijevi peći za žarenje.



Slika 16. – Peć za žarenje (model Vims FLPŽ-300)

Proces karbonizacije izvršen je u inertoj atmosferi, korišćen je gas argon (Ar).

Proces sinteze ugljeničnih materijala tekao je u dvije faze. Prva faza tj. faza predkarbonizacije vršena je na temperaturi od 300 °C. Temperatura peći se povećavala od sobne temperature do željene radne temperature (300 °C), dok je brzina zagrijavanja peći bila konstantna i iznosila je 10 °C min⁻¹. Radna temperatura je održana u toku 2h. Nakon procesa žarenja, protok argona je održavan tokom hlađenja do sobne temperature. Keramička lađica sa uzorkom - biougljem dobijenim procesom predkarbonizacije na 300 °C prikazana je na slici 17.



Slika 17. – Karbonizovana biomasa u keramičkoj lađici

U drugoj fazi sinteze vršena je dalja karbonizacija na različitim temperaturama, sa ili bez aktivacije. Jedan dio biougla je nakon hlađenja karbonizovan bez aktivatora na dvijema temperaturama 600 °C i 700 °C u trajanju od dva sata. Karbonizovani uzorci su prenijeti iz keramičkih lađica u avane i tučkom dodatno homogenizovani. Prvi uzorak označen je sa C_600, a drugi uzorak sa C_700.

Aktivacija uzoraka biougla vršena je sa cink-hloridom. Uzorci su pomiješani sa aktivatorom u odnosu 3:1, a zatim homogenizovani u avanu (slika 18). Homogenizovani uzorci su prenijeti u keramičke lađice, a zatim je izvršen proces aktivacije u peći za žarenje.



Slika 18. – Prekursor i cink-hlorid

Aktivacija prvog uzorka vršena je na temperaturi 600 °C, a drugog uzorka na temperaturi 700 °C u trajanju od dva sata u peći za žarenje u inertnoj atmosferi argona. Kao i u procesu karbonizacije bez aktivatora, temperatura se postepeno povećavala od sobne do radne temperature (600 i 700 °C), a brzina zagrijavanja peći je bila 10 °C min⁻¹. Proces aktivacije trajao je dva sata na radnoj temperaturi,

a protok argona je održavan i tokom hlađenja do sobne temperature. Nakon hlađenja, uzorci su homogenizovani.

Homogenizovani uzorci su u cilju uklanjanja eventualno preostalog aktivatora ispirani 1M HCl, a zatim vrućom i hladnom vodom sve do negativne reakcija sa AgNO₃. Nakon ispiranja uzorci su sušeni četiri sata u vakuum sušnici na 80 °C.

Uzorak aktiviran na temperaturi 600 °C označen je AC_600, a uzorak koji je aktiviran na 700 °C AC_700.

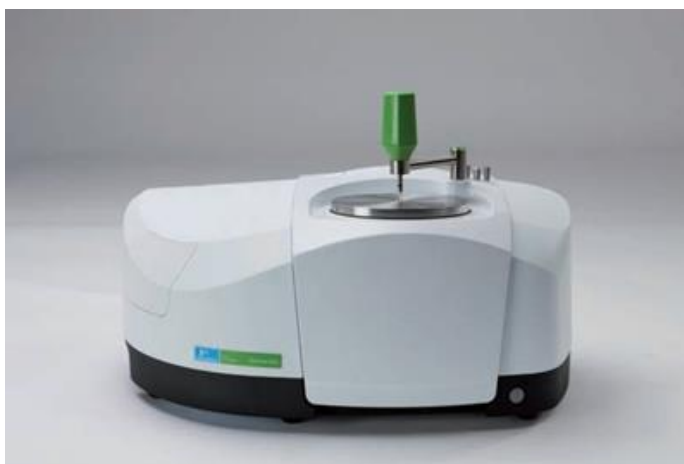
2.3. KARAKTERIZACIJA SINTETISANIH UGLJENIČNIH MATERIJALA

Strukturna karakterizacija sintetisanih aktivnih ugljenika vršena je metodama: FTIR, BET i XRD.

2.3.1. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR)

Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR) predstavlja tehniku koja se koristi za dobijanje IC spektra apsorpcije ili emisije čvrste supstance, tečnosti ili gasa. FTIR spektrometar istovremeno prikuplja spektralne podatke visoke rezolucije u širokom spektralnom opsegu, što ima prednost u odnosu na disperzivni spektrometar koji mjeri intenzitet u uskom opsegu talasnih dužina. Termin infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom potiče od činjenice da je potrebna Furijeova transformacija (matematički proces) da bi se dobijeni podaci pretvorili u stvarni spektar.

Funkcionalne grupe sirove biomase, biougla i aktivnog ugljenika, aktiviranog i neaktiviranog identifikovane su pomoću PerkinElmer Spectrum Two FT-IR spektrometra (slika 19). Snimanje je vršeno u refleksionom modu ATR tehnikom na dijamantskom kristalu u oblasti talasnih brojeva od 4000 do 400 cm⁻¹ sa režimom rezolucije od 4 cm⁻¹.



Slika 19. – Infracrveni spektrometar s Furijeovom transformacijom (FTIR)

2.3.2. Fizisorpcija N₂

Adsorpciono-desorpcione izoterme svih sintetisanih materijala dobijene su adsorpcijom azota na -196 °C primjenom uređaja Sorptomatic 1990 Thermo Finnigan (slika 20). Prije ispitivanja adsorpcije, uzorci su degazirani pod vakuumom 2 h na sobnoj temperaturi, zatim 4 h na 90 °C i konačno 18 h na 573 K. Izoterme adsorpcije N₂ analizirane su pomoću softvera ADP 5.13 Thermo Electron. Specifična površina procijenjena je primjenom metoda Brunauer-Emmet-Teller (BET) [80] i t-Plot [81]. Ukupna zapremina pora (V_{tot}) sintetisanih uzoraka određena je primjenom Gurevitschevog pravila na relativnom pritisku $p/p^0 = 0,98$ (p i p^0 označavaju ravnotežni i saturacioni pritisak azota na temperaturi adsorpcije) [80]. Za procjenu zapremine mezopora korištena je metoda po Dollimore-u i Heal-u (DH) primijenjena na izotermu adsorpcije [82], dok je distribucija veličine mikropora izračunata pomoću Horvath–Kawazoe (HK) metode [83]. Primjenom Dubinin–Radushkevich (DR) jednačine na dobijene izoterme procijenjena je zapremina mikropora [84].



Slika 20. – Sorptomatic 1990 Thermo Finnigan uređaj za karakterizaciju specifične površine i poroznosti materijala

2.3.3. Rendgenska difrakcija na prahu (XRD)

Rendgenostrukturna analiza (XRD) je nedestruktivna eksperimentalna metoda koja se zasniva na difrakciji X-zraka. Koristi se za određivanje faznog, hemijskog sastava i strukture uzoraka. Difraktogram uzorka AC_700 je snimljen pomoću rendgenskog difraktometra Rigaku MiniFlex600 koji radi u parafokusnoj Brag-Brentano geometriji. Izvor rendgenskog Cu-K α zračenja ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) je uparen sa D/teX Ultra2 MF detektorom poluprovodničkog trakastog tipa sa direktnom detekcijom, a radni uslovi instrumenta su bili napon od 40 kV i struja od 15 mA (slika 21). Uzorak je postavljen na stakleni nosač i difraktogram je snimljen u oblasti uglova 10–80° 2 θ , sa korakom od 0,01°, brzinom prikupljanja podataka od 10,00° min⁻¹.



Slika 21. – Rendgenski difraktometar (XRD)

2.4. ELEKTROHEMIJSKA KARAKTERIZACIJA MATERIJALA

Elektrohemijska karakterizacija sintetisanih aktivnih ugljenika vršena je metodama ciklične voltametrije i hronopotencimetrije. Ispitivanja su vršena na uređaju Gamry 1010E Potenciostat/galvanostat (slika 22) u klasičnoj troelektrodnoj ćeliji sa referentnom elektrodom (zasićena kalomelova elektroda – ZKE), pomoćnom elektrodom (Pt elektroda) i radnom elektrodom (elektroda od staklastog ugljenika). Kako bi dobijeni rezultati mogli da se uporede, mjerenja za svaku elektrodu su vršena pri istim uslovima.



Slika 22. – Gamry 1010E Potenciostat/galvanostat

2.4.1. Priprema elektroda

Radna elektroda je pripremljena nanošenjem paste koja je sadržala aktivni materijal na pločicu od staklastog ugljenika. Pasta je pripremljena miješanjem aktivnog materijala i veziva (5% rastvora nafiona u etanolu/vodi) u masenom odnosu 95:5. Radi postizanja odgovarajuće viskoznosti dodato je nekoliko kapi 96% etanola i suspenzija je homogenizovana u ultrazvučnoj kadi (model Vims Sonic 4 GT), koja je prikazana na slici 23. Proces homogenizacije uzorka trajao je oko 1 h.



Slika 23. – Homogenizacija paste u ultrazvučnoj kadi (model Vims Sonic 4 GT)

Homogenizovana pasta je nanešena na elektrode (slika 24). Nakon sušenja elektroda vršena su elektrohemijska ispitivanja.



Slika 24. – Elektroda od staklastog ugljenika sa uzorkom

2.4.2. Ciklična voltametrij

Ciklična voltametrij je precizna, brza i selektivna metoda koja se koristi za proučavanje mnogih elektrohemijskih sistema, ali i u analitičke svrhe. Mnogi eksperimenti se mogu izvesti u par minuta, a dobijeni rezultati se prikazuju u obliku koji omogućava brzu interpretaciju bez detaljnog izračunavanja. Tako se informacije dobijene u jednom eksperimentu lako mogu koristiti za dizajn sljedećeg. Takođe, ciklični voltamogrami su upotrebljivi za kvantitativnu analizu i određivanje kinetičkih parametara [85].

U sistemima za skladištenje energije metoda ciklične voltametrije daje mogućnost analize procesa koji se javljaju na elektrodama tokom rada sistema. Njen značaj se ogleda u mogućnosti određivanja načina skladištenja naelektrisanja u superkondenzatorima kako bi se napravila razlika između procesa punjenja dvojnog električnog sloja i pseudokapacitivnih procesa na elektrodama. Ovom metodom je moguće procijeniti optimalan opseg napona za rad superkondenzatora, koji je određen karakteristikama elektrolita [86].

Metodom ciklične voltametrije ispitano je elektrohemijsko ponašanje dobijenih aktivnih ugljenika, sa različitom raspodjelom mikro/mezopora, u kiselim i baznim vodenim elektrolitičkim rastvorima (1M H₂SO₄ i 3M KOH), sa akcentom na kulonski kapacitet materijala.

Na osnovu snimljenih ciklovoltamograma specifični kapacitet se izračunava primjenom jednačine (7):

$$C_{sp} = \frac{\int idV}{2mv\Delta V} \quad (7)$$

gdje je C_{sp} specifični kapacitet (F g⁻¹), i je jačina struje (A), $\int idV$ je područje integracije CV krive, v je brzina polarizacije (V s⁻¹), m je masa aktivnog materijali (g), a ΔV je oblast potencijala CV krive.

2.4.3. Hronopotenciometrija – galvanostatsko punjenje/praznjenje

Hronopotenciometrija je elektroanalitička metoda u kojoj dolazi do elektrolize ispitivanog rastvora, primjenom konstantne struje, uz praćenje promjena potencijala radne elektrode u odnosu na referentnu elektrodu, u funkciji vremena. Kretanje elektroaktivnih vrsta ka površini radne elektrode mora se odvijati isključivo difuzijom, zbog čega se ispitivani rastvor tokom analize ne miješa. Migraciono kretanje jona suzbija se visokim koncentracijama pomoćnog elektrolita, dok relativno kratko vrijeme elektrolize obezbjeđuje ograničenje konvektivnog prenosa mase. Ova metoda se uglavnom koristi za određivanje metala. Međutim, posljednjih godina se sve češće primjenjuje i za određivanje organskih molekula koji direktno ili indirektno učestvuju u elektrodnim reakcijama.

Metoda galvanostatskog punjenja/praznjenja se koristi i za karakterizaciju superkondenzatora. Na osnovu eksperimentalno dobijene zavisnost napona od vremena punjenja/praznjenja mogu se dobiti informacije o procesu skladištenja naelektrisanja, odnosu doprinosa dvostrukog električnog sloja i faradejskih procesa u ukupnoj vrijednosti specifičnog kapaciteta elektrodnog materijala. Zahvaljujući konstantnoj struji tokom procesa punjenja/praznjenja ova metoda daje preciznije podatke o kapacitivnim svojstvima materijala, u odnosu na metodu ciklične voltametrije.

Hronopotenciometrijom je utvrđena vrijednost specifičnih kapaciteta aktivnih ugljenika u različitim vodenim elektrolitima.

Specifični kapacitet je na osnovu snimljenih hronopotenciometrijskih krivih izračunat primjenom jednačine (8):

$$C_{sp} = \frac{i\Delta t}{m\Delta V} \quad (8)$$

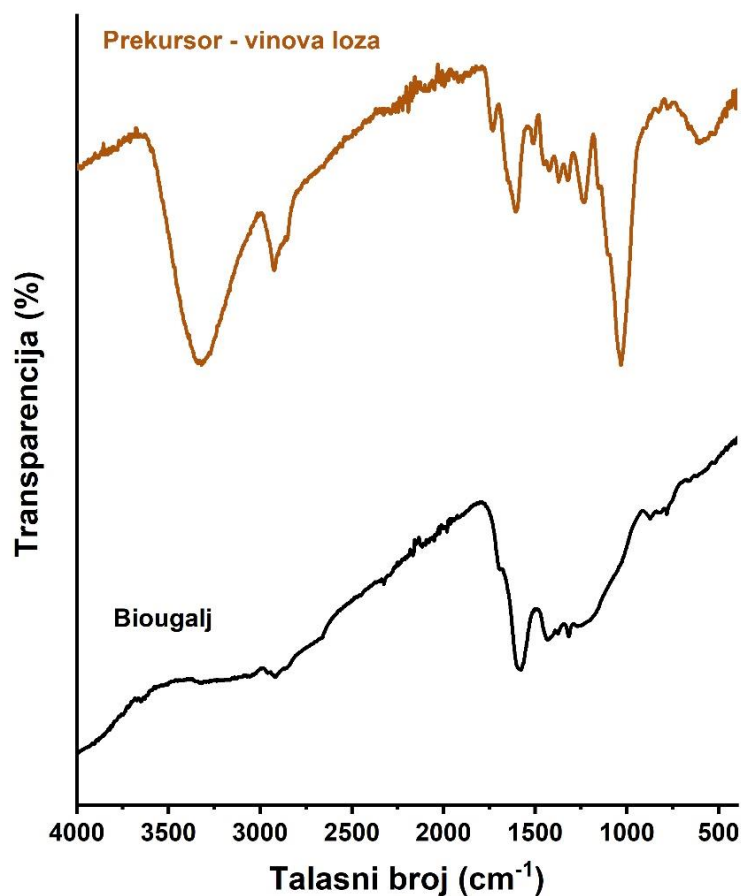
gdje je: C_{sp} specifični kapacitet ($F g^{-1}$), i je jačina struje koja se koristi za punjenje/praznjenje (A), Δt je vrijeme punjenja ili praznjenja (s), m je masa aktivnog materijala(g), a ΔV je interval napona punjenja ili praznjenja (V).

3. DISKUSIJA REZULTATA

U ovom poglavlju prikazana je diskusija rezultata vezanih za mogućnost primjene sintetisanih ugljeničnih materijala kao elektrodnih materijala u superkondenzatorima.

3.1. FTIR ANALIZA

Na slici 25 su dati FTIR-ATR spektri prekursora i biougolja dobijenog karbonizacijom izadanaka vinove loze tokom 2 h na 300 °C u atmosferi argona.



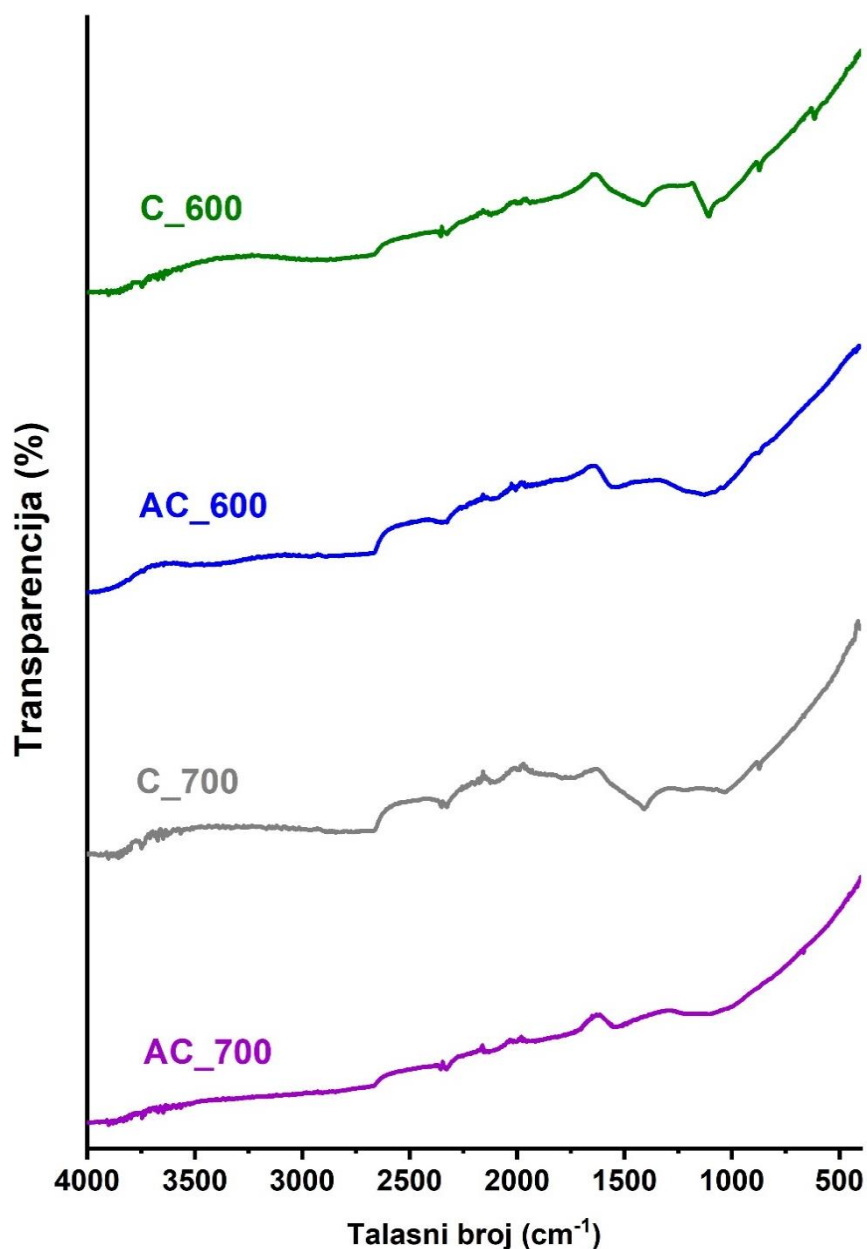
Slika 25. – FTIR spektar biomase i prekursora karbonizovanog na 300 °C

Na slici je uočljivo prisustvo traka karakterističnih za celulozu (900-1300 cm⁻¹), hemicelulozu i lignin (1200-1750 cm⁻¹), odnosno da je FTIR-ATR spektar mljevenih grančica vinove loze tipičan za lignocelulozne materijale. Široka traka na ~3320 cm⁻¹ se može pripisati O-H ištežućoj vibraciji hidroksilnih grupa u fenolnim strukturama lignina i glukopiranoznim strukturama celuloze [87], dok se oštra traka na 2925 cm⁻¹ pripisuje vibraciji C–H veze u CH₂ i CH₃ grupama vezanih za aromatične

prstenove prisutne u strukturi celuloze, hemiceluloze i lignina [88]. Traka na 1735 cm^{-1} se može pripisati C=O istežućim vibracijama karboksilne i acetilne grupe hemiceluloze [89]. Trake na 1512 i 1605 cm^{-1} se obično pripisuju vibracijama aromatičnog skeleta u molekulima celuloze i lignina [90]. C–H deformacione i CH_2 savijajuće vibracije iz celuloze i hemiceluloze prisutne su na 1422 odnosno 1372 cm^{-1} [91]. Traka na 1322 cm^{-1} može se pripisati O–H deformacionim vibracijama u alkoholima ili C=O istežućim vibracijama u karboksilatnim grupama. Oštra traka na 1232 cm^{-1} sugerira na prisustvo nekoliko grupa: $\text{CH}_3\text{--CO--O}$ u esterima, C–O–C u etrima, kao i u fenolnim grupama [92]. Najizraženija traka pozicionirana na 1027 cm^{-1} može se pripisati istežućim C–O vibracijama u strukturi celuloze [93].

FTIR-ATR spektar biouglja se značajno razlikuje u odnosu na spektar prekursora. Potpuno odsustvo trake na $\sim 3320\text{ cm}^{-1}$ najvjerojatnije je uzrokovano dehidracijom prekursora tokom procesa karbonizacije [94]. Najvažnije razlike u spektru prekursora uočavaju se u spektralnom opsegu od 1800 do 700 cm^{-1} . Izostanak traka na 1735 , 1605 i 1512 cm^{-1} , prisustvo oštre trake na 1577 cm^{-1} koja odražava restrukturalizaciju skeletnih C=C vibracija, kao i odsustvo trake na 1027 cm^{-1} ukazuju na promjene strukture ligninskih i celuloznih dijelova, što rezultuje promjenama u FTIR-ATR spektru. Ipak, prisustvo traka na 1425 , 1375 i 1314 cm^{-1} koje se mogu pripisati deformacionim vibracijama C–H, savijajućim vibracijama CH_2 i ljuľajućim vibracijama CH_2 ukazuju na djelimičnu razgradnju lignina i celuloze na temperaturama do $300\text{ }^\circ\text{C}$, na kojima je i vršena sinteza biouglja. Nadalje, odsustvo trake na 1735 cm^{-1} koja je povezana sa hemicelulozom upućuje na razgradnju dijelova hemiceluloze na temperaturi od $300\text{ }^\circ\text{C}$. Na 1314 cm^{-1} prisutna je nova oštra traka koja se vezuje za celulozu i ukazuje na povećanu kristaliničnost uzorka, zbog činjenice da je celuloza kristalichnija od hemiceluloze. Izražena široka traka sa vrhom pozicioniranim na 1192 cm^{-1} ukazuje na povećano prisustvo etarskih struktura u biouglju. U spektru biouglja evidentno je prisustvo novih traka u oblasti od 900 do 600 cm^{-1} koje se mogu pripisati C–H vibracijama u supstituisanim aromatičnim prstenovima nastalim tokom razgradnje prekursora.

Na slici 26 su prikazani FTIR spektri uzoraka, neaktiviranih i aktiviranih sa cink-hloridom na temperaturama $600\text{ }^\circ\text{C}$ i $700\text{ }^\circ\text{C}$.

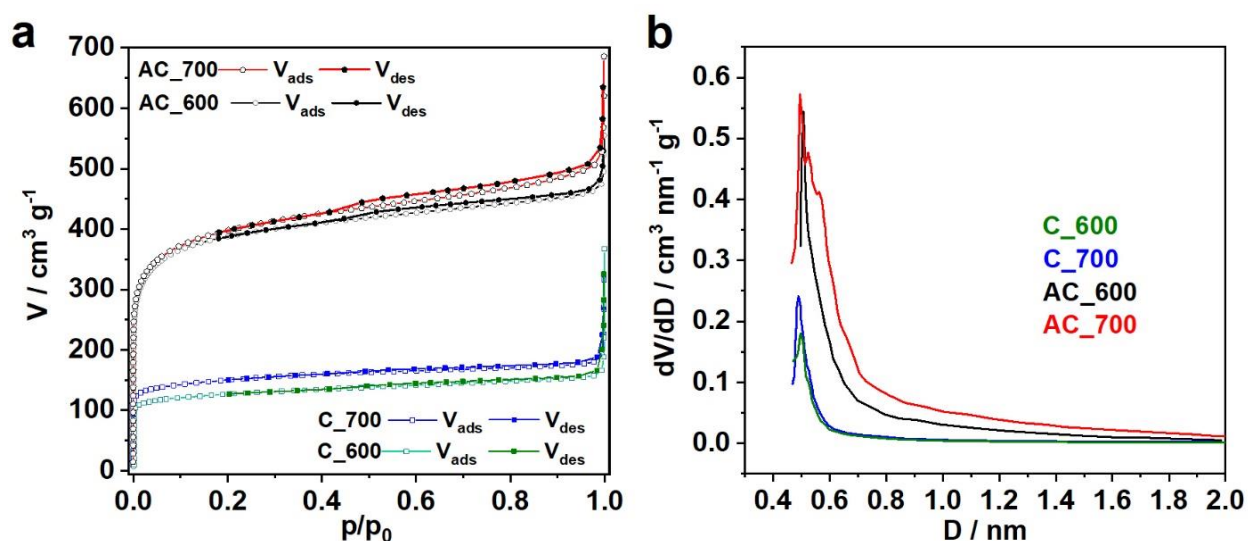


Slika 26. – FTIR spektar biomase i uzoraka C_600, AC_600, C_700 i AC_700

Na slici je uočljivo da karbonizacija biouglja, sa ili bez aktivacije sa cink-hloridom na temperaturama 600 °C i 700 °C rezultuje nastankom proizvoda sa relativno lošom funkcionalnošću površine. Naime, daljom karbonizacijom biouglja na 600 °C i 700 °C dolazi do potpune razgradnje svih lignoceluloznih derivata, što se na spektru odražava odsustvom odgovarajućih traka. Trake povezane s aromatičnim C=C (~1543 cm⁻¹) i C-O (~1130 cm⁻¹) istežućim vibracijama mogu se uočiti za sve aktivirane i neaktivirane uzorke [95]. Odsustvo izraženih traka u FTIR spektru aktiviranih uzoraka u odnosu na spektre biomase i biouglja ukazuje da je na temperaturama od 600 °C i 700 °C biouglj gotovo potpuno karbonizovan.

3.2. SPECIFIČNA POVRŠINA I POROZNOST SINTETISANIH MATERIJALA

U procesu hemijske aktivacije, temperatura i količina aktivatora u odnosu na količinu prekursora (impregnacioni odnos) su važni parametri koji određuju specifičnu površinu i poroznost aktivnog ugljenika. Nadalje, teksturalna svojstva sintetisanih ugljениčnih materijala značajno utiču na njihove elektrohemijske performanse i mogućnost primjene kao elektrodnih materijala u superkondenzatorima. Teksturalne karakteristike neaktiviranih ugljениčnih materijala i ugljениčnih materijala aktiviranih sa cink-hloridom, karbonizovanih na 600 i 700 °C određene iz adsorpciono-desorpcionih izoterme N₂ (slika 27) prikazane su u tabeli 2.



Slika 27. - N₂ adsorpciono/desorpcione izoterme uzoraka "puni simboli" označavaju desorpciju dok "prazni simboli" označavaju adsorpciju (a) i raspodjela veličine pora (b).

Neaktivirani uzorci pokazuju standardnu izotermu tipa I prema IUPAC klasifikaciji [96], koja je karakteristična za mikroporozne materijale (slika 27). Snažna adsorpcija N₂ pri relativno niskom relativnom pritisku (p/p^0 ispod 0,1) ukazuje na prisustvo mikropora. Takođe, izražen strmi nagib izoterme pri visokim p/p^0 vrijednostima (iznad 0,9) je posljedica kondenzacije N₂ na spoljašnjoj površini agregata materijala. Sa porastom temperature karbonizacije sa 600 °C na 700 °C dolazi do povećanja zapremine mikropora za približno 15%, što uzrokuje porast specifične površine od 493 do 577 m² g⁻¹ (tabela 2.).

Adsorpcione izoterme uzoraka dobijenih aktivacijom pomoću ZnCl₂ ukazuju na uticaj aktivatora na njihova teksturna svojstva. Izoterme ovih materijala pripadaju tipu IV modifikovane blagim, konstantnim povećanjem zapremine adsorbovanog N₂ u cijeloj oblasti relativnog pritiska [96].

Prisustvo histerezisne petlje u oblasti p/p^0 0,4-0,9 između adsorpcije i desorpcije kao rezultat kapilarne kondenzacije ukazuju na postojanje mezopora [97].

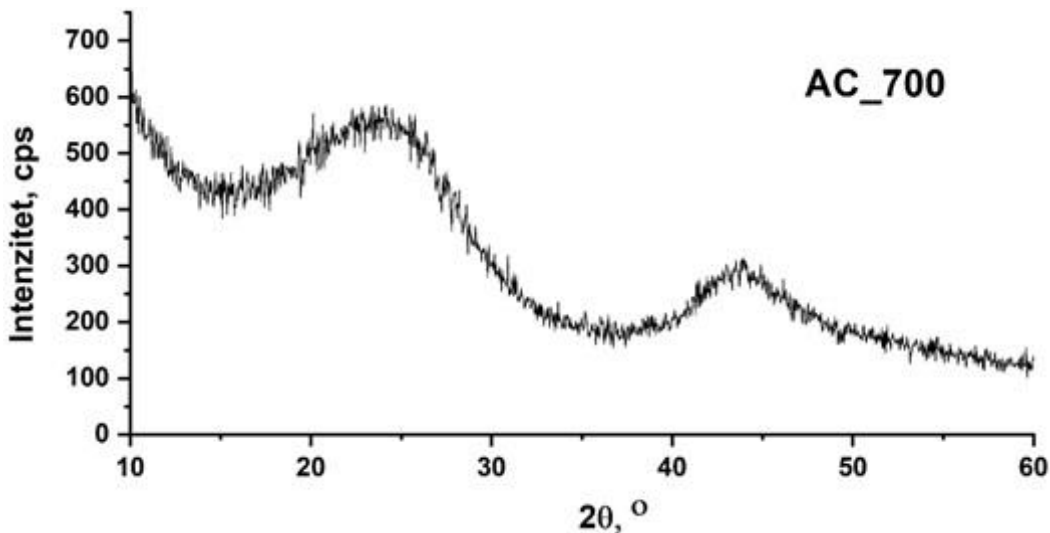
Podaci prikazani u tabeli 2. ukazuju da $ZnCl_2$ utiče na povećanje zapremine mikro i mezopora, a samim tim i na porast specifične površine aktiviranih ugljenika dobijenih na objema temperaturama karbonizacije. Tako, na primjer, aktivacija na $600\text{ }^\circ\text{C}$ dovodi do porasta zapremine mikropora od $0,196$ do $0,589\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$, dok zapremina mezopora raste od $0,071$ do $0,197\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$. Poznato je da $ZnCl_2$ djeluje katalitički na procese dehidroksilacije i dehidratacije prilikom zagrijavanja, pri čemu se vodonik i kiseonik iz prekursora oslobađaju u obliku pare, što rezultuje poroznom strukturom proizvoda [98]. Takođe ispiranje $ZnCl_2$ pomoću kiseline doprinosi nastanku poroznog ugljeničnog materijala visoke specifične površine [55]. Pozitivan uticaj $ZnCl_2$ ogleda se i u proširenju profila raspodjele mikropora. Naime, dok neaktivirane uzorke karakteriše veoma uska distribucija veličine mikropora ($\sim 0,5\text{ nm}$), aktivacija uzrokuje proširenje profila distribucije veličine pora oko $0,5 - 0,7\text{ nm}$ (slika 27). Iz tabele 2. je uočljivo da je specifična površina aktiviranog uzorka dobijenog na $600\text{ }^\circ\text{C}$ oko 2,6 puta, a na $700\text{ }^\circ\text{C}$ oko 3 puta veća u odnosu na neaktivirane uzorke. Za uzorke AC_600 i AC_700 dobijene su vrlo visoke vrijednosti specifične površine koje iznose ~ 1470 i $\sim 1494\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. Visoke vrijednosti specifične površine potvrđene su i t-plot metodom (tabela 2.). Razvijena specifična površina utiče na povećanje granične površine elektroda/elektrolit na kojoj dolazi do nakupljanja jona što rezultuje poboljšanjem kapacitivnih performansi materijala. Poređenjem teksturalnih karakteristika aktiviranih uzoraka na 600 i $700\text{ }^\circ\text{C}$ može se konstatovati porast specifične površine od 2%, zapremine mikropora od oko 4% i mezopora od oko 23%. Ove činjenice upućuju na zaključak da promjene poroznosti diktiraju promjenu specifične površine ugljeničnih materijala.

Tabela 2. – Teksturalni parametri aktivnih ugljenika dobijenih karbonizacijom otpada vinove loze

Teksturalni parametri		C_600	AC_600	C_700	AC_700
Zapremina pora na $p/p_0 = 0,98$, $\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$ (G)		0,248	0,721	0,283	0,784
B.E.T.	C	2859	470	3034	470
	S, $\text{m}^2\text{ g}^{-1}$	493	1470	577	1494
V_{meso}, $\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$ (DH)		0,071	0,197	0,071	0,254
Mikropore (HK)	D _{max} , nm	0,50	0,50	0,49	0,50
	V _{micro} , $\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$	0,196	0,589	0,231	0,608
V_{micro}, $\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$ (DR)		0,188	0,543	0,221	0,548
t-Plot	Ukupna specifična površina, $\text{m}^2\text{ g}^{-1}$	389	1420	465	1442
	Zapremina mikropora, $\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$	0,226	0,672	0,261	0,700
	Površina mezopora, $\text{m}^2\text{ g}^{-1}$	7,7	17,7	7,7	32,4

3.3. RENDGENSKA DIFRAKTOMETRIJA NA PRAHU

Difraktogram aktivnog ugljenika AC_700, prikazan je na slici 28. Jasno uočljivi široki difrakcioni pikovi sa središtem na 23° i 44° vrijednosti 2θ ukazuju na amorfnu strukturu sintetisanog materijala [99, 100]. Odsustvo drugih difrakcionih pikova potvrđuje visok stepen čistoće sintetisanog aktivnog ugljenika.



Slika 28. – Difraktogram uzorka AC_700

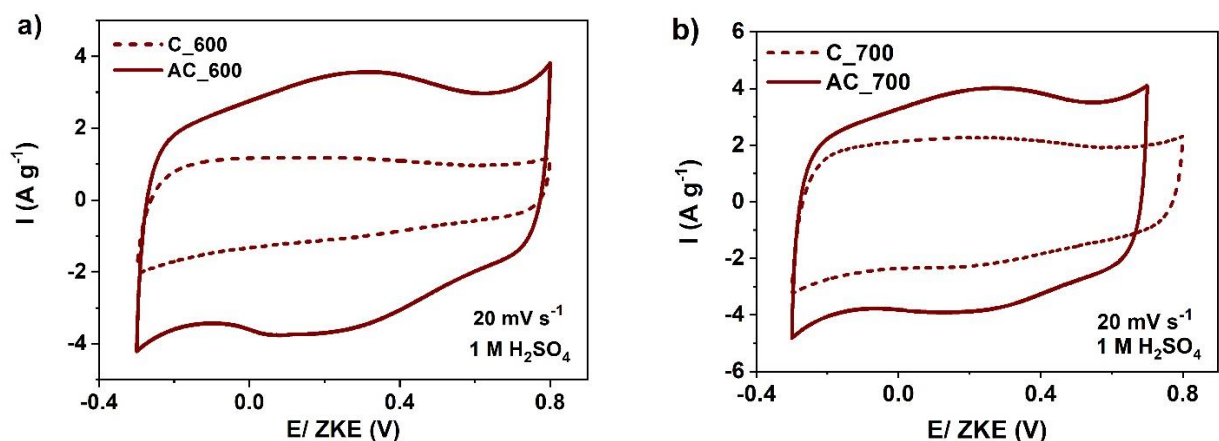
3.4. ELEKTROHEMIJSKO PONAŠANJE UGLJENIČNIH MATERIJALA U RASTVORU H₂SO₄ - CIKLIČNA VOLTAMETRIJA

Elektrohemijsko ponašanje ugljeničnih materijala – neaktiviranih (C_600 i C_700) i aktiviranih sa cink-hloridom (AC_600 i AC_700), ispitano je u 1M vodenom rastvoru H₂SO₄, korišćenjem ciklične voltametrije.

Ciklični voltamogrami uzoraka snimljeni pri brzini polarizacije 20 mV s⁻¹ u oblasti potencijala -0,3 do +0,8 V prema ZKE, u vodenom rastvoru 1M H₂SO₄, prikazani su na slici 29. Materijali C_600 i C_700 su pokazali elektrohemijsku aktivnost, međutim, postignute struje i vrijednosti kapaciteta nijesu bili značajni. Manje struje direktno karbonizovanih uzorka ukazuju na lošije performanse u pogledu kapacitivnosti materijala, što se može pripisati slabijim teksturnim karakteristikama (specifična površina i poroznost). Zbog toga su sintetisani materijali AC_600 i AC_700 aktivacijom ZnCl₂, takođe na temperaturama 600 °C i 700 °C. Na uporednim voltamogramima jasno se uočava da su površine voltamograma elektroda AC_600 i AC_700 veće u odnosu na elektrode C_600 i C_700,

što ukazuje na veći kapacitet skladištenja jona elektrolita. Ovakvo ponašanje je u skladu sa porastom specifične površine i poroznosti aktivnog ugljenika kao rezultat aktivacije pomoću ZnCl_2 . Naime, na $600\text{ }^\circ\text{C}$ hemijska aktivacija dovodi do povećanja specifične površine od $493\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ do $1470\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, kao i poroznosti (zapremina mikropora i mezopora raste od $0,196$ do $0,589\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$, odnosno od $0,071$ do $0,197\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$). Na $700\text{ }^\circ\text{C}$ vrijednosti specifične površine, zapremine mikro i mezopora iznose $577\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, $0,231\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ i $0,071\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$, respektivno, dok u slučaju aktivacije pomoću ZnCl_2 iznose $1494\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, $0,608\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ i $0,254\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$.

Poznato je da ZnCl_2 tokom karbonizacije ima efekat katalitičke dehidroksilacije i dehidratacije, zbog čega se vodonik i kiseonik iz prekursora oslobađaju u obliku pare, što rezultuje poroznom strukturom proizvoda [98]. Suat Uçar i saradnici su pokazali da rastopljeni ZnCl_2 na visokoj temperaturi ulazi u strukturu biomase i djeluje kao “okvir” na koji se talože ugljenični polimeri nakon karbonizacije. Kada je ZnCl_2 ispran kiselinom, proizveden je porozni ugljenik s velikom specifičnom površinom [55]. Ove činjenice opravdavaju uočena zapazanja o pozitivnom efektu ZnCl_2 na teksturalne karakteristike aktivnog ugljenika, a samim tim i na veću mogućnost skladištenja naelektrisanja u odnosu na aktivni ugljenik dobijen karbonizacijom, bez procesa hemijske aktivacije.

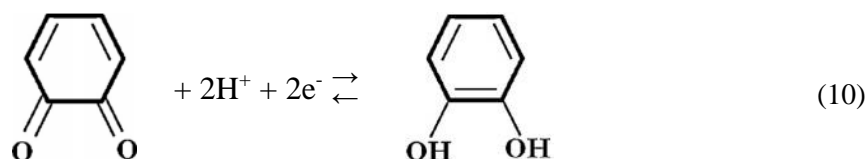
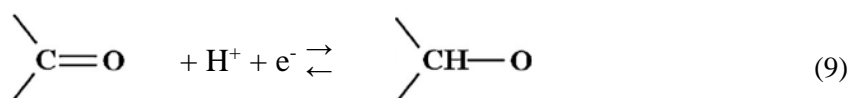


Slika 29. – Uporedni ciklični voltamogrami uzoraka C_{600} , AC_{600} , C_{700} i AC_{700} u vodenom rastvoru $1\text{ M H}_2\text{SO}_4$

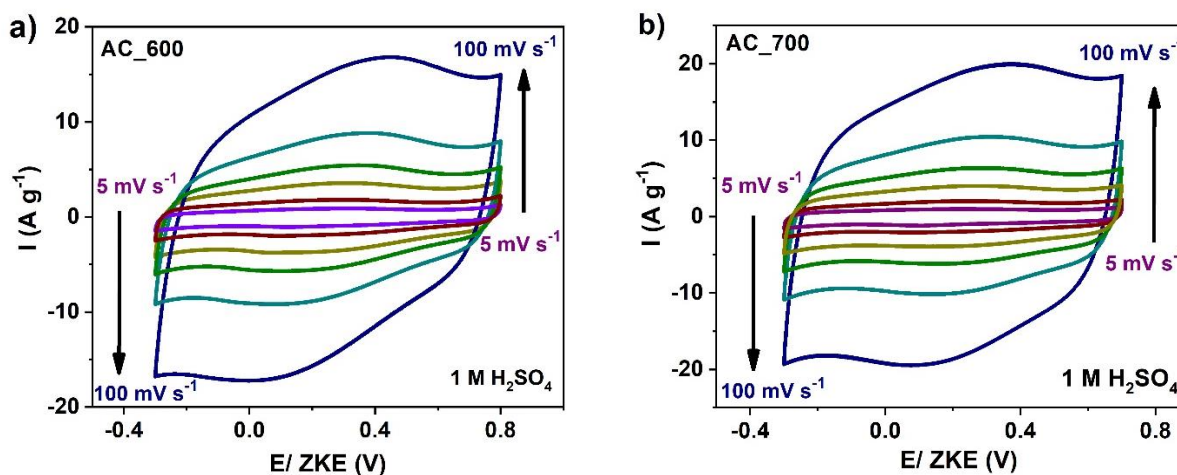
Voltamogrami prikazani na slici 29 imaju kvazi-pravougaoni oblik. Redoks pikovi na voltametrijskim krivim se pripisuju pseudofaradejskim reakcijama u kojima učestvuju funkcionalne grupe prisutne na na površini aktivnog ugljenika. U rastvoru H_2SO_4 , katodni i anodni pikovi pozicionirani na oko $0,1$ i $0,5\text{ V}$ u odnosu na ZKE, respektivno mogu se pripisati reverzibilnim redoks procesima kiseoničnih funkcionalnih grupa identifikovanih FTIR analizom.

Kiseonične funkcionalne grupe se mogu podijeliti na kisele i bazne. U kisele funkcionalne grupe se ubrajaju karboksilne, laktonske, fenolne, dok su keto, hinonske i karbonilne grupe predstavnici baznih kiseoničnih grupa [101, 102]. Poznato je da kisele funkcionalne grupe reaguju s hidroksilnim jonima u alkalnim vodenim rastvorima, a bazne funkcionalne grupe reaguju s hidroksilnim jonima u kiselim vodenim rastvorima [103].

Dakle, uočeni pikovi na voltamogramima u rastvoru H_2SO_4 mogu se pripisati redoks reakcijama karbonilnih i hinonskih grupa [104], koje su prikazane jednačinama 9. i 10.:



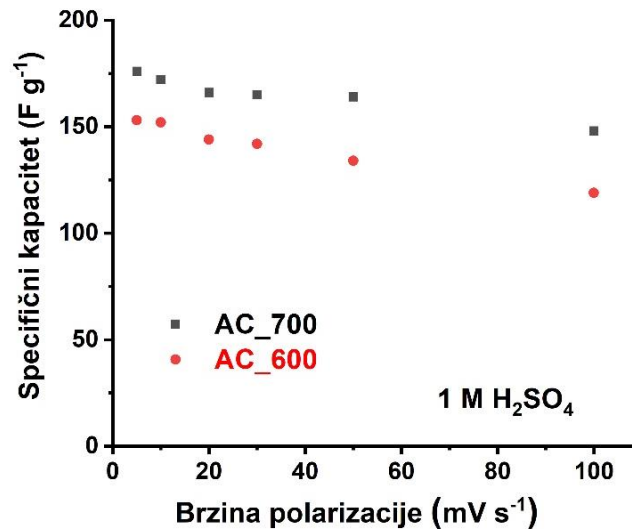
Na slici 30 prikazano je ponašanje materijala AC_600 i AC_700 na različitim brzinama polarizacije u vodenom rastvoru 1M H_2SO_4 koje je takođe ispitano metodom ciklične voltametrije. Sa porastom brzine polarizacije od 5 do 100 mV s^{-1} , voltamogrami zadržavaju svoje oblike, što ukazuje na dobro kapacitivno ponašanje i brzu difuziju jona elektrolita [65, 105].



Slika 30. – Ciklični voltamogrami uzorka AC_600 i AC_700 pri različitim brzinama polarizacije u vodenom rastvoru 1M H_2SO_4

Zavisnost specifičnog kapaciteta od brzine polarizacije prikazana je na slici 31. Uočljivo je opadanje vrijednosti kapaciteta sa porastom brzine polarizacije. Pri malim brzinama polarizacije joni

elektrolita mogu difundovati u pore aktivnog ugljenika, što rezultuje većim vrijednostima specifičnog kapaciteta usljed dobre interakcije jona i poroznog ugljenika. Kako se brzina polarizacije povećava, specifični kapacitet se smanjuje, što se objašnjava ograničenim vremenom u toku kojeg joni elektrolita mogu stići duboko u pore elektrode, odnosno proces transporta jona postaje ograničen difuzijom [106].

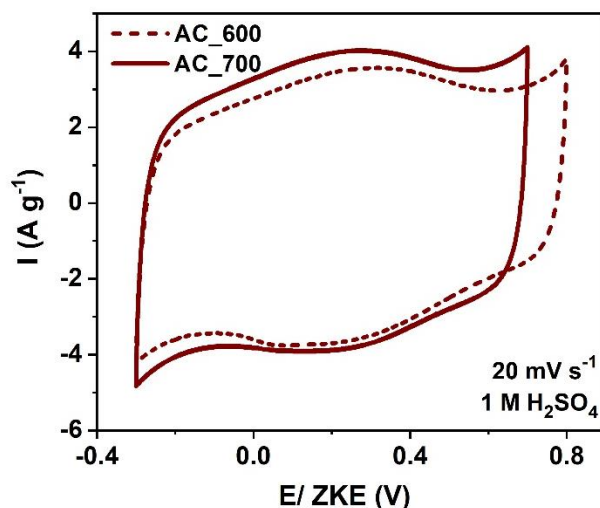


Slika 31. – Zavisnost specifičnog kapaciteta AC_600 i AC_700 od brzine polarizacije u vodenom rastvoru 1M H₂SO₄

3.4.1. Uticaj temperature karbonizacije na kapacitivnost aktivnog ugljenika

Uticaj temperature karbonizacije na elektrohemijsko ponašanje aktivnog ugljenika u 1M rastvoru H₂SO₄ pri brzini polarizacije 20 mV s⁻¹ prikazan je na slici 32. Vrijednosti specifičnih kapaciteta AC_600 i AC_700 iznose 158,8 i 166,2 F g⁻¹, respektivno. Viša temperatura karbonizacije (700 °C u odnosu na 600 °C) aktivnog ugljenika rezultuje njegovom većom sposobnošću skladištenja naelektrisanja zbog razvijenije poroznosti. Temperatura karbonizacije je vrlo važan parametar koji utiče na karakteristike aktivnog ugljenika. Grančice vinove loze, kao tipičan lignocelulozni material, sastoje se od hemiceluloze, celuloze i lignina. Da bi se iz ovakvog materijala dobio aktivni ugljenik, navedeni polimeri se moraju razgraditi djelovanjem temperature. Poznato je da se razgradnja hemiceluloze i celuloze odvija u intervalu temperature od 180-240, odnosno 230-310 [107], dok se razgradnja lignina odvija u širokom temperaturnom intervalu od 150-750 °C, štaviše, njegova razgradnja je spor proces [108]. Tokom karbonizacije oslobađaju se isparljive materije iz uzoraka, uz intenziviranje procesa sa sa porastom temperature karbonizacije, kao i dejstva aktivatora ZnCl₂. Proces uklanjanja isparljivih materija razvija poroznu strukturu što rezultuje porastom specifične

površine. Naime, porast temperature karbonizacije od 600 do 700 °C uzrokuje porast zapremine mezopora od 0,197 do 0,254 cm³ g⁻¹, što poboljšava transport jona elektrolita. Veći kapacitet skladištenja naelektrisanja kod materijala AC_700 u odnosu na AC_600 može se objasniti i razlikom u vrijednosti specifične površine. Zahvaljujući većoj specifičnoj površini materijala AC_700 (1494 m² g⁻¹) u odnosu na AC_600 (1470 m² g⁻¹) dostupna je veća površina materijala za adsorpciju jona elektrolita.



Slika 32. – Uporedni ciklični voltamogrami za AC_600 i AC_700 u vodenom rastvoru 1M H₂SO₄

Veće vrijednosti specifičnog kapaciteta AC_700 u odnosu na AC_600 su evidentne u cijelom opsegu ispitivanih brzina polarizacije (tabela 3.)

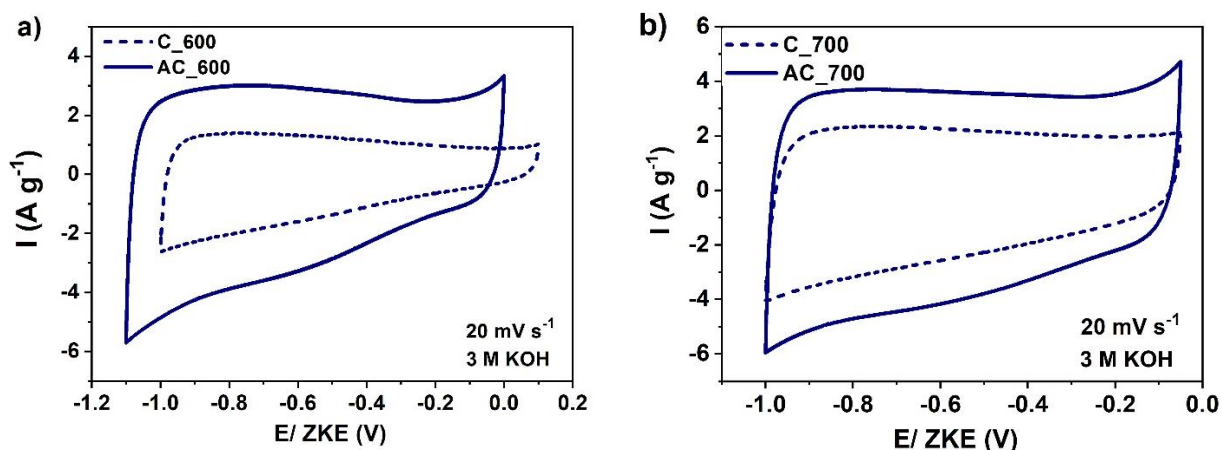
Tabela 3. – Zavisnost srednjeg kapaciteta od brzine polarizacije u vodenim rastvorima 1M H₂SO₄

Brzina polarizacije (mV s ⁻¹)	Srednji kapacitet (F g ⁻¹)	
	AC_600	AC_700
5	168,7	175,9
10	166,97	172,4
20	158,8	166,2
30	156,5	171,8
50	147,8	164,1
100	130,9	148,5

3.5. ELEKTROHEMIJSKO PONAŠANJE UGLJENIČNIH MATERIJALA U RASTVORU KOH - CIKLIČNA VOLTAMETRIJA

Elektrohemijsko ponašanje ugljeničnih materijala u 3M vodenom rastvoru KOH ispitano je metodom ciklične voltametrije. Ispitivani su neaktivirani (C_600 i C_700) i uzorci aktivirani sa cink-hloridom (AC_600 i AC_700).

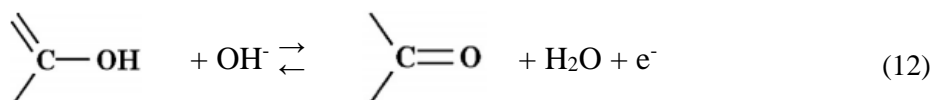
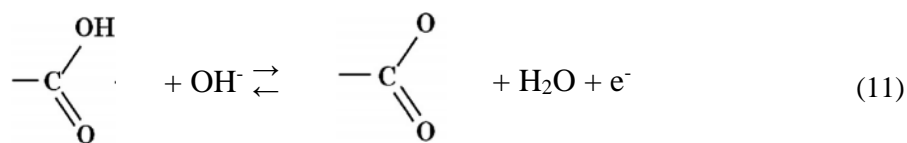
Na slici 33 su prikazani ciklični voltamogrami snimljeni u oblasti potencijala -1,1 do +0,0 V prema ZKE pri brzini polarizacije 20 mV s^{-1} , u vodenim rastvoru 3M KOH.



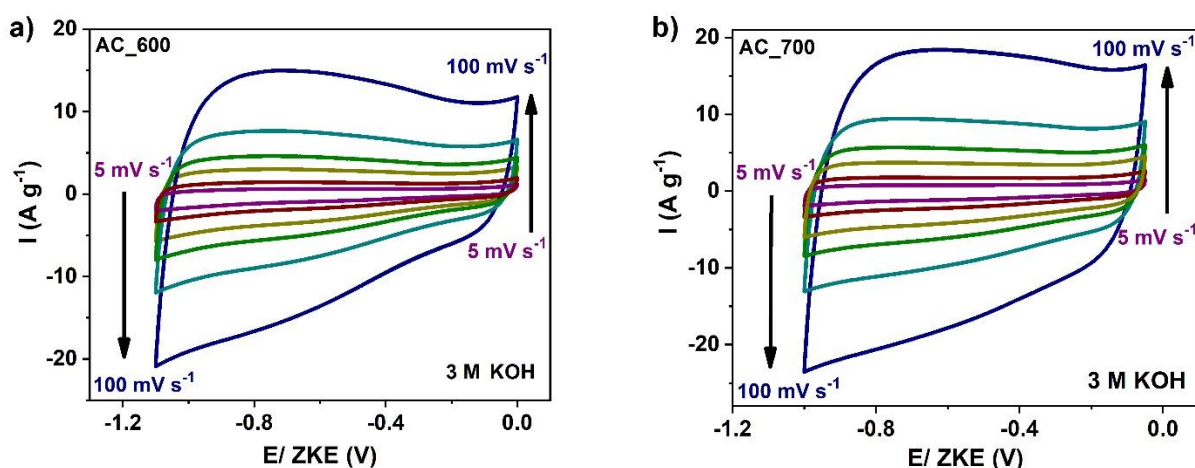
Slika 33. – Uporedni ciklični voltamogrami uzoraka C_600, AC_600, C_700 i AC_700 u vodenom rastvoru 3M KOH

Sa slike se može zaključiti da svi materijali, kao i u rastvoru H_2SO_4 pokazuju elektrohemijisku aktivnost. Međutim, uočljivo veća površina voltamograma materijala AC_600 i AC_700 ukazuje na veću količinu skladištenog naelektrisanja, odnosno veću vrijednost specifičnog kapaciteta. Navedeno ponašanje materijala se, kao i u kiselom elektrolitu, može objasniti nižom specifičnom površinom i manjom poroznošću materijala C_600.

Blago asimetričan oblik voltamograma ukazuje da kapacitivno ponašanje materijala. Reverzibilnost adsorpciono/desorpcionih procesa jona elektrolita na površini elektrode u rastvoru KOH nije idealna, što je posljedica izdvajanja vodonika u baznim rastvorima. Uočeni katodni/anodni pikovi na potencijalima -0,6 i -0,8 V u odnosu na ZKE, potiču od pseudofaradejskog doprinosa kiseoničnih funkcionalnih grupa identifikovanih FTIR analizom i karakteristični su za oba uzorka. S obzirom da u alkalnim rastvorima reaguju kisele funkcionalne grupe, pikovi uočeni na voltamogramima se mogu pripisati redoks reakcijama karboksilnih i fenolnih grupa, prikazanih jednačinama 11. i 12. [109]:

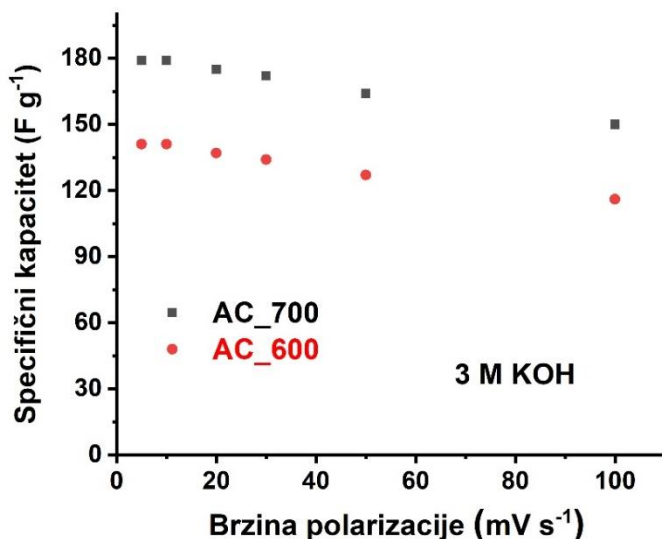


Kvazipravougaoni oblik voltamograma se zadržava sa porastom brzine polarizacije do 100 mV s^{-1} (slika 34), što ukazuje na izraženo kapacitivno ponašanje i stabilnu poroznu strukturu sintetisanog materijala [110, 111].



Slika 34. – Ciklični voltamogrami uzorka AC_600 i AC_700 pri različitim brzinama polarizacije u vodenom rastvoru 3M KOH

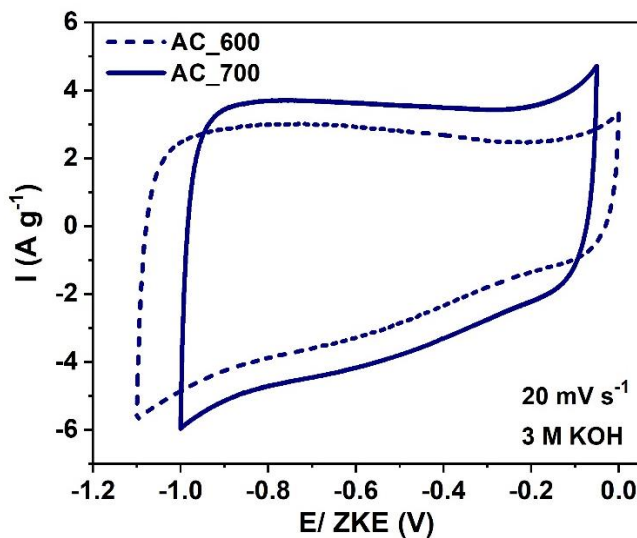
Promjena specifičnog kapaciteta sa promjenom brzine polarizacije prikazana na slici 35 je karakteristika uređaja za skladištenja energije. Naime, pri manjoj brzini polarizacije joni elektrolita mogu nesmetano difundovati u dostupne pore ugljeničnog materijala i interakcijom sa elektrodom omogućiti visoke vrijednosti specifičnog kapaciteta. Pri visokim brzinama polarizacije, loša dostupnost poroznog materijala jonima elektrolita uzrokuje smanjenje specifičnog kapaciteta [112].



Slika 35. – Zavisnost specifičnog kapaciteta AC_600 i AC_700 od brzine polarizacije u vodenom rastvoru 1M KOH

3.5.1. Uticaj temperature karbonizacije na kapacitivnost aktivnog ugljenika

Na slici 36 su prikazani ciklični voltamogrami ugljениčnih materijala dobijenih karbonizacijom i aktivacijom prekursora na 600 i 700 °C u rastvoru KOH, pri brzini polarizacije 5 mV s⁻¹. Uočljivo viša površina voltamograma u slučaju materijala AC_700, koja ukazuje na veću količinu skladištenog naelektrisanja, se kao i u slučaju kiselih rastvora može objasniti porastom poroznosti i specifične površine materijala porastom temperature karbonizacije. Uočeni trend se zadržava u cijelom opsegu ispitivanih brzina polarizacije, od 5-100 mV s⁻¹ (tabela 4.).



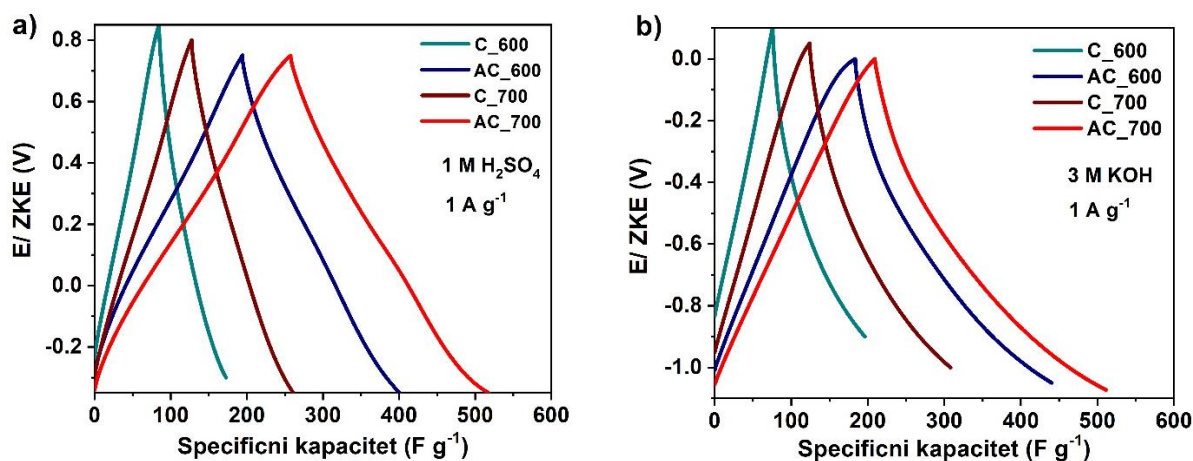
Slika 36. – Uporedni ciklični voltamogrami za AC_600 i AC_700 u vodenom rastvoru 3M KOH

Tabela 4. – Zavisnost srednjeg kapaciteta od brzine polarizacije u vodenim rastvorima 3M KOH

Brzina polarizacije (mV s^{-1})	Srednji kapacitet (F g^{-1})	
	AC_600	AC_700
5	141,3	177,6
10	140,9	179,5
20	137,1	175,5
30	133,6	171,8
50	127,3	164,0
100	116,3	149,4

3.6. ELEKTROHEMIJSKO PONAŠANJE UGLJENIČNIH MATERIJALA - HRONOPOTENCIOMETRIJA

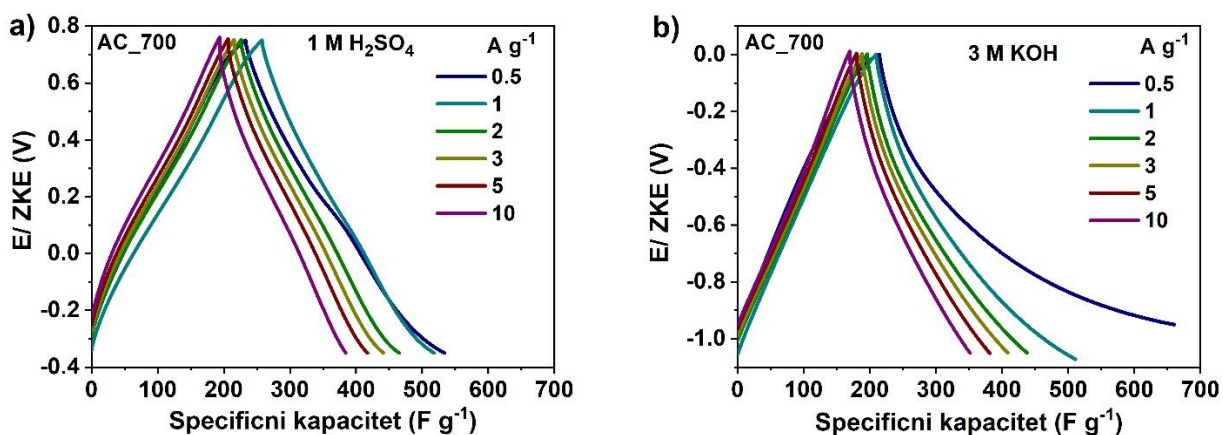
Na slici 37 su prikazane hronopotenciometrijske krive za uzorke C_600, AC_600, C_700 i AC_700, u 1M H_2SO_4 u oblasti potencijala od 0 V do 0,85 V prema ZKE (a) i u 3M KOH u oblasti potencijala – 1,05 V do 0,1 V (b) pri gustini struje 1 A g^{-1} .



Slika 37. – Hronopotenciometrijske krive aktivnih ugljenika pri gustini struje 1 A g^{-1} u vodenom rastvoru: a) 1M H_2SO_4 i b) 3M KOH

Najduže vrijeme punjenja i praznjenja evidentno za uzorak AC_700 ukazuje na njegove najbolje elektrohemijske performanse, što je u skladu sa rezultatima ciklične voltametrije. Krive punjenja i praznjenja imaju oblik jednakokrakog trougla uz evidentnu blagu distorziju, koja potvrđuje već iznijetu konstataciju da se ukupan specifični kapacitet sintetisanih aktivnih ugljenika sastoji od kapaciteta punjenja dvojnog sloja i pseudofaradejskog doprinosa kiseoničnih funkcionalnih grupa. Nadalje, hronopotenciometrijske krive u rastvoru KOH pokazuju blago odstupanje od prave linije na negativnom potencijalu, zbog izdavanja vodika u alkalnim rastvorima.

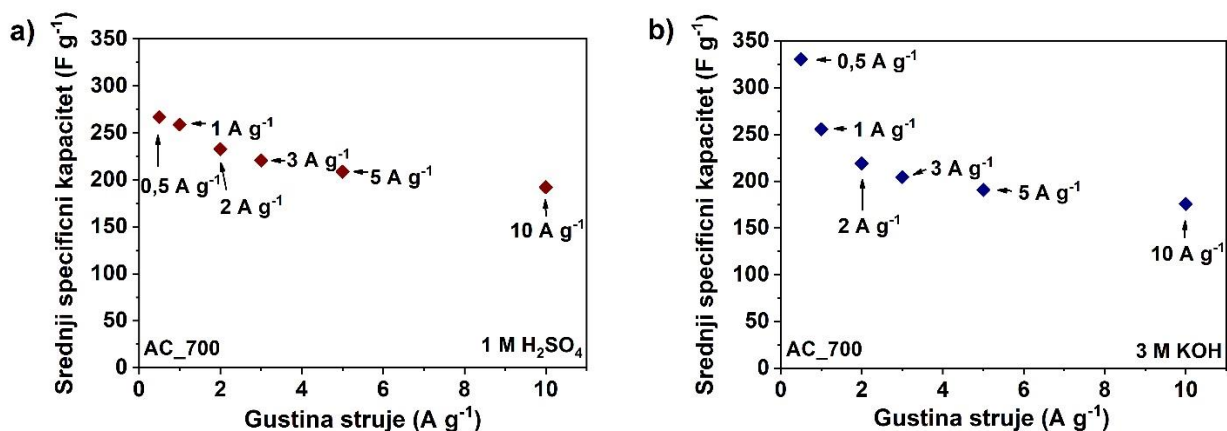
Kako je uzorak AC_700 pokazao najbolje performanse, na slici 38 je prikazano njegovo ponašanje pri različitim brzinama punjenja i pražnjenja u: a) 1M H₂SO₄ i b) 3M KOH.



Slika 38. – Hronopotenciometrijske krive uzorka AC_700 pri različitim gustinama struje u vodenom rastvoru: a) 1M H₂SO₄ i b) 3M KOH

Na slici je uočljivo da sa povećanjem gustine struje od 0,5 do 10 A g⁻¹, krive punjenja i pražnjenja zadržavaju oblik, što ukazuje na dobru kulonsku efikasnost i kapacitivno ponašanje. Odstupanje krive pražnjenja od prave linije u rastvoru KOH je najizraženije pri gustini struje 0,5 A g⁻¹, kada je izdvajanje vodonika najintezivnije.

Na slici 39 prikazani su srednji kapaciteti pri različitim brzinama punjenja i pražnjenja u: a) 1M H₂SO₄ i b) 3M KOH. Vrijednosti srednjeg kapaciteta pri različitim gustinama struje u oba elektrolita su prikazane u tabeli 5. Podaci iz tabele 5. ukazuju da sa porastom gustine struje, specifični kapaciteti opadaju, zbog nedovoljnog vremena za difuziju jona elektrolita u sve pore aktivnog ugljenika pri visokim gustinama struje [113, 114].



Slika 39. – Vrijednosti specifičnog kapaciteta pri različitim gustinama struje u vodenom rastvoru: a) 1M H₂SO₄ i b) 3M

KOH

Tabela 5. – Vrijednosti srednjeg kapaciteta pri različitim gustinama struje u vodenim rastvorima 1M H₂SO₄ i 3M KOH

Gustina struje (A g ⁻¹)	Srednji kapacitet (F g ⁻¹)	
	1M H ₂ SO ₄	3M KOH
0,5	266,8	330,3
1	258,9	255,6
2	232,6	218,9
3	220,8	204,4
5	208,6	190,7
10	192,3	175,7

Rezultati prikazani u tabeli 6. ukazuju na visoke vrijednosti specifičnog kapaciteta ugljenika AC_700 koje iznose 258 F g⁻¹, odnosno 255 F g⁻¹ u rastvorima H₂SO₄ i KOH, pri gustini struje 1 A g⁻¹. Veća vrijednost specifičnog kapaciteta u rastvoru KOH pri gustini struje 0,5 A g⁻¹ je posljedica izdvajanja vodonika koje je intenzivnije pri manjim gustinama struje. Pri ostalim gustinama struje vrijednost specifičnog kapaciteta u kiselom rastvoru je veća od vrijednosti u alkalnom rastvoru.

Razlike u elektrohemijским performansama aktivnog ugljenika u ispitivanim elektrolitima se mogu pripisati razlikama u kristalografskom radijusu i radijusu solvatisanih jona elektrolita, kao i provodljivosti i pokretljivosti jona, čije su vrijednosti prikazane u tabeli 7.

Tabela 7. – Vrijednosti radijusa, molarnog konduktiviteta i jonske mobilnosti za jone H⁺, K⁺, OH⁻ i SO₄²⁻

Jon	Kristalni radijus (Å)	Radijus hidratizane sfere (Å)	Molarni konduktivitet (cm ² Ω ⁻¹ mol ⁻¹)	Jonska mobilnost (μ 10 ⁻⁵ cm ² s ⁻¹ v ⁻¹)
H ⁺	-	2,8	349,8	36,2
K ⁺	1,33	3,31	73,5	7,6
OH ⁻	-	3,00	198,0	20,6
SO ₄ ²⁻	-	3,79	79,8	8,3

Kao što je poznato, joni elektrolita u vodenim rastvorima podliježu hidrataciji, usljed čega u formiranju dvojnog električnog sloja učestvuju hidratizani joni elektrolita. Podaci iz Tabele 7. ukazuju da radijus hidratizanih jona raste u nizu od H⁺ do SO₄²⁻ jona. Međutim, bliske vrijednosti radijusa solvatisanih jona upućuju na zaključak da su odlučujući faktori koji utiču na elektrohemijske performanse aktivnog ugljenika u različitim elektrolitičkim rastvorima provodljivost i pokretljivost jona. Veća pokretljivost i molarna provodljivost H⁺ jona u odnosu na K⁺, OH⁻ i SO₄²⁻ jone uzrokuje veće vrijednosti specifičnog kapaciteta AC_700 u rastvoru H₂SO₄ u odnosu na KOH.

3.7 SPECIFIČNI KAPACITETI AKTIVNIH UGLJENIKA DOBIJENIH IZ OTPADNE BIOMASE IZ INDUSTRIJE VINA

Vrijednosti specifičnih kapaciteta aktivnih ugljenika dobijenih iz različitih vrsta otpadne biomase iz industrije vina korišćenjem različitih aktivatora i načina aktivacije prikazani su u tabeli 8. Iako je upoređivanje specifičnih kapaciteta različitih materijala, s obzirom na različite eksperimentalne uslove, kao što su površina elektrode i gustina struje dosta otežano, ipak se, mogu izvući određeni zaključci.

Podaci u tabeli 8. ukazuju da AC_700 ima razvijeniju specifičnu površinu i veću vrijednost specifičnog kapaciteta od aktivnog ugljenika dobijenog karbonizacijom otpadne biomase iz industrije vina uz naknadnu aktivaciju pomoću $ZnCl_2$ [115]. Vrijednost specifičnog kapaciteta AC_700 je veća i od kapaciteta aktivnih ugljениčnih materijala dobijenih jednostavnom jednostepenom karbonizacijom i aktivacijom ugljenika dobijenog iz komine grožđa (uzorak bez dopiranja azotom) [76], i stabljike grožđa [77]. Međutim, ovi ugljениčni materijali, zbog aktivacije pomoću KOH imaju razvijeniju specifičnu površinu od AC_700. Takođe, aktivni ugljenik dobijen hidrotermalnom karbonizacijom stabljike grožđa i aktivacijom pomoću KOH ima vrlo razvijenu specifičnu površinu od $2662 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [77], ali i znatno nizi specifični kapacitet (95 F g^{-1}) od AC_700 (258 F g^{-1}) u KOH pri gustini struje od 1 A g^{-1} . Sa druge strane, aktivni ugljenik dobijen aktivacijom komine grožđa pomoću KOH ima vrijednost specifične površine $1356 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (blisku specifičnoj površini AC_700), dok vrijednost specifičnog kapaciteta iznosi 139 F g^{-1} , pri gustini struje od 2 A g^{-1} [116]. Navedene činjenice govore da razvijena specifična površina nije uvijek odlučujući faktor koji diktira visoku vrijednost specifičnog kapaciteta.

Čak i složenijim postupkom karbonizacije sjemenki grožđa koji obuhvata fleš pirolizu uz naknadnu aktivaciju različitim aktivatorima kao što su vazduh, ozon i HNO_3 [117], dobija se aktivni ugljenik manjeg specifičnog kapaciteta u odnosu na AC_700.

Sa druge strane karbonizacijom peteljki i kože [71, 75], uz istovremenu aktivaciju KOH, sintetisan je aktivni ugljenik visokog specifičnog kapaciteta, blizu 300 F g^{-1} u H_2SO_4 , ali pri vrlo niskim brzinama polarizacije kao što je 1 mA cm^{-2} (što otprilike odgovara vrijednostima gustine struje $0,06-0,12 \text{ A g}^{-1}$).

Postupkom karbonizacije komine grožđa koji obuhvata dopiranje azotom pomoću uree i aktivaciju pomoću KOH [76] postize se vrijednosti kapaciteta od 393 F g^{-1} pri gustini struje 1 A g^{-1}

koja je znatno veća od kapaciteta AC_700 (255 F g⁻¹), pri istoj gustini struje. Znatno veća specifična površina i pseudokapacitivni doprinos azotnih funkcionalnih grupa uzrokuju ovako visoke vrijednosti kapaciteta. Međutim, samo tretman sirove biomase ureom, bez naknadne aktivacije KOH, rezultuje nižom sposobnošću skladištenja naelektrisanja, odnosno vrijednošću kapaciteta od 104 F g⁻¹ pri 1 A g⁻¹ i pored visokog sadržaja azota na površini ugljenika [76].

Tabela 8. – Vrijednosti specifičnih kapaciteta aktivnih ugljeničnih materijala dobijenih od otpadnih materijala iz industrije vina

biomasa	aktivacija		S _{bet}	elektrolit	C _{sp, brzina}	ref
komina grožđa	KOH, 850 °C		1103	6M KOH	187, 0,5 A g ⁻¹	[115]
komina grožđa	KOH, 700 °C		1970	1M H ₂ SO ₄	205, 1 A g ⁻¹	[76]
	Urea, 550 °C		/	1M H ₂ SO ₄	205, 1 A g ⁻¹	
	KOH , urea,700 °C		2221,4	1M H ₂ SO ₄	393, 1 A g ⁻¹	
				6M KOH	320, 1 A g ⁻¹	
stabljika grožđa	hidrotermalna karbonizacija, KOH, 800 °C		2662	1M KOH	95, 1 A g ⁻¹	[77]
sjemenke grožđa	fleš piroliza, 800 °C	vazduh	594-1124	1M H ₂ SO ₄	90-130, 0,2 A g ⁻¹	[117]
		ozon	614-1121	6M KOH	80-110, 0,2 A g ⁻¹	
peteljka grožđa	KOH, 500 °C		1731	2M H ₂ SO ₄	262, 1 mA cm ⁻²	[71, 75]
kožica i peteljka grožđa			1737	2M H ₂ SO ₄	268, 1 mA cm ⁻²	
komina grožđa	KOH + urea , 800 °C		1356	2M NaOH	139, 2 A g ⁻¹	[116]

ZAKLJUČAK

U okviru ovog magistarskog rada izvršena je sinteza ugljeničnih materijala karbonizacijom lignocelulozne otpadne biomase nastale orezivanjem vinograda, kao i optimizacija uslova procesa u cilju dobijanja aktivnog ugljenika zadovoljavajućih performansi koje će omogućiti njegovu primjenu u superkondenzatorima. Na osnovu rezultata eksperimentalnih istraživanja mogu se izvući sljedeći zaključci:

1. Rezultati FTIR analize su pokazali da se procesom karbonizacije polaznog prekursora sa ili bez aktivacije sa cink-hloridom na ispitanim temperaturama (600 °C i 700 °C) dobijaju proizvodi sa relativno lošom funkcionalnošću površine. Identifikovane kiseonične funkcionalne grupe doprinose pseudokapaktivnom ponašanju materijala.

2. Fizisorpcijom azota je pokazano da porast temperature karbonizacije i prisustvo aktivatora utiče na poboljšanje teksturalnih karakteristika sintetisanih ugljeničnih materijala. Naime, porast temperature karbonizacije u odsustvu $ZnCl_2$, rezultovao je povećanjem zapremine mikropora za približno 15% i porastom specifične površine od 493 do 577 $m^2 g^{-1}$. Specifična površina aktiviranog uzorka dobijenog na 600 °C oko 2,6 puta, a na 700 °C oko 3 puta veća u odnosu na neaktivirane uzorke. Za uzorke AC_600 i AC_700 dobijene su vrlo visoke vrijednosti specifične površine koje iznose ~1470 i ~1494 $m^2 g^{-1}$. Pozitivan uticaj $ZnCl_2$ ogleda se i u proširenju profila raspodjele mikropora. Naime, dok neaktivirane uzorke karakteriše veoma uska distribucija veličine mikropora (~0,5 nm), aktivacija uzrokuje proširenje profila distribucije veličine pora oko 0,5 - 0,7 nm.

3. Rendgenskom difrakcijom na prahu (XRD) potvrđena je amorfná struktura aktivnog ugljenika AC_700. Široki difrakcioni pikovi sa središtem na 23° i 44° pripisuju se ravni (002), odnosno (001) ugljenične faze, respektivno, dok odsustvo drugih difrakcionih pikova potvrđuje visok stepen čistoće sintetisanog aktivnog ugljenika.

4. Rezultati ispitivanja elektrohemijskog ponašanja ugljeničnih materijala u kiselom i alkalnom vodenom elektrolitičkom rastvoru metodom ciklične voltametrije pokazili su da aktivni ugljenik dobijen na 700 °C, uz aktivaciju pomoću $ZnCl_2$, ima veću vrijednost specifičnog kapaciteta (158 F g^{-1} u 1 M H_2SO_4 ; 137 F g^{-1} u 3M KOH, pri brzini polarizacije 20 mV /s) u odnosu na ostale sintetisane materijale, što je u skladu sa visokim vrijednostima poroznosti i razvijene specifične površine.

5. Ciklični voltamogrami svih sintetisanih materiala u oba elektrolita pokazuju kvazipravougaoni oblik, sa uočljivim redoks pikovima, koji ukazuju na doprinos faradejskih procesa kiseoničnih funkcionalnih grupa, identifikovanih FTIR analizom, u ukupnoj vrijednosti specifičnog kapaciteta.

6. Metodom hronopotencijometrije potvrđene su najbolje elektrohemijske performanse uzorka AC_700, tj. najveće vrijednosti specifičnog kapaciteta u oba elektrolita (258 F g^{-1} , odnosno 255 F g^{-1} u rastvorima H_2SO_4 i KOH , pri gustini struje 1 A g^{-1})

7. Oblik jednakokrakog trougla krivih punjenja i pražnjenja, uz blagu distorziju, potvrđuje konstataciju da se ukupan specifični kapacitet sintetisanih aktivnih ugljenika sastoji od kapaciteta punjenja dvojnog sloja i pseudofaradejskog doprinosa kiseoničnih funkcionalnih grupa.

LITERATURA

1. Tekin K., Karagöz S., Bektaş S. (2014): A review of hydrothermal biomass processing. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 40, 673-687.
2. Johnson R.S. (2012): *Hydrothermal Processing of Biomass and Related Model Compounds*. Energy Research Institute, The University of Leeds, Leeds, 21-25.
3. Bach Q.V. (2015): *Wet Torrefaction of Biomass-Production and Conversion of Hydrochar*. Faculty of Engineering Science and Technology, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway, 5-32.
4. Petrović J. (2017): *Optimizacija procesa hidrotermalne karbonizacije komine grožđa i primena dobijene hidročadi - doktorska disertacija*, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 6-14.
5. Vassilev S.V., Baxter D., Andersen L.K., Vassileva C.G. (2013): An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1: phase-mineral and chemical composition and classification. *Fuel*; 105: 40–76.
6. Horvat A. (2016): *A study of the uncertainty associated with tar measurement and an investigation of tar evolution and composition during the air-blown fluidised bed gasification of torrefied and nontorrefied grassy biomass*, University of Limerick, 4.
7. Grujić-Injac B., Lajšić S. (1983): *Hemija prirodnih proizvoda*, Filozofski fakultet, Univerzitet u Nišu, Niš, 200-201.
8. Liu C-F., Sun R-C. (2010): Chapter 5 – cellulose, in cereal straw as a resource for sustainable biomaterials and biofuels. In: Sun Run-Cang, editor. Amsterdam: Elsevier; p. 131–67.
9. Kumar S., Gupta R.B. (2008): Hydrolysis of microcrystalline cellulose in subcritical and supercritical water in a continuous flow reactor. *Ind Eng Chem Res*; 47: 9321–9.
10. Kallos E., Apostolopoulou T. (2007): *Cellulosic Ethanol and the future of Biofuels: From carbohydrates to hydrocarbons*, University of Patras, Patras, Greece, 28.
11. Zhao Y., Sun H., Yang B., Weng Y. (2020): Hemicellulose-Based Film: Potential Green Films for Food Packaging, *Polymers*, 12, 1775; 2.
12. Kambo H.S. (2014): *Energy Densification of Lignocellulosic Biomass via Hydrothermal Carbonization and Torrefaction*. The University of Guelph, Ontario, Kanada, 11-12.
13. Mahmood Z., Yameen M., Jahangeer M., Riaz M., Ghaffar M., Javid I. (2018): *Lignin as Natural Antioxidant Capacity*, Intech, Chapter 8, 187.

14. Kambo H.S., Dutta A. (2014): Strength, storage, and combustion characteristics of densified lignocellulosic biomass produced via torrefaction and hydrothermal carbonization, *Applied Energy* 135, 182-191.
15. Elliott D.C. (2011): Hydrothermal processing, thermochemical processing of biomass: conversion into fuels. In: Brown RC, editor. *Chemicals and power*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd.; p. 200–31.
16. Shen D.K., Gu S., Luo K.H., Bridgwater A.V., (2009): Analysis of wood structural changes under thermal radiation. *Energy Fuels*;23:1081–8.
17. Basu P. (2010): Chapter 3 – pyrolysis and torrefaction, in biomass gasification and pyrolysis. In: Basu P, editor. pp. Boston: Academic Press; p. 65–96.
18. Goyal H.B., Seal D., Saxena R.C. (2008): Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources a review. *Renew Sustain Energy Rev*;12:504–17.
19. Kambo H.S., Dutta A. (2015): A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 45, 359–378.
20. Dodevski V. (2017): Sinteza, karakterizacija i primena aktivnih ugljeničnih materijala dobijenih od ploda platana, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 22-76.
21. Marinković S., Laušević Z., Polovina M. (1999): Savremeni karbonski materijali. Institut za nuklearne nauke „Vinča“, Beograd
22. Gavrilov N. (2013): Primena karbonizovanih nanostrukturnih polianilina u elektrokatalizi i skladištenju električne energije, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 30-36.
23. Kulandaivalu S., Sulaiman Y. (2019): Recent Advances in Layer-by-Layer Assembled Conducting Polymer Based Composites for Supercapacitors, *Energies* 12, 2.
24. Zhong C., Deng Y., Hu W., Qiao J., Zhang L., Zhang J. (2015): A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors, *Chemical Society Reviews*, Vol. 44, pp. 7484–7539.
25. Liu S., Wei L., Wang H. (2020): Review on reliability of supercapacitors in energy storage applications. *Applied Energy*, 278: p. 115436.
26. González A. et al. (2016): Review on supercapacitors: Technologies and materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58(C): p. 1189-1206

27. Halper M., Ellenbogen J. (2006): Supercapacitors: A Brief Overview, The MITRE Corporation, McLean, Virginia, USA, 2-19.
28. Zhang L.L., Zhao X.S. (2009): Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chemical Society Reviews*, 38(9): p. 2520-2531
29. Aleksić K., Janošević-Ležaić A., Gavrilov N. (2020): Izračunavanje udela pseudo-kapaciteta i dvojnog električnog sloja kod elektrohemijskih kondenzatora na bazi karbonizovanih ugljenika, *Tehnika – Novi Materijali* 29, 135-140.
30. Burke A. (2000): Ultracapacitors: why, how, and where is the technology. *Journal of Power Sources* 91(1): p. 37-50.
31. Xie L. i sar. (2016): Hierarchical porous carbon microtubes derived from willow catkins for supercapacitor applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(5): p. 1637-1646.
32. Shaikh S., Rabinal M.K. (2020): Rapid ambient growth of copper sulfide microstructures: Binder free electrodes for supercapacitor. *Journal of Energy Storage*, 28: p. 101288.
33. Deyab M.A., Mele G. (2019): PANI@Co-Porphyrins composite for the construction of supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, 26: p. 101013.
34. Tang X. et al. (2019): Ni-Mn bimetallic oxide nanosheets as high-performance electrode materials for asymmetric supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, 25: p. 100897
35. Qin B., et al. (2018): A ceramic-based separator for high-temperature supercapacitors. *Energy Technology*, 6(2): p. 306-311.
36. Yu H., et al. (2012): Using eggshell membrane as a separator in supercapacitor. *Journal of Power Sources*, 206: p. 463-468
37. Szubzda, B., et al. (2014): Polymer membranes as separators for supercapacitors. *Applied Physics A*, 117(4): p. 1801-1809
38. Zhan Y., et al. (2021): Facile Synthesis of biomass-derived porous carbons incorporated with CuO nanoparticles as promising electrode materials for high-performance supercapacitor applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 885: p. 161014.
39. Ramdani N. (2019): Supercapacitor-Related Key Terms and Definitions, in *Polymer Nanocomposites for Advanced Engineering and Military Applications*, IGI Global
40. Ramachandran R., Wang F. (2018): Electrochemical Capacitor Performance: Influence of Aqueous Electrolytes, *Supercapacitors - Theoretical and Practical Solutions*, InTechOpen Publisher, Chapter 3.

41. Štajner D., Kervešan S. (2014): Hemija, Poljoprivredni fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad, 277-278.
42. Filipović I., Lipanović S. (1995): Opća i anorganska kemija, Školska knjiga, Zagreb, 816-819.
43. https://en.wikipedia.org/wiki/File:Eight_Allotropes_of_Carbon.png, preuzeto 22.06.2021.
44. Zou, Z., Jiang C. (2020): Hierarchical porous carbons derived from leftover rice for high performance supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, 815.
45. Tan Z., et al. (2021): The changing structure by component: Biomass-based porous carbon for high-performance supercapacitors. *Jurnal of Colloid Interface Science*, 585: p. 778-786
46. Hernández-Maldonado A.J., Blaney L. (2020): 1.2.1.1 Activated Carbon, in *Contaminants of Emerging Concern in Water and Wastewater – Advanced Treatment Processes*, Elsevier
47. Viswanathan, B., Indra Neel P., Varadarajan T.K. (2009): *Methods of Activation and Specific Applications of Carbon Materials*, Indian Institute of Technology Madras: Chennai.
48. Gao Z., Zhang Y., Song N., Li X. (2016): Biomass-derived renewable carbon materials for electrochemical energy storage, *Materials Research Letters*, 5:2, 69-88.
49. Taer E., et al. (2021): The synthesis of activated carbon made from banana stem fibers as the supercapacitor electrodes. *Materials Today: Proceedings*, 44: p. 3346-3349
50. Borghei S.A., et al. (2021): Synthesis of multi-application activated carbon from oak seeds by KOH activation for methylene blue adsorption and electrochemical supercapacitor electrode. *Arabian Journal of Chemistry*, 2021. 14(2): p. 102958
51. Gehrke V., et al. (2021): Facile preparation of a novel biomass-derived H₃PO₄ and Mn(NO₃)₂ activated carbon from citrus bergamia peels for high-performance supercapacitors. *Materials Today Communications*, 2021. 26: p. 101779
52. Qin L., et al. (2020): Supercapacitive charge storage properties of porous carbons derived from pine nut shells. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 866: p. 114140
53. Avelar F.F., et al. (2010): The use of piassava fibers (*Attalea funifera*) in the preparation of activated carbon. *Bioresource Technology*, 101(12): p. 4639-4645.
54. Olivares-Marin M., Fernandez-Gonzalez C., Macias-Garcia A., Gomez-Serrano V. (2006): Preparation of activated carbon from cherry stones by chemical activation with ZnCl₂, *Applied Surface Science* 252, 5967–5971.
55. Uçar S., Erdem M., Tay T., Karagöz S. (2009): Preparation and characterization of activated carbon produced from pomegranate seeds by ZnCl₂ activation, *Applied Surface Science* 255, 8890–8896.

56. Ruiz-Fernández M., Alexandre-Franco M., Fernández-González C., Gómez-Serrano V. (2011): Development of activated carbon from vine shoots by physical and chemical activation methods. Some insight into activation mechanisms, *Adsorption* 17: 621–629.
57. Ahmed S., Ahmed A., Rafat M. (2019): Investigation on activated carbon derived from biomass *Butnea monosperma* and its application as a high performance supercapacitor electrode, *Journal of Energy Storage* 26, 100988.
58. Saygili H., Güzel F., Onal Y. (2015): Conversion of grape industrial processing waste to activated carbon sorbent and its performance in cationic and anionic dyes adsorption, *Journal of Cleaner Production*, 1-10.
59. Deiana A.C., Sardella M.F., Silva H., Amaya A., Tancredi N. (2009): Use of grape stalk, a waste of the viticulture industry, to obtain activated carbon, *Journal of Hazardous Materials* 172, 13–19.
60. Erdem M., Orhan R., Şahin M., Aydın E. (2016): Preparation and Characterization of a Novel Activated Carbon from Vine Shoots by ZnCl₂ Activation and Investigation of Its Rifampicine Removal Capability, *Water Air Soil Pollut*, 227:226.
61. Mohanty K., Jha M., Meikap B.C., Biswas M.N. (2005): Removal of chromium (VI) from dilute aqueous solutions by activated carbon developed from *Terminalia arjuna* nuts activated with zinc chloride, *Chemical Engineering Science* 60, 3049–3059.
62. Mohanty K., Das D., Biswas M.N. (2006): Preparation and characterization of activated carbons from *Sterculia alata* nutshell by chemical activation with zinc chloride to remove phenol from wastewater, *Adsorption* 12:119–132.
63. Hayashi J., Kazehaya A., Muroyama K., Watkinson A.P. (2000): Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation, *Carbon* 38, 1873-1878.
64. Shrestha R.L., Shrestha T., Tamrakar B.M., Shrestha R.G., Maji S., Ariga K., Shrestha L.K. (2020): Nanoporous Carbon Materials Derived from Washnut Seed with Enhanced Supercapacitance, *Materials*.
65. Shrestha L.K., Shrestha R.G., Maji S., Pokharel B., Rajbhandari R., Shrestha R.L., Pradhananga R.R., Hill J., Ariga K. (2020): High Surface Area Nanoporous Graphitic Carbon Materials Derived from Lapsi Seed with Enhanced Supercapacitance, *Nanomaterials* 10, 728.
66. Deng X., Zhao B., Zhu L., Shao Z. (2015): Molten salt synthesis of nitrogen-doped carbon with hierarchical pore structures for use as high-performance electrodes in supercapacitors, *Carbon* 93, 48–58.

67. Lu B., Hu L., Yin H., Mao X., Xiao W., Wang D. (2016): Preparation and application of capacitive carbon from bamboo shells by one step molten carbonates carbonization, international journal of hydrogen energy 1-8.
68. Manyà J.J., González B., Azuara M., Arner G. (2018): Ultra-microporous adsorbents prepared from vine shoots-derived biochar with high CO₂ uptake and CO₂/N₂ selectivity, Chemical Engineering Journal
69. Barroso-Bogeat A., Alexandre-Franco M., Fernández-González C., Macías-García A., Gómez-Serrano V. (2014): Temperature dependence of the electrical conductivity of activated carbons prepared from vine shoots by physical and chemical activation methods, Microporous and Mesoporous Materials, Elsevier.
70. Corcho-Corral B., Olivares-Marin M., Fernandez-Gonzalez C., Gomez-Serrano V., Macias-Garcia A. (2005): Preparation and textural characterisation of activated carbon from vine shoots (*Vitis vinifera*) by H₃PO₄—Chemical activation, Applied Surface Science 252, Elsevier.
71. Guardia L., Suarez L., Querejeta N., Pevida C., Centeno T. (2018): Winery wastes as precursors of sustainable porous carbons for environmental applications, Journal of Cleaner Production 193, 614-624.
72. Valente Nabais J.M., Laginhas C., Carrott P.J.M., Ribeiro Carrott M.M.L. (2009): Thermal conversion of a novel biomass agricultural residue (vine shoots) into activated carbon using activation with CO₂, J. Anal. Appl. Pyrolysis 87, 8–13
73. Okman I., Karagöz S., Tay T., Erdem M. (2013): Activated Carbons From Grape Seeds By Chemical Activation With Potassium Carbonate And Potassium Hydroxide, Applied Surface Science.
74. Ozdemir I., Şahin M., Orhan R., Erdem M. (2014): Preparation and characterization of activated carbon from grape stalk by zinc chloride activation, Fuel Processing Tehnology 125, 200-206.
75. Suarez L., Centeno T.A. (2019): Unravelling the volumetric performance of activated carbons from biomass wastes in supercapacitors, Journal of Power Sources.
76. Zhang J., Chen H., Bai J., Xu M., Luo C., Yang L., Bai L., Wei D., Wang W., Yang H. (2020): N-doped hierarchically porous carbon derived from grape marcs for high-performance supercapacitors, Journal of Alloys and Compounds 854.
77. Alcaraz L., Adán-Más A., Arévalo-Cid P., Montemor MdF., López F.A. (2020): Activated Carbons From Winemaking Biowastes for Electrochemical Double-Layer Capacitors, Front. Chem. 8:686

78. Korać N., Cindrić P., Medić M., Ivanišević D. (2016): Voćarstvo i vinogradarstvo (deo vinogradarstvo), Poljoprivredni fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad, 1-2.
79. Savić S., Čekrija S., Mitrović V. (2019): Vino i hrana udžbenik za četvrti razred srednje stručne škole, Zavod za udžbenike i nastavna sredstva, Podgorica, 9-10.
80. Gregg S.J., Sing K.S.W. (1982): Adsorption, Surface Area and Porosity, Second, https://doi.org/10.1524/zpch.1969.63.1_4.220.
81. Lecloux A., Pirard J.P. (1979): The importance of standard isotherms in the analysis of adsorption isotherms for determining the porous texture of solids, *J. Colloid Interface Sci.* 70, 265–281. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(79\)90031-6](https://doi.org/10.1016/0021-9797(79)90031-6).
82. Dollimore D., Heal G.R. (1964): An Improved Method for the Calculation of Pore Size Distribution From Adsorption Data, *J. Appl. Chem.* 14, 109–114.
83. Horvath, G., Kawazoe K. (1983): Method for calculation effective pore size distribution in molecular sieve carbon, *J. Chem. Eng. Japan.* 16, 470
84. Dubinin M.M. (1975): Physical Adsorption of Gases and Vapors in Micropores, ACADEMIC PRESS, INC., <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-571809-7.50006-1>.
85. Metikoš-Huković M. (2000): Elektrokemija, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije – Zavod za elektrokemiju, Zagreb, 315.
86. Laušević P. (2021): Sinteza, karakterizacija i modelovanje fleksibilnih superkondenzatora, doktorska disertacija, Elektrotehnički fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd.
87. Stanković M., Krstić N., Slipper I., Mitrović J., Radović M., Bojić D., Bojić A. (2013): Chemically modified *Lagenaria vulgaris* as a biosorbent for the removal of Cu(II) from water, *Aust. J. Chem.* 66, 227-236.
88. Aruwajoye G.S., Faloye F.D., Kana E.G., (2020): Process Optimisation of Enzymatic Saccharification of Soaking Assisted and Thermal Pretreated Cassava Peels Waste for Bioethanol Production, Waste and Biomass Valorization. 11. 2409–2420. <https://doi.org/10.1007/s12649-018-00562-0>.
89. Silverstein R.M., Bressler G.C., Morrill T.C. (2005): Spectrometric identification of organic compounds, 5th ed., John Wiley & Sons, New Jersey.
90. Suhas, Carrott P.J.M., Ribeiro Carrott M.M.L. (2007): Lignin - from natural adsorbent to activated carbon: A review, *Bioresour. Technol.* 98, 2301–2312. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.08.008>.

91. Li X., Wei Y., Xu J., Xu N., He Y. (2018): Quantitative visualization of lignocellulose components in transverse sections of moso bamboo based on ftir macro- and micro-spectroscopy coupled with chemometrics, *Biotechnol. Biofuels.* 11, 1–16. <https://doi.org/10.1186/s13068-018-1251-4>.
92. Nabais J.M.V., Laginhas C., Carrott P.J.M., Carrott M.M.L.R. (2010): Thermal conversion of a novel biomass agricultural residue (vine shoots) into activated carbon using activation with CO₂, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 87, 8–13. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2009.09.004>.
93. Souza L. do S.S., Pereira A.M., Farias M.A. dos S., Oliveira R.L. e., Duvoisin S., Quaresma J.N.N. (2020): Valorization of andiroba (*Carapa guianensis* aubl.) residues through optimization of alkaline pretreatment to obtain fermentable sugars, *BioResources.* 15, 894–909. <https://doi.org/10.15376/biores.15.1.894-909>.
94. Kim D., Lee K., Park K.Y. (2014): Hydrothermal carbonization of anaerobically digested sludge for solid fuel production and energy recovery. *Fuel*, 130, 120-125.
95. Gomez-Serrano V., Pastor-Villegas J., Perez-Florindo A., Duran-Valle C., Valenzuela-Calahorra C. (1996), FT-IR study of rockrose and of char and activated carbon, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 36 (1996) 71–80. [https://doi.org/10.1016/0165-2370\(95\)00921-3](https://doi.org/10.1016/0165-2370(95)00921-3).
96. Azuara M., Sáiz E., Manso J.A., García-Ramos F.J., Manyà J.J. (2017): Study on the effects of using a carbon dioxide atmosphere on the properties of vine shoots-derived biochar, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 124, 719–725. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.11.022>.
97. Xiao Z., Chen W., Liu K., Cui P., Zhan D. (2018): Porous Biomass Carbon Derived from Peanut Shells as Electrode Materials with Enhanced Electrochemical Performance for Supercapacitors, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 13, 5370 – 5381, doi: 10.20964/2018.06.54.
98. He X., Ling P., Yu M., Wang X., Zhang X., Zheng M., He X., Ling P., Yu M., Wang X. (2013): Rice husk-derived porous carbons with high capacitance by ZnCl₂ activation for supercapacitors *Electrochim. Acta*, 105, 635
99. Erman Taer, Deris Afdal Yusra, Amun Amri, Awitdrus, Rika Taslim, Apriwandi, Agustino, Aldila Putri. (2021): The synthesis of activated carbon made from banana stem fibers as the supercapacitor electrodes, *Materials Today: Proceedings* 44 (3): p. 3346-3349
100. Li, M., et al. (2019): Activated carbon fiber derived from sisal with large specific surface area for high-performance supercapacitors. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019. 7(5): p. 4716-4723.

101. Chen C.M., Zhang Q., Zhao X.C., Zhang B., Kong Q.Q., Yang M.G., Yang Q.H., Wang M.Z., Yang Y.G., Schlögl R., Su D.S. (2012): Hierarchically aminated graphene honeycombs for electrochemical capacitive energy storage, *Journal of Materials Chemistry* 22, 14076.
102. Montes-Morán M.A., Suárez D., Menéndez J.A., Fuente E. (2004): On the nature of basic sites on carbon surfaces: An overview, *Carbon* 42, 1219
103. Fang Y., Luo B., Jia Y., Li X., Wang B., Song Q., Kang F., Zhi L. (2012): Renewing functionalized graphene as electrodes for high-performance supercapacitors, *Advanced Materials* 24, 6348
104. Andreas H.A., Conway B.E. (2006): Examination of the double-layer capacitance of an high specific-area C-cloth electrode as titrated from acidic to alkaline pHs. *Electrochimica Acta*; 51:6510–20.
105. Zhu Y., Murali S., Soller M.D., Ganesh, K.J., Cai, W., Ferreira, P.J., Pirkle, A., Wallace, R.M., Cychosz, K.A., Thommes, M., et al. (2011): Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene, *Science*,332,1537–1541
106. Sesuk T., Tammawat P., Jivaganont, Somton K., Limthongkul W., Kobsiriphat (2019): Activated Carbon Derived from Coconut Coir Pith as High Performance Supercapacitors Electrode Material *Journal of Energy Storage* 25 100910-100919
107. Zerriouh A., Belkbir L. (1995): Thermal decomposition of a Moroccan wood under a nitrogen atmosphere, *Thermochimica Acta* 258, 243–248.
108. Tsamba A.J., Yang W., Blasiak W. (2006): Pyrolysis characteristics and global kinetics of coconut and cashew nut shells, *Fuel Processing Technology* 87, 523–530.
109. Oh Y.J., Yoo J.J., Kim Y.I., Yoon J.K., Yoon H.N., Kim J-H., Park S.B. (2014): Oxygen functional groups and electrochemical capacitive behavior of incompletely reduced graphene oxides as a thin-film electrode of supercapacitor, *Electrochimica Acta* 116, 118–128
110. Liang Y., Liang F., Zhong H., Li Z., Fu R., Wu D (2013): An advanced carbonaceous porous network for high-performance organic electrolyte supercapacitors. *J. Mater. Chem. A*, 1, 7000–7005.
111. Moyo B., Momodu D., Fasakin O., Bello A., Dangbegnon J., Manyala N. (2017): Electrochemical analysis of nanoporous carbons derived from activation of polypyrrole for stable supercapacitors. *J. Mater. Sci.*, 53, 5229–5241.

112. Cui H., Zhu G., Liu X., Liu F., Xie Y., Yang C., Lin T., Gu H., Huang F. (2015): Niobium Nitride Nb₄N₅ as a New High-Performance Electrode Material for Supercapacitors, *Adv. Sci.*, 2, 1500126
113. Luo Q.P., Huang L., Gao X., Cheng Y., Yao B., Hu Z., Wan J., Xiao X., Zhou J. (2015): Activated carbon derived from melaleuca barks for outstanding high-rate supercapacitors, *Nanotechnology*, 26, 304004
114. Zheng, L.-H., et al. (2021): Oxygen-rich hierarchical porous carbon derived from biomass waste-kapok flower for supercapacitor electrode. *Diamond and Related Materials*, 113: p. 108267.
115. Duan D., Su W., Tan X., Hu F., Wang Y., Huang W., Peng H., Xu F., Zou Y., Sun L. (2019), Porous Carbon Electrode Derived from Waste Wine Industry for Supercapacitors, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 14 (2019) 10198 – 10212, doi: 10.20964/2019.11.26
116. Wickramaarachchi K., Minakshi M., Aravindh S.A., Dabare R., Gao X., Jiang Z-T., Wong K.W. (2022): Repurposing N-Doped Grape Marc for the Fabrication of Supercapacitors with Theoretical and Machine Learning Models, *Nanomaterials*, 12, 1847. <https://doi.org/10.3390/nano12111847>
117. Jiménez-Cordero D., Heras F., Gilarranz M.A., Raymundo-Piñero E. (2014): Grape seed carbons for studying the influence of texture on supercapacitor behaviour in aqueous electrolytes, *Carbon N. Y.* 71, 127–138. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.01.021>