

UNIVERZITET CRNE GORE
METALURŠKO – TEHNOLOŠKI FAKULTET
HEMIJSKA TEHNOLOGIJA

Rašević Marija

**SINTEZA AKTIVNOG UGLJENIKA DOPIRANOG AZOTOM IZ
OTPADNE BIOMASE I NJEGOVA PRIMJENA U
SUPERKONDENZATORIMA**

MASTER RAD

Podgorica, januar 2025. godine

UNIVERZITET CRNE GORE
METALURŠKO – TEHNOLOŠKI FAKULTET
HEMIJSKA TEHNOLOGIJA

Rašević Marija

MASTER RAD

Podgorica, januar 2025. godine

PODACI I INFORMACIJE O MAGISTRANDU

Ime i prezime: Marija Rašević.

Datum i mjesto rođenja: 30.07.1998. godine, Nikšić.

Institucija: Univerzitet Crne Gore – Podgorica.

Osnovne studije: Hemijska tehnologija, 2020. godine.

INFORMACIJE O MAGISTARSKOM RADU

Naziv studija: Hemijska tehnologija.

Naslov rada: Sinteza aktivnog ugljenika dopiranog azotom iz otpadne biomase i njegova primjena u superkondenzatorima.

Fakultet: Metalurško - tehnološki fakultet.

UDK, OCJENA I ODBRANA MASTER RADA

UDK:

Datum prijave rada: 29.04.2022.

Datum prihvatanja teme: 09.05.2022.

Mentor: Prof. dr Veselinka Grudić

Komisija za ocjenu teme i podobnosti magistranda:

Prof. dr Veselinka Grudić, redovni profesor MTF-a, mentor

Prof. dr Biljana Damjanović-Vratnica, redovni profesor MTF-a

Prof. dr Ivana Bošković, redovni profesor MTF-a

Komisija za ocjenu rada:

Prof. dr Veselinka Grudić, redovni profesor MTF-a, mentor

Prof. dr Biljana Damjanović-Vratnica, redovni profesor MTF-a

Prof. dr Ivana Bošković, redovni profesor MTF-a

Komisija za odbranu rada:

Prof. dr Veselinka Grudić, redovni profesor MTF-a, mentor

Prof. dr Biljana Damjanović-Vratnica, redovni profesor MTF-a

Prof. dr Ivana Bošković, redovni profesor MTF-a

Lektor: Autolektura

Datum odbrane: 21.03.2025.

Univerzitet Crne Gore
Metalurško-tehnološki fakultet

IZJAVA O AUTORSTVU

Kandidat: **Marija Rašević**

Na osnovu člana 22 Zakona o akademskom integritetu, ja, dole potpisana

IZJAVLJUJEM

pod punom krivičnom i materijalnom odgovornošću da je master rad pod nazivom:

**„Sinteza aktivnog ugljenika dopiranog azotom iz otpadne biomase i njegova
primjena u superkondenzatorima“**

rezultat sopstvenog istraživačkog rada, da nijesam kršila autorska prava i koristila intelektualnu svojinu drugih lica i da je navedeni rad moje originalno djelo.

U Podgorici:

20.03.2025.

Potpis studenta:

Marija Rašević

Zahvalnica

Zahvaljujem se mentoru prof. dr Veselinki Grudić i dr Jani Mišurović na razumijevanju, konstruktivnim komentarima i stručnim savjetima pri izradi ovog rada.

Posebno se zahvaljujem svojoj porodici i prijateljima na neizmjernoj podršci i motivaciji koju su mi pružili.

IZVOD

U novije vrijeme sinteza aktivnog ugljenika iz otpadne biomase je predmet brojnih istraživanja i predstavlja dobar i ekonomičan način za dobijanje ugljeničnih materijala koji bi se mogli primjeniti u raznim oblastima, a jedna od značajnijih primjena je u sistemima za skladištenje energije. Za sintezu aktivnog ugljenika korišćene su grančice vinove loze. Usitnjena biomasa podvrgnuta je dopiranju N-atomima dodatkom uree, procesu karbonizacije na 300 °C i hidrotermalnom procesu na 190 °C, a zatim procesu aktivacije sa ZnCl_2 i daljoj karbonizaciji na 700 °C, pri čemu su dobijeni aktivni ugljenici različitih karakteristika. Primjenom metode ciklične voltametrije u elektrolitima 1M H_2SO_4 , 6M KOH, 1M Na_2SO_4 , ispitano je ponašanje dobijenih aktivnih ugljenika, označenih u radu kao uzorak ACU (aktivni ugalj sintetisan procesom karbonizacije u razmjeri biomasa:urea=1:1), uzorak ACU2 (aktivni ugalj sintetisan procesom karbonizacije u razmjeri biomasa:urea=1:2) i uzorak HTACU (aktivni ugljenik sintetisan procesom hidrotermalne karbonizacije u razmjeri biomasa:urea=1:1). Najbolje karakteristike je pokazao uzorak ACU2 u alkalnom elektrolitu, gdje je vrijednost kapaciteta iznosila 239 Fg^{-1} pri brzini polarizacije od 20 mVs^{-1} . Karakterizacija ugljeničnih materijala vršena je primjenom FTIR metode kojom je konstatovan uticaj dopiranja azotom na osnovu identifikacije funkcionalnih površinskih grupa koje sintetisanom materijalu daju pseudokapacitivni karakter, kao i uticaj procesa žarenja i aktivacije, pri čemu su uklonjene određene funkcionalne grupe sa površine materijala, sa izuzetkom azotnih grupa. Karakteristike sintetisanih materijala pokazuju da proces dopiranja heteroatomima značajno poboljšava performanse aktivnog ugljenika i omogućava njegovu primjenu kao elektrodnog materijala u superkondenzatorima.

ABSTRACT

Recently, the synthesis of activated carbon from waste biomass is the subject of many researchers and represents a good and economical way to obtain carbon materials that could be applied in various fields, and one of the most significant applications is in energy storage systems. Vine twigs were used for the synthesis of activated carbon. The chopped biomass was exposed to N-atom doping with the addition of urea, a carbonization process at 300 °C and a hydrothermal process at 190 °C, then an activation process with ZnCl_2 and further carbonization at 700 °C, whereby activated carbons with different characteristics were obtained. By applying the method of cyclic voltammetry in electrolytes 1M H_2SO_4 , 6M KOH and 1M Na_2SO_4 , the behavior of the obtained activated carbons was analyzed, labeled in the study as sample ACU (activated carbon synthesized through a carbonization process with a biomass-to-urea ratio of 1:1), sample ACU2 (activated carbon synthesized through a carbonization process with a biomass-to-urea ratio of 1:2), and sample HTACU (activated carbon synthesized through a hydrothermal carbonization process with a biomass-to-urea ratio of 1:1). The best characteristics were shown by the sample ACU2 in an alkaline electrolyte, where the capacity value was 239 Fg^{-1} at polarization speed of 20 mVs^{-1} . The characterization of carbon materials was carried out using the FTIR method, which established the influence of nitrogen doping based on the identification of functional surface groups that give the synthesized material a pseudocapacitive character, as well as the influence of the annealing and activation processes, whereby certain functional groups were removed from the surface of the material, with the exception of nitrogen groups. The characteristics of synthesized materials show that the process of doping with heteroatoms significantly improves the performance of activated carbon and enables its application as an electrode material in supercapacitors.

SADRŽAJ:

1. UVOD.....	1
2. UGLJENIČNI MATERIJALI	2
3. SUPERKONDENZATORI	3
3.1. PRINCIP RADA SUPERKONDENZATORA.....	3
3.2. VRSTE SUPERKONDENZATORA.....	5
3.2.1. Električni dvojni kondenzatori (EDLC).....	5
3.2.2. Pseudokondenzatori	6
3.2.3. Hibridni elektrohemijski kondenzatori (HEC).....	7
3.3. ZNAČAJ I PRIMJENA SUPERKONDENZATORA	8
4. ELEKTROLITI SUPERKONDENZATORA	9
4.1. ORGANSKI ELEKTROLITI	9
4.2. VODENI ELEKTROLITI.....	9
4.2.1. Provodljivost elektrolita	10
4.2.2. Efekat soli	10
4.2.3. Elektrohemijska stabilnost.....	11
4.3. ULOGA KATJONA I ANJONA RAZLIČITIH VODENIH ELEKTROLITA U SKLADIŠTENJU NAELEKTRISANJU	11
5. DOPIRANJE	11
5.1. TIPOVI N-FUNKCIONALNOSTI NA POVRŠINI MATERIJALA	13
5.2. PROCES IN-SITU SINTEZE	14
5.2.1. Piroliza otpadne biomase koja sadrži N	14
5.2.2. Piroliza kompleksa otpadne biomase i hemikalija koje sadrže N	14
5.2.3. Post-tretman – tretman tretiranja sintetisanog biougla hemikalijama koje sadrže N .	15
5.3. UTICAJ RAZLIČITIH N-FUNKCIONALNIH GRUPA NA KARAKTERISTIKE UGLJENIČNOG MATERIJALA	15
6. SINTEZA I AKTIVACIJA UGLJENIKA	17
6.1. PROCES KARBONIZACIJE	18
6.2. PROCES HIDROTERMALNE KARBONIZACIJE (HTC)	19
6.3. AKTIVACIJA UGLJENIKA.....	19

6.3.1. Fizička aktivacija.....	20
6.3.2. Hemijska aktivacija	20
7. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA	21
8. EKSPERIMENTALNI DIO	27
8.1. PRIPREMA PREKURSORA ZA SINTEZU AKTIVNOG UGLJA.....	27
8.2. KARBONIZACIJA I HEMIJSKA AKTIVACIJA	28
8.2.1. Uzorak 1 (ACU).....	29
8.2.2. Uzorak 2 (ACU2).....	29
8.2.3. Uzorak 3 (HTACU)	30
8.3. PRIPREMA ELEKTRODE.....	31
8.4. KARAKTERIZACIJA UGLJENIČNIH MATERIJALA.....	31
8.4.1. Elementarna analiza.....	31
8.4.2. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR).....	31
8.4.3. Ciklična voltametrij (CV)	32
9. REZULTATI I DISKUSIJA.....	33
9.1. ELEMENTARNA ANALIZA UGLJENIČNIH MATERIJALA.....	33
9.2. KARAKTERIZACIJA SINTETISANIH UGLJENIČNIH MATERIJALA	34
9.2.1. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR).....	34
9.3. ELEKTROHEMIJSKO PONAŠANJE UGLJENIČNIH MATERIJALA U VODENIM ELEKTROLITIČKIM RASTVORIMA	40
9.3.2. Uticaj različitih elektrolita na kapacitivnost ugljenika ACU.....	40
9.3.3. Uticaj različitih elektrolita na kapacitivnost ugljenika ACU2.....	46
9.3.4. Uticaj različitih elektrolita na kapacitivnost ugljenika HTACU	49
9.3.5. Poređenje uzoraka u istom elektrolitu pri brzini polarizacije 20 mVs^{-1}	54
9.4. POREĐENJE PERFORMANSI ACU2 I UZORAKA PRIPREMLJENIH IDENTIČNIM METODAMA OPISANIM U LITERATURI.....	56
9. ZAKLJUČAK.....	59
LITERATURA	61

1. UVOD

Iscrpljivanje fosilnih goriva i sve strožiji zahtjevi u oblasti zaštite životne sredine zahtijevaju intenzivan razvoj održivih tehnologija za skladištenje energije visokih performansi čime bi se zadovoljile globalne energetske potrebe. Zahvaljujući velikoj gustini snage, brzom punjenju i stabilnosti tokom višestrukog punjenja i pražnjenja, superkondenzatori se smatraju perspektivnim uređajima za skladištenje energije. Elektroodni materijali superkondenzatora određuju njihove elektrohemijske performanse i zbog toga se ulažu ogromni naponi u cilju razvoja novih elektroodnih materijala superkondenzatora. Ugljenični materijali dobijeni iz otpadne biomase pokazali su veliki potencijal i privukli ogromnu pažnju zbog svojih odličnih karakteristika: velike specifične površine, poroznosti, dobre elektronske provodljivosti i stabilnosti. Biomasa kao jeftina, obnovljiva i ekološki prihvatljiva sirovina za proizvodnju aktivnog ugljenika postala je predmet istraživanja mnogih naučnika. Konverzija otpadne biomase u aktivni ugalj se može vršiti pirolizom i hidrotermalnim procesima, a na njegov kvalitet i svojstva utiču mnogi faktori, uključujući tip prekursora, vrstu pirolize, uslove pirolize i tip aktivacije (hemijske i/ili fizičke). Biomasa podvrgnuta samo karbonizaciji daje proizvode sa lošijim karakteristikama, kao što su mala specifična površina i niska poroznost. Zbog toga je neophodno korišćenje hemijskih aktivatora, kao na primjer KOH, NaOH, ZnCl₂, H₃PO₄ [1-3] kojima se postiže poboljšanje karakteristika ugljeničnih materijala. Vrlo efikasan način za povećanje specifične kapacitivnosti ugljenika je dopiranje heteroatomima [4]. Ostvarujući pseudokapacitivni karakter, proces dopiranja omogućava strukturnu modifikaciju površine ugljeničnog materijala, tj. stvaranje veće poroznosti koja doprinosi poboljšanju performansi sintetisane ugljenične elektrode.

Dakle, ideja ovog rada je korišćenje otpadne biomase iz uzgoja vinove loze kao ekonomski i ekološki prihvatljivog prekursora za sintezu ugljeničnih materijala. Hemijskom aktivacijom pomoću ZnCl₂ i dopiranjem azotom, korišćenjem uree, sintetisan je visokoporozni aktivni ugljenik, obogaćen funkcionalnim grupama azota sa ciljem njegove primjene kao elektroodnog materijala za skladištenje energije u superkondenzatorima vodenog tipa.

2. UGLJENIČNI MATERIJALI

Ugljenični materijali se ističu kao perspektivni elektrodni materijali superkondenzatora zbog netoksičnosti, visoke specifične površine, dobre elektronske provodljivosti, visoke hemijske stabilnosti i širokog opsega radne temperature [5]. U poređenju sa tradicionalnim izvorima aktivnog uglja, kao što su koks, smola i ugalj, izvori zasnovani na biomasi pokazali su ogromne prednosti u praktičnim primjenama i privukli široku pažnju zbog ekološke prihvatljivosti.

Aktivni ugalj ima hijerarhijsku mrežu pora sa velikim mezoporama koje olakšavaju transport jona i mezoporama i mikroporama kao dostupnim mjestima za skladištenje jona koja omogućavaju skladištenje energije visokih performansi. Mogućnost upotrebe biomase za pripremu elektroda na bazi ugljenika zasniva se na njenoj širokoj rasprostranjenosti, što proces čini jeftinijim i jednostavnijim. Istraživanja su usmjerena na ispitivanje različitih tipova biomase, kao što je bambus [6], pšenična slama [7], ljuske sjemenja čaja [8], zrno soje [9] i sl.

Najnovija dostignuća se uglavnom fokusiraju na optimizaciji porozne strukture, kontroli morfologije i modifikaciju površine. Konvencionalni elektrodni materijali za superkondenzatore su porozni aktivni ugljenici sa dobrom provodljivošću i izvanrednom dostupnosti elektrolita za prostor unutar pora ugljeničnog materijala, velikom specifičnom površinom sa više od $2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, koji daju kapacitete od 200 F g^{-1} i 100 F g^{-1} u vodenim i organskim elektrolitima, respektivno.

Specifični kapacitet ima generalno veće vrijednosti ukoliko je veća specifična površina (SSA) materijala [10]. Međutim, veliki uticaj na specifični kapacitet ima veličina pora i njihova rasprostranjenost. Mikropore, sa veličinom pora manjom od $0,5 \text{ nm}$, teško su dostupne jonima elektrolita i zbog toga transport jona u kanalima pora može veoma da se uspori, što rezultuje ograničenim vrijednostima gustine energije i snage superkondenzatora. Hijerarhijski porozna struktura materijala bogata makroporama i mezoporama omogućava ostvarivanje velikih specifičnih kapaciteta [11].

Nedavno su neki istraživači izvijestili da se najveći kapaciteti mogu dobiti kada veličina pora odgovara poluprečniku jona elektrolita [12, 13]. Gogotsi i saradnici [14] su prijavili anomalan porast kapacitivnosti za ugljenike izvedene iz karbida, kada su njihove veličine pora ispod 1 nm što sugerise da će skladištenje naelektrisanja u porama manjim od prečnika solvatisanih jona elektrolita ($<1 \text{ nm}$) postići visoku kapacitivnost.

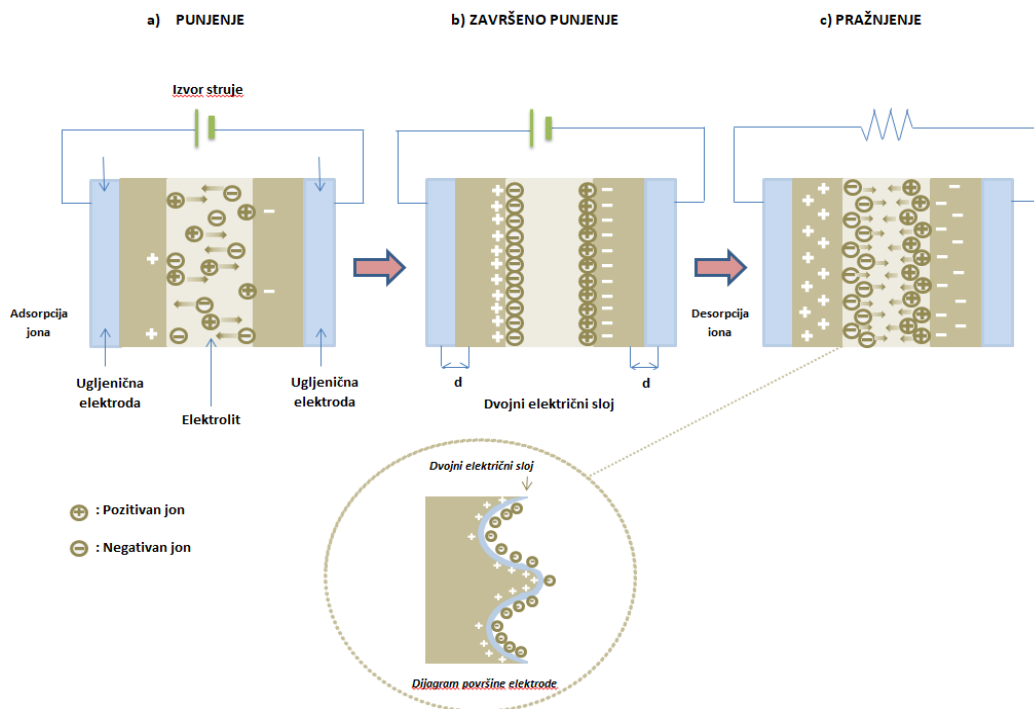
Dakle, hijerarhijska porozna struktura može omogućiti napredne performanse superkondenzatora zbog sledeća dva faktora: velika rasprostranjenost mikropora i mezopora može obezbijediti veliku dostupnu površinu, što dovodi do velikog kapaciteta i velike gustine energije, dok međusobno povezane mezopore i makropore olakšavaju transport jona u prostor unutar pora ugljeničnih materijala, što obezbeđuje visoku brzinu i veliku gustinu snage.

Pored ugljeničnih materijala sa kapacitivnim ponašanjem, sve veći potencijal kao elektrodni materijali dobijaju i metalni oksidi sa pseudokapacitivnim i interkalacionim pseudokapacitivnim ponašanjem, kao i provodni polimeri sa pseudokapacitivnim ponašanjem.

3. SUPERKONDENZATORI

3.1. PRINCIP RADA SUPERKONDENZATORA

Superkondenzator čine ugljenične elektrode, jonsko propustljiva membrana i elektrolit. Princip rada superkondenzatora zasniva se na skladištenju energije razdvajanjem naelektrisanja koja potiču iz elektrolita. Joni iz elektrolita se akumuliraju na površini elektrode i na taj način se formira dvojni električni sloj na granici faza elektroda/elektrolit, čija debljina (d) zavisi od veličine jona i koncentracije elektrolita (slika 1). Elektrolit u superkondenzatorima može biti vodenog ili organskog tipa.



Slika 1. Šematski prikaz principa rada superkondenzatora.

Glavna karakteristika superkondenzatora je kapacitivnost, koja u velikoj mjeri određuje sposobnost superkondenzatora da akumulira električnu energiju. Superkondenzatore karakteriše duži životni vijek u odnosu na baterije, što im daje značajnu prednost. Kod njih je omogućen

veliki broj ciklusa punjenja/pražnjenja, a da pri tome ne dođe do smanjenja kapacitivnosti. Samopražnjenje superkondenzatora zavisi od sledećih karakteristika: napona, kapacitivnosti, hemijske stabilnosti interfejsa elektroda/elektrolit i temperature. Izgled superkondenzatora je prikazan na slici 1, a njegovu kapacitivnost je moguće odrediti pomoću jednačine (1):

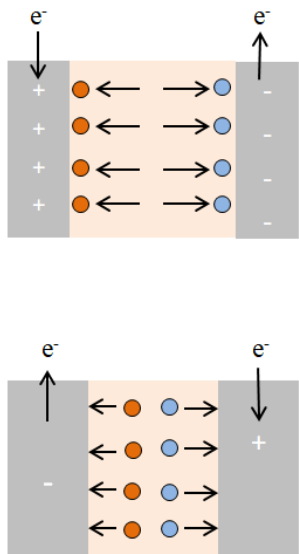
$$C = \varepsilon \cdot A/d \quad (1)$$

gdje je ε dielektrična konstanta, A specifična površina elektrode i d debljina dvojnog električnog sloja. Iz ove formule se jasno vidi da kapacitet superkondenzatora upravo srazmjeran specifičnoj površini elektrode, tj. što je veća specifična površina elektrode, to će kapacitet superkondenzatora imati veću vrijednost. Međutim, kapacitet ne zavisi samo od veličine specifične površine, već i od raspodjele veličine pora.

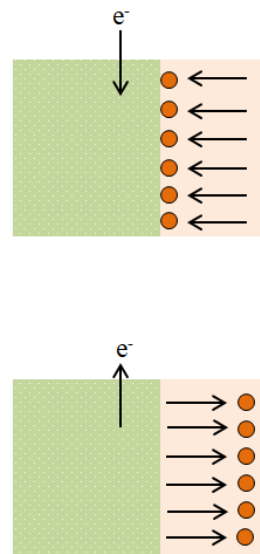
Postoje dvije vrste kapacitivnosti, prikazane na slici 2:

- a) kapacitivnost dvojnog električnog sloja** - elektrostatičko skladištenje energije na interfejsu elektroda/elektrolit i
- b) pseudokapacitivnost** - elektrohemijsko skladištenje energije koje karakterišu faradejski procesi tj. reverzibilne redoks reakcije koje se javljaju između jona elektrolita i funkcionalnih grupa na površini elektroda.

a) Kapacitivnost dvojnog električnog sloja



b) Pseudokapacitivnost



Slika 2. Vrste kapacitivnosti: a) kapacitivnost dvojnog električnog sloja i b) pseudokapacitivnost.

3.2. VRSTE SUPERKONDENZATORA

Osnovna podjela superkondenzatora jeste prema njihovom mehanizmu akumuliranja energije i fizičkim karakteristikama i to na:

- **Kondenzatore sa dvojnim električnim slojem** (EDLC – Electrostatic Double - Layer Capacitors) kod kojih preovladava elektrostatičko skladištenje energije, a faradejski procesi su svedeni na minimum;
- **Pseudokondenzatore** čije su elektrode najčešće napravljene od metalnih oksida ili polimera i karakterišu ih redoks procesi tj. dominira faradejska pseudokapacitivnost [15];
- **Hibridne kondenzatore** koji predstavljaju kombinaciju elektrode sa izraženim pseudokapacitivnim karakterom i elektrode sa više izraženom kapacitivnošću dvojnog električnog sloja [16].

3.2.1. Električni dvojni kondenzatori (EDLC)

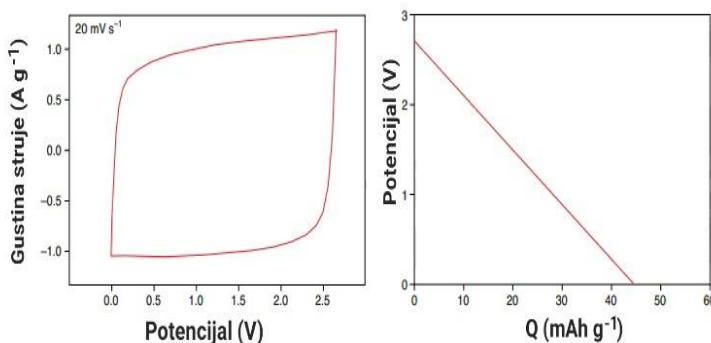
Električni dvojni kondenzatori (EDLC) elektrostatički skladište naelektrisanja reverzibilnom adsorpcijom jona elektrolita na ugljenične materijale koji su elektrohemijski stabilni i imaju veliku površinu [17, 18]. Nakon polarizacije koja se odvija na granici elektroda/elektrolit dolazi do razdvajanja naelektrisanja, pri čemu se stvara kapacitet dvojnog sloja [17, 19]. Kapacitet se može izračunati pomoću sledećih jednačina:

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} \quad (2)$$

ili

$$\frac{C}{A} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{d} \quad (3)$$

gdje je ϵ_r dielektrična konstanta elektrolita, ϵ_0 je dielektrična konstanta vakuuma, d je efektivna debljina dvojnog električnog sloja i A je površina elektrode.



Slika 3. Tipični CV voltamogram kapacitivnosti dvojnog električnog sloja (lijevo) i dijagram galvanostatičkog pražnjenja (desno), [17, 19].

Kapacitivno ponašanje EDLC na bazi ugljenika je prikazano na slici 3. U slučaju nedostatka faradejskog procesa prilikom skladištenja naelektrisanja, ciklični voltamogram ima pravougaoni oblik, dok kriva galvanostatskog pražnjenja ima pravolinijski oblik, što je prikazano na slici 3 (tipični CV - lijevo i dijagram galvanostatičkog pražnjenja - desno), gdje Q (mAh g^{-1}) predstavlja gravimetrijski kapacitet normalizovan na težinu ugljenika [17, 19]. EDLC karakteriše veliki kapacitet, gustina snage i hemijska stabilnost interfejsa elektroda/elektrolit. Glavni nedostatak ovih uređaja je ograničena gustina energije, pa se teži njenom povećanju kako bi se omogućilo bolje akumuliranje energije.

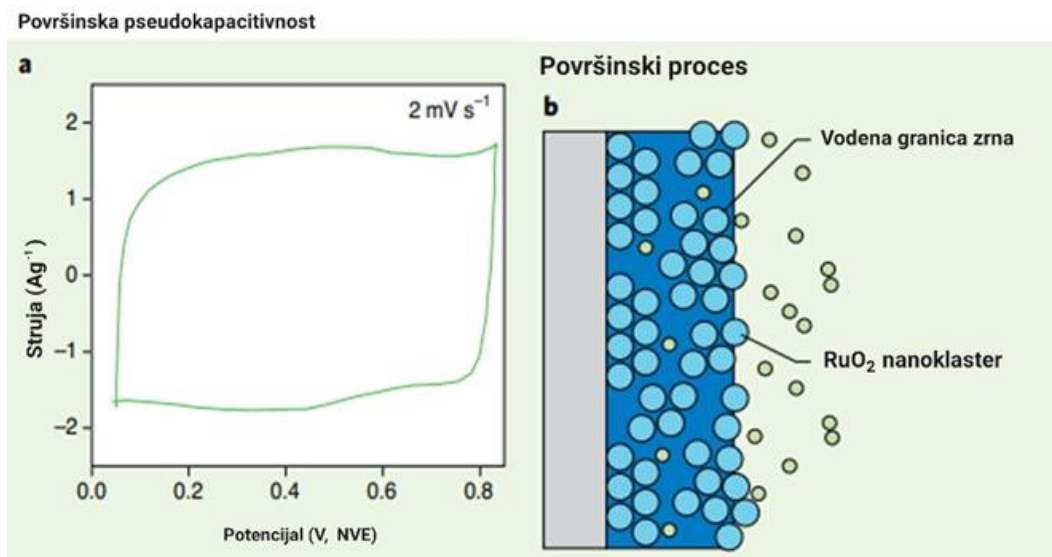
Danas se često koriste EDLC koji mogu da isporuče veliku snagu na desetine sekundi, što im daje veliku prednost u odnosu na baterije u mnogim primjenama [20]. Iako je podešavanje porozne strukture ugljenika važno za dobijanje dobrih performansi materijala, nije uvijek sigurno da će se time dovoljno povećati gustina energije (iznad 20 Wh kg^{-1}). Kako bi se postigla veća gustina energije, potrebno je povećati kapacitivnost i napon ćelije. Kapacitivnost je veća ukoliko je bolja raspodjela veličine pora na površini elektroda. Veliki kapacitet kondenzatora se može postići i redoks procesima koji se postižu dopiranjem heteroatomima [17, 21]. Povećanje napona se postiže modifikacijom interfejsa. EDLC i bez uvođenja redoks reakcija isporučuju veliku količinu energije i imaju veoma dug životni vijek ($>10^6$ ciklusa). Navedene karakteristike im omogućavaju široku primjenu, obuhvatajući obnovljive izvore energije i skladištenje u mreži (ujednačavanje snage, regulacija faze, kontinualna napajanja) i transport (podrazumijeva funkciju zaustavljanja i pokretanja, vraćanje energije kočenja, servo upravljač).

3.2.2. Pseudokondenzatori

Mehanizam skladištenja naelektrisanja u pseudokapacitivnim materijalima ne zasniva se isključivo na elektrostatičkim procesima kao što je slučaj kod EDLC-a, već postoji i doprinos faradejskih procesa - redoks reakcija [17, 18, 22, 23] koje omogućavaju povećanje kapacitivnosti, kao i gustinu energije superkondenzatora. Prilikom odigravanja reverzibilnih redoks reakcija na površini ili u blizini površine odgovarajućeg materijala elektrode, elektrohemijske karakteristike kod pseudokondenzatora su kao one kod električnih dvojnih kondenzatora, ali sa mnogo većim skladištenjem naelektrisanja koje omogućavaju redoks reakcije.

MnO_2 i RuO_2 su među prvim pseudokapacitivnim materijalima u kojima je promjena redoks stanja metala u ravnoteži sa površinskim ubacivanjem/izbacivanjem katjona iz elektrolita [18, 24]. Redoks reakcije se ograničavaju na površini materijala ili zapremini u blizini površine materijala, što se razlikuje u odnosu na skladištenja faradejskog tipa u materijalima baterija [18, 23, 25, 26]. Kao posledica toga, ciklični voltamogram nije pravougaonog oblika, već ga karakteriše prisustvo strujnih pikova ili izobličenih dijelova koji potiču od redoks reakcija (slika 4a). Pseudokapacitivni mehanizam, u odnosu na faradejske reakcije koje se dešavaju u baterijama, karakteriše:

- promjena naelektrisanja sa potencijalom;
- odsustvo ograničenja difuzije u čvrstom stanju kao posledica površinskog mehanizma skladištenja (površinska pseudokapacitivnost – prikazano na slici 5b);
- odsustvo promjene faze u materijalu prilikom elektrohemijske polarizacije, što bi bilo prikazano oštrim redoks vrhovima u CV [22, 23, 25-27].



Slika 4. Konceptualni prikaz redoks kapacitivnosti. a) CV RuO₂ elektrode; b) Brze površinske reakcije na česticama RuO₂ objašnjavaju prisustvo izbočina na CV kapacitivnog tipa, što dovodi do površinskog pseudokapacitivnog mehanizma za skladištenje naelektrisanja [21].

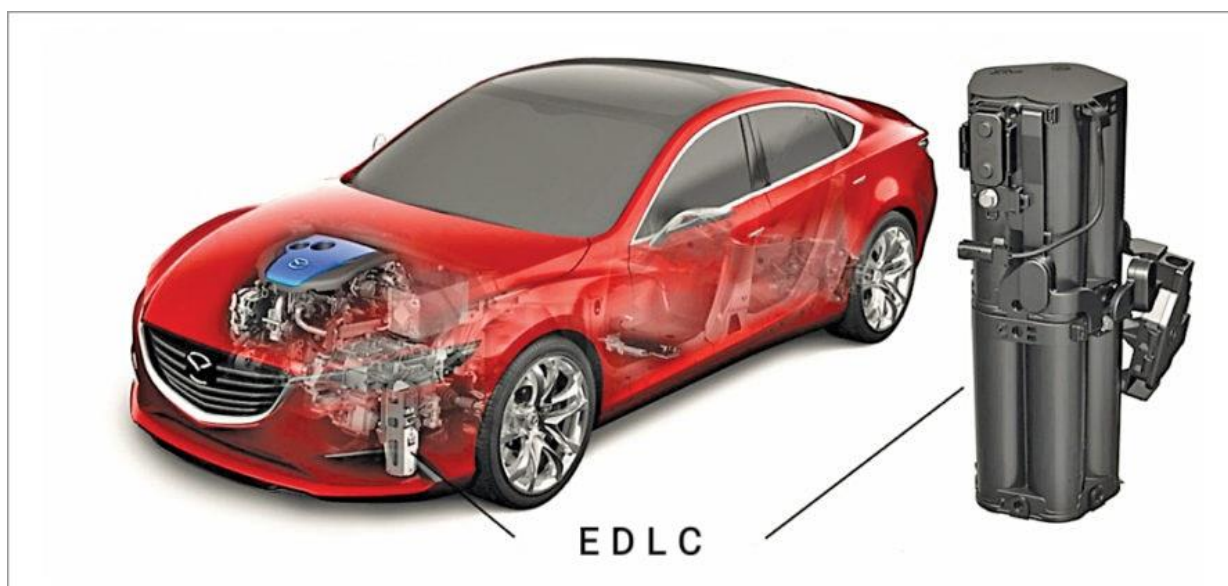
Modifikacija materijala stvaranjem defekata u strukturi daje pseudokapacitivne karakteristike i nudi mogućnosti za projektovanje pseudokapacitivnih superkondenzatora visoke energije i velike gustine snage, uz održavanje stabilnosti kapaciteta pri višestrukom punjenju/pražnjenju (čak >1.000.000 ciklusa).

3.2.3. Hibridni elektrohemijski kondenzatori (HEC)

Za razliku od EDLC-a i pseudokapacitivnih EC-a, hibridni elektrohemijski kondenzatori (HEC) kombinuju kapacitivnu i pseudokapacitivnu elektrodu. U ovim sistemima, pseudokapacitivna elektroda donosi energiju, dok napajanje potiče od kapacitivne elektrode. Za hibridnu kondenzatorsku ćeliju sa Faradejskim prenosom naelektrisanja i redoks reakcijama, neodgovarajuća oblast potencijala u kojoj je elektrolit elektrohemijski stabilan u velikoj mjeri bi mogla da smanji njene elektrohemijske performanse i stabilnost tokom višestrukog punjenja/pražnjenja [28-32]. Za razliku od EDLC kondenzatora kod kojih preostala energija je u suštini neupotrebljiva kada napon padne ispod polovine radnog napon, u slučaju hibridnih kondenzatora, veći dio ukupne energije se može staviti u upotrebu.

3.3. ZNAČAJ I PRIMJENA SUPERKONDENZATORA

Elektrohemijski kondenzatori su uređaji koji omogućavaju skladištenje električne energije koja se akumulira iz obnovljivih izvora i brzo se isporučuje. Značaj elektrohemijskih kondenzatora ogleda se u visokoj brzini skladištenja i isporuke električne energije. Efikasni sistemi za skladištenje energije neophodni su u svakodnevnom životu za napajanje hibridnih/električnih vozila (slika 5) i elektronskih uređaja, za skladištenje energije iz obnovljivih izvora (vjetar i sunce), kao i za dugotrajnost uređaja poput pametnih telefona i tableta. Elektrohemijski kondenzatori imaju veću specifičnu snagu, ali manju gustinu energije od baterija. Mogu da skladište naelektrisanje pomoću brzih, površinski ograničenih procesa, elektrostatičke ili faradejske prirode, koje uzrokuje manju promjenu zapremine elektrode prilikom njihovog rada, što omogućava veliku stabilnost tokom višestrukog punjenja/pražnjenja, [21, 22, 33, 34]. Pored toga, značajna gustina snage i različitim metodama postignuta velika gustina energije omogućavaju široku primjenu elektrohemijskih kondenzatora, od malih uređaja za energetske elektroniku do velikih uređaja koji se koriste npr. za automobilske transport, kao i za isporuku snage i akumuliranje energije, zbog čega imaju značajnu prednost u odnosu na konvencionalne baterije čija je primjena ograničena zbog gustine snage i brzine punjenja [35]. Mana ovih uređaja jeste mala gustina energije, ali korišćenjem različitih metoda moguće je znatno povećati. Zbog toga je gustina energije postala glavni predmet istraživanja naučnika u cilju njenog povećanja različitim postupcima i metodama, kako bi se postiglo efikasno napajanje fleksibilne i nosive elektronike, a zatim i veće opreme.



Slika 5. Primjena EDLC za napajanje hibridnih/električnih vozila.

4. ELEKTROLITI SUPERKONDENZATORA

Elektrolit je jedan od najvažnijih sastavnih dijelova elektrohemijskih superkondenzatora zbog svojih prednosti jonske provodljivosti i kompenzacije naelektrisanja na obje elektrode. Do sada su istraživači razvili različite vrste elektrolita. Osnovna klasifikacija elektrolita za superkondenzatore je na vodene i organske elektrolite.

4.1. ORGANSKI ELEKTROLITI

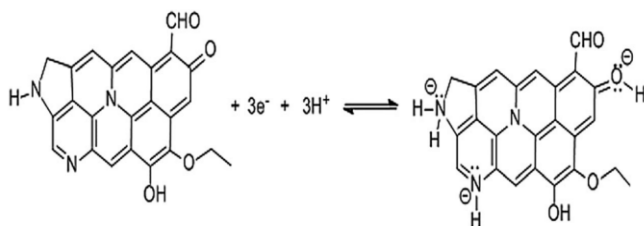
Organske elektrolite čine provodne soli rastvorene u organskim rastvaračima koje mogu da obezbijede napon od 3,5 V, što je mnogo više u odnosu na vrijednost napona kod vodenih elektrolita. Međutim, još uvijek postoje neki nedostaci kod organskih elektrolita, kao što su viša cijena, niža specifična kapacitivnost i lošija provodljivost, kao i bezbjednosni problemi povezani s zapaljivošću, isparljivošću i toksičnošću. Pažnju treba usmjeriti na dva glavna faktora koja su presudna u odabiru organskog elektrolita. Jedan je veličina jona izabranog elektrolita koja treba da bude usklađena s prečnikom pora ugljeničnih materijala kako bi se postigao maksimalni specifični kapacitet, jer u suprotnom, dostupnost jona elektrolita će biti ograničena. Drugi faktor je da organski elektroliti moraju da sadrže vrlo malo vode, ispod 3-5 ppm. U suprotnom, napon kondenzatora će biti znatno smanjen [36].

4.2. VODENI ELEKTROLITI

Vodeni elektroliti mogu ponuditi veću koncentraciju jona, manji otpor i mnogo veću jonsku provodljivost od organskih elektrolita. Na primjer, jonska provodljivost za 1M H_2SO_4 i 6M KOH na 25 °C je oko 0,8 i 0,6 S cm^{-1} , respektivno [36]. Vodeni elektroliti pokazuju nedostatak u mnogo užoj oblasti potencijala u kojoj su elektrohemijski stabilni (oko 1,2 V) nego organski elektroliti.

Vodeni elektroliti se mogu podijeliti na: kisele, neutralne i alkalne rastvore, među kojima su H_2SO_4 , KOH i Na_2SO_4 najpopularniji i najreprezentativniji elektroliti. Ova tri tipa elektrolita mogu se primjeniti u EDLC-ovima na bazi ugljenika, pseudokondenzatorima i hibridnim superkondenzatorima. Izbor elektrolita za superkondenzatore je jako bitan jer značajno utiče na pseudokapacitivna svojstva elektrodnih materijala na bazi ugljenika zbog različitog ponašanja površinskih funkcionalnih grupa u različitim elektrolitima.

Na primjer, azot piridinskog tipa, azot pirolnog tipa i kiseonik kinonskog tipa na površini ugljeničnih materijala mogu proizvesti pseudokapacitivne efekte u H_2SO_4 vodenom elektrolitu, povezane sa redoks procesima prikazanim na slici 6 [37]:



Slika 6. Redoks reakcije azota piridinskog tipa, azota pirolnog tipa i kiseonika kinonskog tipa na površini ugljeničnih materijala koje uzrokuju pseudokapacitivne efekte u H_2SO_4 vodenom elektrolitu.

Međutim, ovaj efekat je jedva primjećen u alkalnim i neutralnim elektrolitima. Na osnovu toga se može zaključiti da je veoma važan odabir odgovarajućeg elektrolita koji će podstaći profitabilne površinske funkcionalnosti na materijalima elektroda, kako bi se postigle optimalne performanse superkondenzatora.

Fizička i hemijska svojstva elektrolita imaju veliki uticaj na performanse superkondenzatora: kapacitet, gustinu snage, performanse brzine, mogućnost cikliranja i bezbjednost. Osnovni faktori koji utiču na ukupne performanse superkondenzatora su jonska provodljivost, pokretljivost jona, koeficijent difuzije, radijus jona i hidratiranih sfera, solvatacija jona, viskozitet, dielektrična konstanta, elektrohemijaska i termička stabilnost.

4.2.1. Provodljivost elektrolita

Jonska pokretljivost i provodljivost su važni faktori za procjenu performansi elektrolita. Provodljivost vodenih elektrolita je veća u poređenju sa organskim zbog niske dinamičke viskoznosti vodenih elektrolita. Provodljivost jona je u osnovi povezana sa pokretljivošću jona, koncentracijom nosilaca naelektrisanja, njihovom valencom i naelektrisanjem.

4.2.2. Efekat soli

Provodljivost može biti različita za različite soli u istom rastvaraču zbog interakcije između anjona i katjona i razlike u zapremini različitih anjona [38-40]. Provodljivost takođe varira u zavisnosti od koncentracije soli u istom sistemu. Broj slobodnih jona je dominantan pri niskoj koncentraciji soli, tako da optimalna koncentracija soli takođe može povećati jonsku provodljivost [41]. Kada postoji ravnoteža između viskoziteta i slobodnih jona, provodljivost će takođe biti veoma visoka. Ako je koncentracija soli u rastvaraču veoma visoka, anjoni i katjoni će se u rastvaraču snažno povezati sa neutralnim jonima, što smanjuje broj slobodnih jona i na taj način smanjuje provodljivost elektrolita. Međutim, provodljivost se obično smanjuje sa povećanjem koncentracije rastvora u sistemu jonske tečnosti visokog viskoziteta [42-45].

4.2.3. Elektrohemijska stabilnost

Elektrohemijska stabilnost je snažno povezana sa bezbjednošću i životnim ciklusom trajanja superkondenzatora. Elektrohemijska stabilnost ne zavisi samo od sastava elektrolita, već zavisi i od kompatibilnosti elektrolita sa elektrodom [46]. Od velikog značaja je sistematska studija o elektrohemijskoj stabilnosti elektrolita na različitim temperaturama. Specifični potencijali razlaganja nekih značajnih elektrolita su brojni istraživači istakli u svojim studijama [65–70] i pokazali da sistemi rastvarača, vrste soli i radne elektrode utiču na oblast potencijala u kojoj je elektrolit elektrohemijski stabilan.

4.3. ULOGA KATJONA I ANJONA RAZLIČITIH VODENIH ELEKTROLITA U SKLADIŠTENJU NAELEKTRISANJU

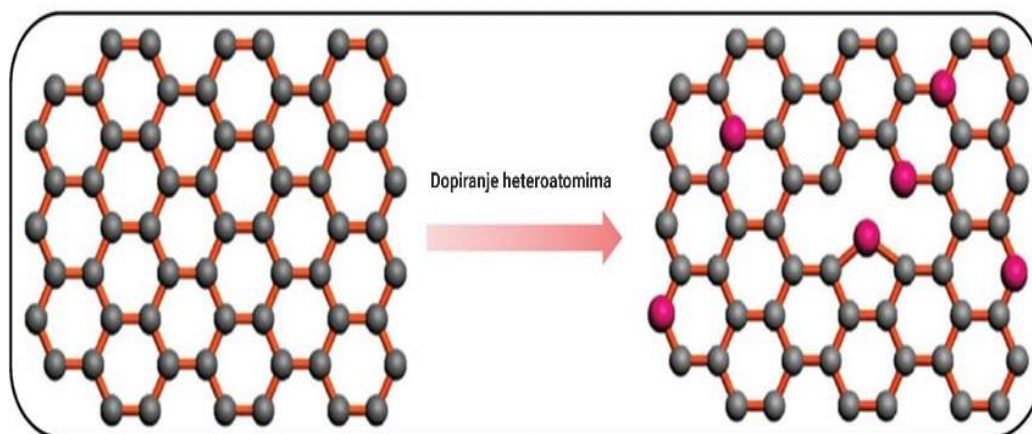
Vodne elektrolite karakteriše veća jonska provodljivost u odnosu na organske elektrolite, koja omogućava smanjenje ekvivalentnog serijskog otpora što rezultuje većom snagom superkondenzatora [47].

Prisustvo različitih katjona u elektrolitu utiče na elektrohemijske performance superkondenzatora, posebno na specifični kapacitet. Različite vrijednosti specifičnog kapaciteta koje se primjećuju su posledica različite provodljivosti i pokretljivosti katjona, kao i radijusa hidratanih jona. Veća provodljivost i pokretljivost jona omogućava brži prenos naelektrisanja, dok manji radijus hidratacione sfere jona doprinosi većoj adsorpciji jona na interfejsu elektrolit/elektroda. Superkondenzator sa elektrolitom čiji katjoni posjeduju navedene karakteristike, pokazaće najveću specifičnu kapacitivnost i stabilnost.

Anjoni elektrolita takođe imaju veliki uticaj na performance superkondenzatora. Veća provodljivost i jonska pokretljivost obezbjeđuju veće vrijednosti specifičnog kapaciteta. Anjoni sa velikim radijusom hidratacione sfere doprinijeće smanjenju akumulacije jona u porama, a samim tim i male vrijednosti specifičnog kapaciteta. Dakle, veliki uticaj na performanse superkondenzatora ima i radijus hidratacione sfere anjona.

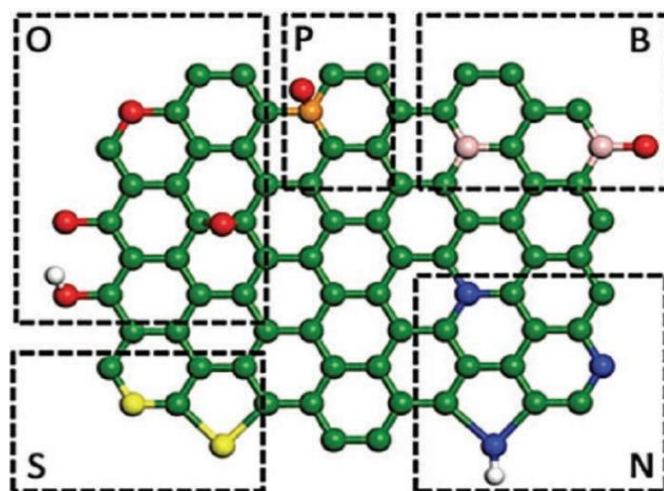
5. DOPIRANJE

Dopiranje predstavlja proces ugradnje heteroatoma u grafitnu strukturu na površini electrode [48]. Dopiranje heteroatomima uključuje zamjenu nekih atoma ugljenika u ugljenikovom skeletu heteroatomima (slika 7) uključujući, ali ne ograničavajući se na N, B, O, F, P, S, Cl, Br, I, Se i Sb [49].



Slika 7. Proces dopiranja grafitnog ugljenika heteroatomima.

Uvođenje heteroatoma različite veličine i elektronegativnosti u strukturu polaznog ugljeničnog materijala [50] izaziva redistribuciju naelektrisanja između atoma ugljenika prenosom naelektrisanja sa heteroatoma, što dovodi do modifikacije elektronskih i drugih svojstava [51, 52]. Redistribucija naelektrisanja se može postići direktnim prenosom naelektrisanja sa akceptora/donora elektrona (tj. dopiranje prenosom naelektrisanja) ili uvođenjem defekata (tj. defektno dopiranje). Pored visoke specifične površine, odgovarajuće veličine pora i električne provodljivosti, funkcionalizacija površine je još jedan efikasan pristup za poboljšanje kapacitivnih performansi ugljeničnih materijala. Najpopularniji heteroatomi za dopiranje ugljenika su azot, kiseonik, bor, fosfor i sumpor. Modeli različitih ugrađenih heteroatoma u strukturu grafena prikazani su na slici 8.

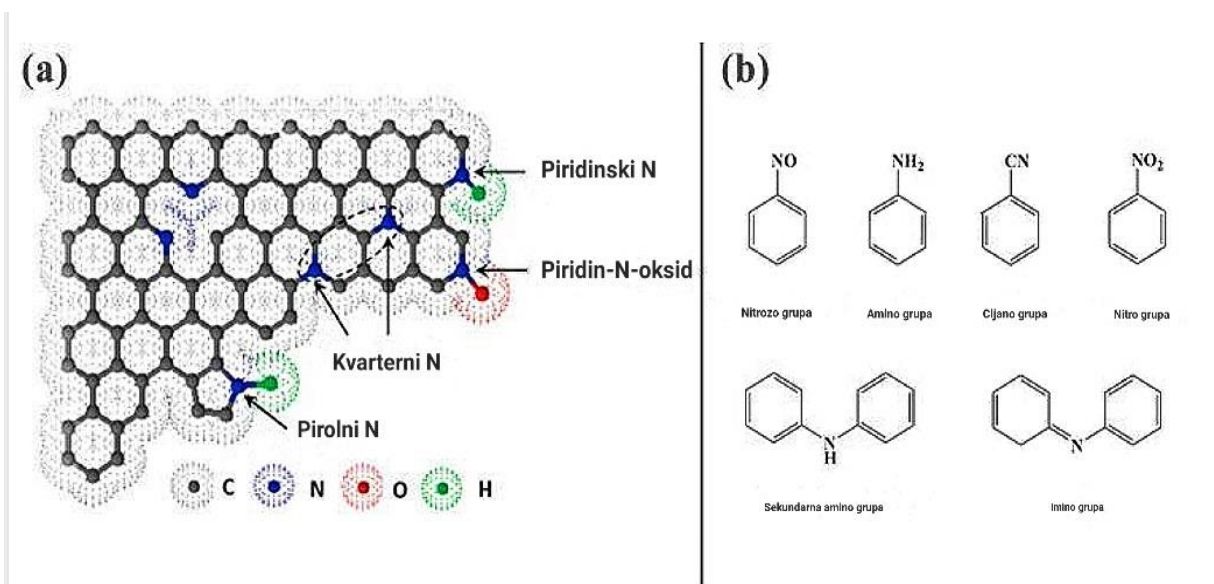


Slika 8. Šematski prikaz modela različitih heteroatoma (B, N, O, S i P) dopiranog grafena. Zelene, ružičaste, plave, crvene, žute i narandžaste sfere označavaju atome C, B, N, O, S i P, respektivno [49].

5.1. TIPOVI N-FUNKCIONALNOSTI NA POVRŠINI MATERIJALA

Ugljenični materijali koji sadrže azot su široko istraženi kao elektrodni materijali za superkondenzatore i pokazali su odlične performanse. N atomi se lako inkorporiraju u ugljenični materijal, jer imaju veliku elektronegativnost i njihov radijus je veoma blizak atomima ugljenika [53]. Postoji podjela na dvije osnovne grupe koje opisuju oblik prisutnih N atoma u materijalu:

- **Hemijski azoti** – opisuju N u obliku površinskih funkcionalnih grupa kao što su amino grupa ($-\text{NH}_2$), nitro grupa ($-\text{NO}_2$), nitrozo grupa ($-\text{NO}$), cijano grupa ($-\text{CN}$) itd.;
- **Strukturni azoti** – opisuju N koji je direktno vezan za ugljenik na ugljeničnom skeletu, uključujući piridin/piridon azot (N-6), pirolni azot (N-5), kvarterni azot (N-Q) i piridin-N-oksid (N-X).



Slika 9. Tipovi funkcionalnih grupa azota kod ugljeničnih materijala: a) Strukturni N. [54] b) Hemijski N [55].

Na slici 9 pod a) N atomi u obliku N-6 i N-5 su povezani sa C atomima na ugljenikovom skeletu i formiraju šestougao i petougao, respektivno. N-Q se odnosi na N-atome u sloju grafena koji su vezani za tri C atoma u sp^2 konfiguraciji, dok N-X predstavljaju atome N u azotnim oksidima koji se vezuju za C atome u šestočlanom prstenu. Strukturni N ima veću stabilnost, od hemijskog N. N-Q i N-X su najstabilniji, a zatim slijede N-5 i N-6 [56]. Tokom procesa termičke obrade, temperatura je kritični faktor za određivanje N vrsta formiranih u sintetisanim materijalima.

Postoje dva osnovna postupka ugradnje N atoma u strukturu ugljeničnih materijala:

- **Proces sinteze in-situ** – gdje se prekursori koji sadrže N i C atome direktno koriste za dobijanje biouglja dopiranog azotom.

- **Post-tretman** – tretiranje sintetisanog biougla hemikalijama koje sadrže N-atome. Metoda naknadnog tretmana predstavlja tretiranje već pripremljenog biougla sa N dopantom, kako bi se azot ugradio u ugljenične materijale.

5.2. PROCES IN-SITU SINTEZE

In-situ sinteza podrazumijeva dva načina ugradnje N-atoma u strukturu ugljeničnog materijala. Prvi način predstavlja proces u kome se kao prekursor koristi biomasa koja sadrži azot i kao takva podliježe direktno karbonizaciji, a drugi način in-situ sinteze je miješanje biomase i hemikalija koje sadrže N-atome, nakon čega dobijeni materijal podliježe procesu karbonizacije.

5.2.1. Piroliza otpadne biomase koja sadrži N

Otpadna biomasa koja sadrži azot često se koristi kao prekursor da dobijanje aktivnog ugljenika. Istraživači i naučnici sintetisali su aktivne ugljenike odličnih karakteristika korišćenjem otpadne biomase bogate azotom kao što su ljuske rakova [57] sijeno [58], zrna kafe [59], klip kukuruza [60], ljuske argana [61].

Temperatura pirolize biomase bogate azotom ima značajan uticaj na sadržaj N-atoma i vrsta N-atoma sintetisanog biougla. Porastom temperature pirolize, povećava se sadržaj pepela, a organske komponente koje sadrže azot i neke generisane N-funkcionalne grupe se razlažu, što dovodi do smanjenja sadržaja azota. Nestabilne N-funkcionalne grupe se na višim temperaturama mogu konvertovati u stabilne. Na primjer, pirolizom bambusa tretiranog KOH pod atmosferom NH_3 , dobijen je biougalj sa maksimalnim sadržajem N od 7,0% i sa većinom vrsta N-5 i N-6 [62]. Daljim dodavanjem KOH, količina N-5 i N-X se povećala, a sadržaj N-Q smanjen, dok uticaj na N-6 nije primijećen.

5.2.2. Piroliza kompleksa otpadne biomase i hemikalija koje sadrže N

Drugi način sinteze biougla dopiranog azotom jeste korišćenje otpadne biomase koja sadrži malu količinu azota ili je čak uopšte ne sadrži, i hemikalija koje sadrže azot, nakon čega se vrši proces karbonizacije. Tokom procesa pirolize, hemikalije bogate azotom se razlažu i stvaraju gasove koji sadrže N na određenoj temperaturi, kao što je NH_3 , inkorporirajući N-grupe na površinu ugljenikau [63]. Generisani proizvodi u čvrstom stanju koji sadrže N putem razgradnje hemikalije bogate azotom mogu se ugraditi u ugljenični skelet, čime se stvaraju N-funkcionalne grupe. Dodavanje hemijskog aktivatora takođe utiče na inkorporaciju N-atoma [64].

5.2.3. Post-tretman – tretman tretiranja sintetisanog biougla hemikalijama koje sadrže N

Za postizanje boljih performansi ugljeničnog materijala, nakon sinteze biougla može se izvršiti ugradnja N atoma u njegovu strukturu korišćenjem hemikalija koje sadrže azot, među kojima su najčešće korišćene urea [65-67] i melamin [68]. Na taj način se uz dalje žarenje ugljeničnog materijala postiže njegova veća funkcionalnost. Na određenoj temperaturi, urea i melamin se razlažu i oslobađaju NH_3 , koji može da generiše N-funkcionalne grupe [69-71]. U brojnim studijama je prikazano povećanje sadržaja azota u ugljeničnom materijalu koji je nakon karbonizacije tretiran ureom ili melanimom i dalje podvrgnut procesu žarenja na visokim temperaturama (preko 700 °C) [72, 73]. Još jedan od koraka koji doprinosi boljoj inkorporaciji azota u strukturu ugljeničnog materijala je proces oksidacije biougla prije tretiranja hemikalijama koje sadrže azot [74].

5.3. UTICAJ RAZLIČITIH N-FUNKCIONALNIH GRUPA NA KARAKTERISTIKE UGLJENIČNOG MATERIJALA

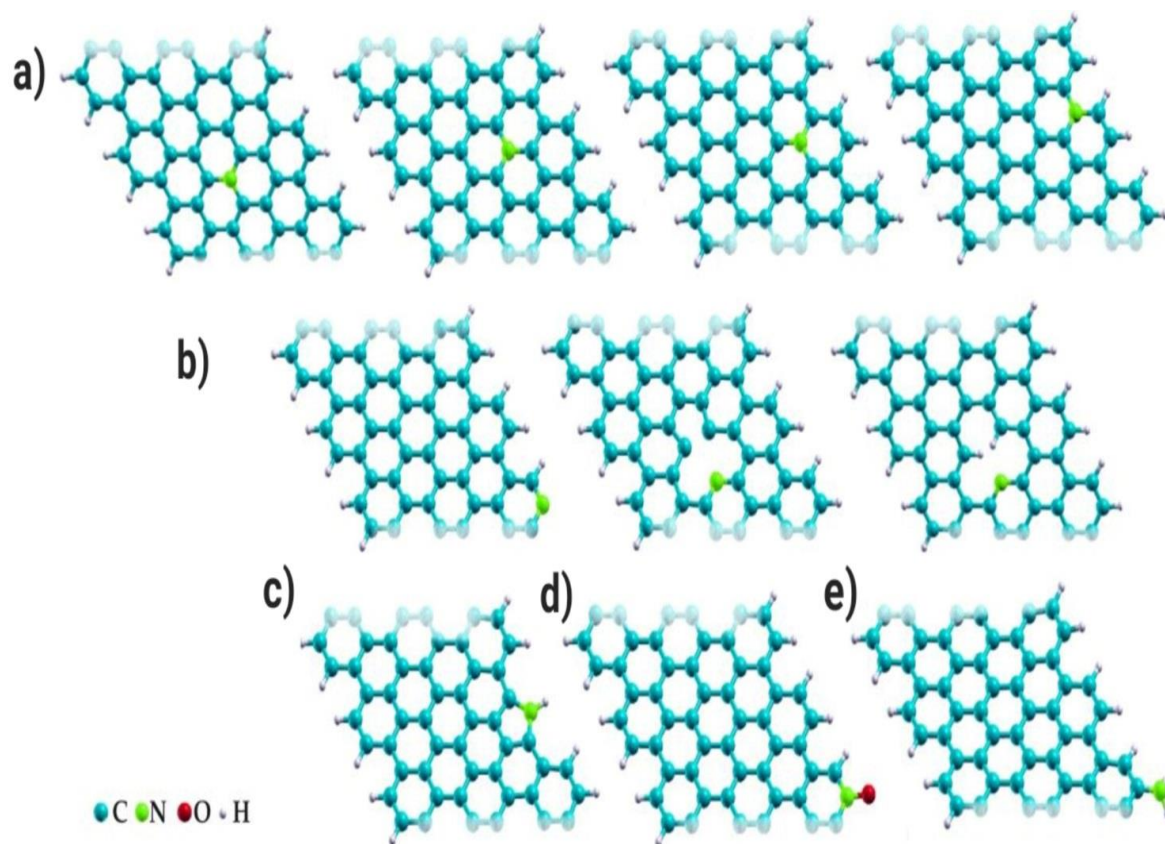
Prisustvo N-konfiguracija u ugljeničnoj strukturi zavisi od energije koja se dobija tokom sinteze. Obično se periferno vezivanje poput amida, aromatičnih amina i protoniranih amida javlja na niskim temperaturama procesa sa lokalizovanim naelektrisanjem i uglavnom su nestabilne. Piridin, pirol, aromatični amini, kvaternarni azot i protonirani piridin koji se formiraju na relativno višoj temperaturi sa delokalizovanim naelektrisanjem, igraju ključnu ulogu u elektrohemijskim performansama [75-77]. Formiranje kvaternarnog azota (N-Q) generalno zahtijeva visoke temperature (iznad 750 °C) i N-Q je stabilniji na visokim temperaturama karbonizacije od konfiguracija zasnovanih na N-grupi na periferiji grafitne strukture [78, 79].

Sadržaj azota i raspodjela azotnih grupa prisutnih u konačnom dopiranom materijalu zavise prvenstveno od temperature zagrijavanja i trajanja zagrijavanja. Štaviše, sadržaj azota generalno opada kako temperatura raste zbog gubitaka termički manje stabilnih ivičnih grupa, dok grafitne grupe ostaju [80]. Stoga je važno uzeti u obzir uslove dopiranja koji će dovesti do optimalne količine dopiranog azota. Dopiranje azotom posle tretmana pruža jednostavan način za uvođenje azotnih grupa u sintetisani aktivni ugljenik. Ovaj metod omogućava da se različiti pripremljeni ugljenični materijali međusobno porede kroz isti proces dopiranja i koji može pomoći da se istaknu ključne razlike u finalnim proizvodima.

Dakle, azot može biti prisutan u strukturi grafena u pirolnim, piridinskim ili grafitnim prstenovima (slika 10) [48]. Azot piridinskog tipa je sp^2 vezan za dva atoma ugljenika i donira jedan π elektron aromatičnom sistemu, azot pirolnog tipa je povezan sa fenolnom ili karbonil grupom na susjednom atomu ugljenika petočlanog prstena, dok je azot kvaternarnog tipa vezan za tri atoma ugljenika u centralnom položaju slojeva grafena [81]. One grupe sa azotom smještenim na ivicama slojeva grafena, kao što su azot piridinskog tipa i azot pirolnog tipa,

uvode efekat pseudokapacitivnosti, dok azot kvaternarnog tipa koji nosi pozitivna naelektrisanja može da podstakne prenos elektrona kroz ugljenik [82].

Pozitivno naelektrisani kvaternarni azot (N-Q) i piridinski azot-oksidi doprinose paru elektrona provodnom π -sistemu, što rezultuje poboljšanim prenosom elektrona preko interfejsa elektroda/elektrolit i poboljšava elektronsku provodljivost [83]. Kvaternarni azot doprinosi pseudokapacitivnosti na osnovu N-Q doprinosa procenjenog na osnovu poređenja XPS rezultata između dva N-dopirana uzorka grafena [84]. Povećani sadržaj kiseonika i njegove odgovarajuće promjene mogu takođe doprinijeti poboljšanim superkapacitivnim performansama.

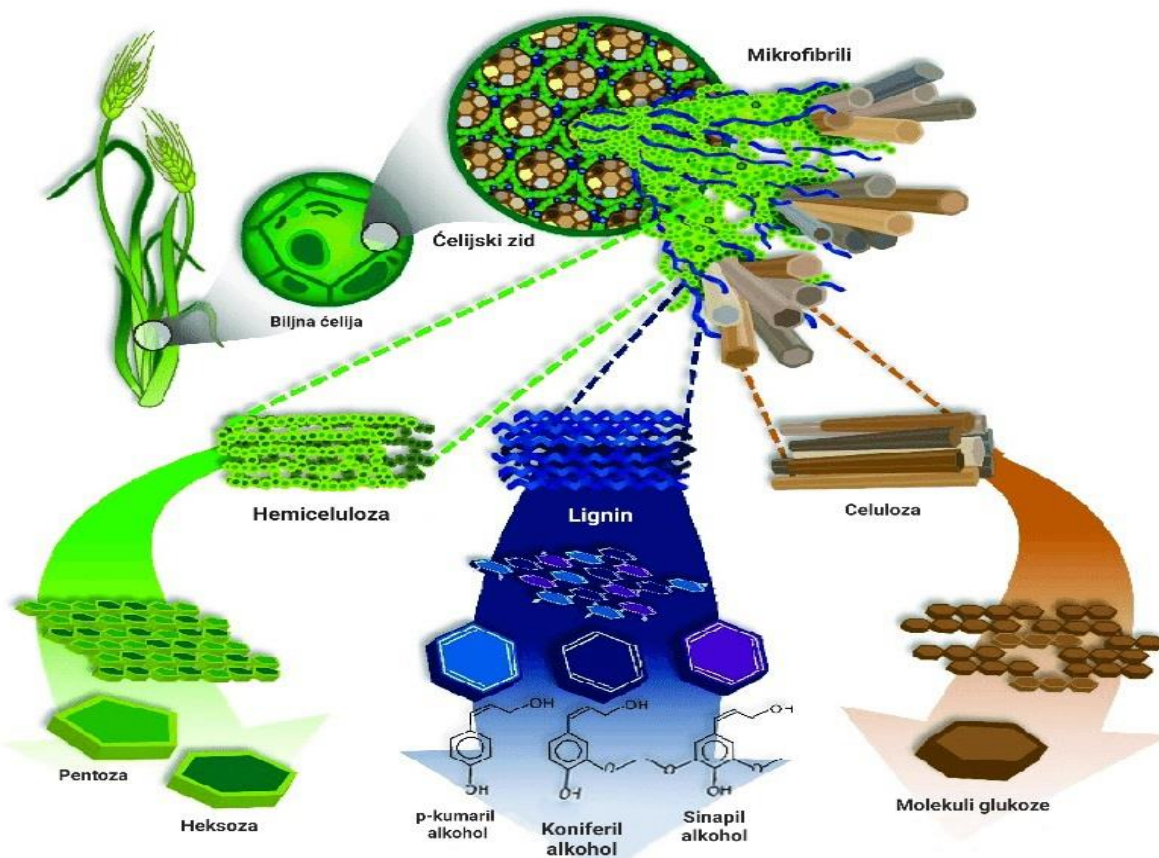


Slika 10. Prikaz oblika azota prisutnih u strukturi grafena: a) kvaternarni azot u različitim položajima; b) piridinski azot na ivici i u ravni grafena bez zasićenja vodonikom i sa zasićenjem vodonikom, c) pirolni azot; d) piridinski azot-oksidi i e) amino-grupa [85].

6. SINTEZA I AKTIVACIJA UGLJENIKA

Tokom termičke obrade prekursora biomase, hemiceluloza, celuloza i lignin (slika 11) se razlažu različitim brzinama i u različitim oblastima temperature. Dok se lignin pirolizuje u širokom temperaturnom opsegu i pokazuje ponašanje karakteristično za čvrsta goriva, razlaganje hemiceluloze i celuloze je oštro u uskom temperaturnom opsegu. Visok sadržaj celuloze takođe igra ključnu ulogu u razvoju strukture mezopora u aktivnom ugljenika, dok lignin, na primjer, može da podstakne formiranje slojevite strukture i povećanje broja mikropora tokom pripreme aktivnog ugljenika.

Elektroda od aktivnog uglja napravljenog od celuloze, ima odlične elektrohemijske performanse, visoki specifični kapacitet i izvanrednu stabilnost sa 96% zadržavanja kapacitivnosti nakon 5000 ciklusa punjenja/praznjenja [86]. Materijali bogati ligninom su takođe korisni kao alternativni sirovi prekursori za pripremu ugljenične elektrode. Hemiceluloza takođe može biti atraktivna sirovina za pripremu aktivnog ugljenika.



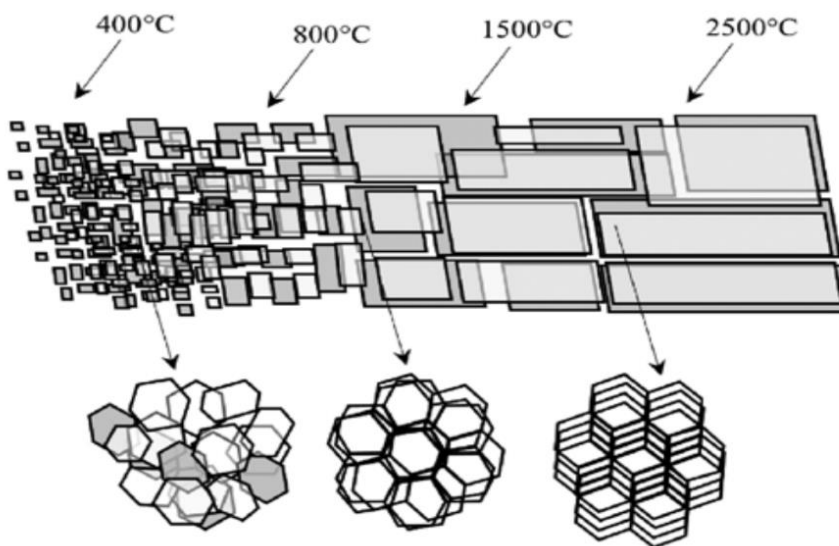
Slika 11. Strukturni izgled hemiceluloze, lignina i celuloze.

Piroliza je proces u kome termohemijskom konverzijom biomase, primjenom toplote, dolazi do razgradnje organskih materijala raskidanjem ugljovodoničnih veza kako bi se transformisala u bogatiji oblik energije. Piroliza se smatra početnom fazom svih tehnologija

termohemijske konverzije jer uključuje sve hemijske reakcije za formiranje čvrstog proizvoda - ugljenika, tečnog proizvoda - bio-ulja i gasovitog proizvoda – biogasa, koje se odigravaju u uslovima bez kiseonika ili u uslovima sa ograničenim prisustvom kiseonika [87]. Sinteza aktivnog ugljenika se može odvijati u jednom koraku koji uključuje i fizičku ili hemijsku aktivaciju ili putem procesa koji se odvija u dva koraka, prvi je karbonizacija, a drugi aktivacija [88-90]. Proces sinteze u dva koraka obezbeđuje veću kontrolu procesa i veće površine u konačnom aktiviranom ugljeniku. Za proces u dva koraka, karbonizacija uključuje temperature u rasponu od 600-900 °C u inertnoj atmosferi stvarajući biougalj obogaćen ugljenikom. Ovo dovodi do povećanja specifične površine (SSA) do nekoliko stotina m^2g^{-1} kako se elementarni sastav i struktura menjaju.

6.1. PROCES KARBONIZACIJE

Karbonizacija je proces termičke degradacije biomase u odsustvu kiseonika, u kome dolazi do konverzije organskih materijala u ostatke bogate ugljenikom. Karbonizacija se odvija zagrijavanjem biomase na temperaturama preko 400 °C u trajanju od nekoliko sati. U zavisnosti od primjene, kao proizvodi karbonizacije mogu se dobiti različiti materijali, a najznačajniji je aktivni ugalj za potrebe skladištenja energije u superkondenzatorima. Karbonizacijom se uklanjanja višak vlage i isparljivih materija u biomasi, povećava sadržaj ugljenika i olakšava sledeći korak aktivacije.



Slika 12. Šema uticaja temperature na strukturu aromatičnih prstenova biouglja koji postaju sve više turbostratično raspoređeni, a zatim i grafitne prirode [91].

Na slici 12 je šematski prikazan uticaj temperature na strukturu biouglja u kojoj aromatični prstenovi postaju turbostratično raspoređeni, a zatim dobijaju grafitni karakter [91]. Debiagi i saradnici [91] su u svojim studijama prikazali razlaganje celuloze i hemiceluloze na

300-350 °C pri čemu se formirao alifatični ugljenik. Iznad 400 °C, primjećeno je da ove alifatične grupe ugljenika opadaju, sa oslobađanjem lakih ugljovodonika. Sa porastom temperature pirolize brzo opadaju karboksilne, karbonilne i acetatne grupe. Takođe je uočen prekid slabijih veza i rast aromatičnih klastera u uglju, porast C-C aromatičnih i gubitak C-H, C-O i C-O-C aromatičnih grupa. Na osnovu toga je utvrđeno da se sintetisani ugljenik razvijao od manje uređenog ugljenika do rastućeg rasporeda aromatičnih klastera i struktura sličnih grafitima (slika 12). Vrsta prekursora koji se koristi za sintezu ugljenika ne utiče na rast aromatičnih klastera koji se uvijek stvaraju na visokim temperaturama karbonizacije, pri čemu dolazi do intenzivnije grafitizacije. Na temperaturama iznad 1000 °C ugljenik postaje dosta uređeniji što može da dovede do smanjenja poroznosti i težine materijala.

Razgradnja biomase se odvija do visokih temperature kako bi se postigao što veći sadržaj fiksnog ugljenika, međutim to rezultuje manjom gustinom energije. Taj nedostatak se može nadomjestiti procesom aktivacije. Prije procesa aktivacije neophodno je usitniti sirovu biomasu kako bi dostupnost površine bila veća i ujednačila se veličina čestica karbonizovanih materijala.

6.2. PROCES HIDROTERMALNE KARBONIZACIJE (HTC)

Proces hidrotermalne karbonizacije predstavlja termohemijski proces u kome se vlažna biomasa pretvara u čvrsti proizvod, hidrougalj, u blažim radnim uslovima u poređenju sa drugim tehnologijama konverzije. Postoje dvije vrste procesa:

- **Visokotemperaturni HTC proces** – izvodi se na temperaturama 300-800 °C i
- **Niskotemperaturni HTC proces** – izvodi se do temperature od 300 °C, pri čemu nastaju ugljenični materijali reakcijama dehidratacije i polimerizacije.

Temperature tokom HTC procesa se obično kreću od 180 °C do 250 °C. Struktura hidrouglja je homogena nezavisno od originalne sirovine, što predstavlja prednost u primjeni kao čvrstog goriva u postrojenjima za proizvodnju toplotne i električne energije. Proces se obično sprovodi u alkalnim uslovima, a vrijeme zadržavanja kreće se od minuta do nekoliko sati, u zavisnosti od karakteristika proizvoda koji se dobijaju. Što je viša temperatura, a samim tim i veći pritisak, veći je sadržaj ugljenika u hidrouglju, iako ukupan prinos čvrste supstance postaje manji.

6.3. AKTIVACIJA UGLJENIKA

Proces aktivacije ugljenika se na osnovu aktivacionih agenasa može podijeliti na dva tipa, a to su fizička i hemijska aktivacija. Ovi procesi aktivacije mogu se izvesti kao aktivacija u jednom koraku ili kroz proces u dva koraka u kome proces karbonizacije prati aktivacija. Tokom

procesa karbonizacije, atomi ugljenika se preuređuju kako bi dali grafitne strukture koje stvaraju početnu poroznost karbonizovanog materijala.

6.3.1. Fizička aktivacija

Fizičkom aktivacijom biougalj se dalje aktivira korišćenjem pare, ugljen-dioksida, vazduha, inertnog gasa (npr. Ar ili N₂) ili mješavine gasova kao aktivacionog agensa na temperaturama 350-1000°C, što dovodi do povećanja poroznosti ugljenika. Agens za aktiviranje se adsorbuje i disosuje u aktivnim mjestima ugljeničnih površina, stvarajući gasove koji se, zauzvrat, mogu adsorbovati na aktivnim mjestima, čime ih inhibiraju. Navedena reakcija je reverzibilna, a aktivna mjesta se kontinuirano formiraju nakon stvaranja poroznosti.

6.3.2. Hemijska aktivacija

Hemijska aktivacija uključuje miješanje biougla sa aktivacionim agansom i naknadno zagrijavanje u inertnoj atmosferi između 400-900 °C. Aktivacioni agens djeluje kao sredstvo za dehidrataciju, reagujući sa ugljenikom u uglju i izazivajući poroznost kroz evoluciju gasa i preko jonske impregnacije slojeva ugljenika [92, 93]. Agensi za aktivaciju se nakon tretmana moraju isprati i ukloniti sa ugljenične rešetke.

U procesu hemijske aktivacije, organski prekursori se aktiviraju pomoću aktivacionih agenasa kao što su: NaOH, KOH, K₂CO₃, H₃PO₄ ili ZnCl₂. KOH je preferirani hemijski aktivacioni agens zbog svoje sposobnosti da generiše značajnu poroznost kroz svoje reakcione puteve i široke pokrivenosti njegovih mehanizama u literaturi [94, 95]. Međutim, sve veću primjenu kao aktivacionog agensa u istraživanjima dobija ZnCl₂. Najbolje rezultate aktivacije cink-hloridom daju prekursori koji imaju visok sadržaj isparljivih materija i kiseonika, kao što je to slučaj sa lignoceluloznim prekursorima. Glavni nedostaci ovog vida aktivacije su kasnija nedovoljna efikasnost regeneracije upotrebljenog cink-hlorida, prisustvo rezidualnog cinka u dobijenom aktivnom uglju, toksičnost i loš uticaj na životnu sredinu. Ovako dobijeni aktivni ugalj uglavnom ima viši adsorpcioni kapacitet i širu raspodjelu pora nego u slučaju termičke aktivacije [96]. Ovaj proces aktivacije se može sprovesti direktno iz sirove biomase ili karbonizovanog biougla. Aktivacioni agensi se miješaju sa uzorcima ugljenika da bi se obezbijedila veća poroznost materijala i na taj način poboljšale karakteristike istog. U zavisnosti od aktivacionog agensa, na višim temperaturama se odvijaju različite reakcije složenog mehanizma sa celulozom, hemicelulozom i ligninom koji se nalaze u prekursoru ugljenika. Tokom raspadanja, aktivacioni agensi djeluju kao dehidrirajući i oksidacioni agensi, otvarajući na taj način nedostupne pore, omogućavajući formiranje novih pora i/ili povećanje postojećih pora uz sprečavanje stvaranja katrana i pepela. Ovaj proces se odvija na relativno umjerenim temperaturama (300–800 °C) u zavisnosti od vrste prekursora. U završnom koraku hemijske

aktivacije, aktivni ugljenik se nekoliko puta ispere vodom da bi se uklonili preostali tragovi aktivacionog agensa [97].

Svojstva površine aktivnog uglja zavise od materijala prekursora, aktivacionog agensa i načina pripreme. U zavisnosti od primjene, aktivni ugljenici se mogu modifikovati tako da poboljšaju određena svojstva uvođenjem funkcionalnih grupa na površinu ugljenika.

7. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

Otpadna biomasa je jeftina, obnovljiva i ekološki prihvatljiva sirovina koja se koristi za proizvodnju ugljeničnih materijala. Ugljenični materijali za superkondenzatore koji su dobijeni iz otpadne biomase pokazuju dobre performance kao što su netoksičnost, visoka specifična površina, dobra elektronska provodljivost, visoka hemijska stabilnost i širok opseg radne temperature. Uzimajući u obzir veliki izbor otpadne biomase kao prekursora za sintezu ugljeničnih materijala, njenu pristupačnost, ekonomski i ekološki aspekt, kao i karakteristike dobijenih elektrodnih materijala za skladištenje energije, sinteza aktivnog ugljenika iz otpadne biomase, u cilju dobijanja elektrodnih materijala za skladištenje energije, sve više privlači pažnju istraživača.

Korišćenjem uree kao izvora azota i korijena lotosa kao prekursora, hemijskom aktivacijom pomoću $MgCl_2$ sintetisan je porozni ugljenik veoma dobrih elektrohemijskih performansi [98].

Li i saradnici [99] su pokazali da porozni biougalj dopiran azotom sintetisan iz pasulja kao prekursora dostiže visok specifični kapacitet od 284 Fg^{-1} pri gustini struje od $0,1 \text{ Ag}^{-1}$ u $6M \text{ KOH}$.

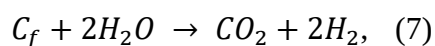
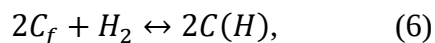
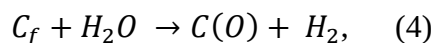
Slične vrijednosti kapaciteta pokazuje i azotom dopiran ugljenični materijal dobijen iz glukoze hemijskom aktivacijom, uz korišćenje melamina kao izvora azota [100]. Proces dopiranja se prvenstveno javlja na mjestima koja sadrže kiseonik na površini elektrode [100-103]. Teorija funkcionalne gustine u studijama pokazala je da proces dopiranja azotom dovodi i do bolje apsorpcije vodonik peroksida na površini elektrode [104].

Karbonizacijom komine grožđa pomiješane sa ureom kao izvorom azota sintetisan je jeftin i visoko porozan biougalj velike specifične površine ($2221,4 \text{ m}^2/\text{g}$) i visokog kapaciteta (446 Fg^{-1} pri gustini struje od $0,1 \text{ Ag}^{-1}$ u $1M$ rastvoru H_2SO_4) [106].

Rast aromatičnih klastera je uvijek prisutan na većim temperaturama karbonizacije, bez obzira na vrstu prekursora koji je korišćen za sintezu ugljenika [100]. Zagrijavanje aromatičnih klastera dovodi do povećanja grafitizacije, što su i opisali Emmerich i saradnici [101]. Cao i saradnici [102] su takođe primjetili rast aromatičnih klastera, od 20 do 80 atoma ugljenika pri temperaturama od $400 \text{ }^\circ\text{C}$ do $700 \text{ }^\circ\text{C}$ prilikom pirolize javorovog drveta, što ukazuje na pojavu

većih klastera pri visokim temperaturama. Na temperaturama preko 700 °C, formira se turbostratični ugljenik [103]. Pri daljem porastu temperature iznad 1000 °C, dolazi do smanjenja poroznosti kako ugljenik postaje sve grafitniji i uređeniji. Ovaj proces dovodi do smanjenja težine originalne sirovine, sa neto prinosom ugljenika u rasponu od 30-70% [107-109].

Cha i saradnici [110] su objasnili u svom radu fizičku aktivaciju njenom podjelom na faze. U prvoj fazi neorganizovani segmenti karbonizovanog materijala u ugljeniku se razlažu, stvarajući fine pore u ugljeničnom materijalu, čime se povećava površina. U drugoj fazi aktivacijom parom, ugljenik sa finim porama podliježe proširenju pora usled gubitka ugljenika kroz reakcije (4-7):



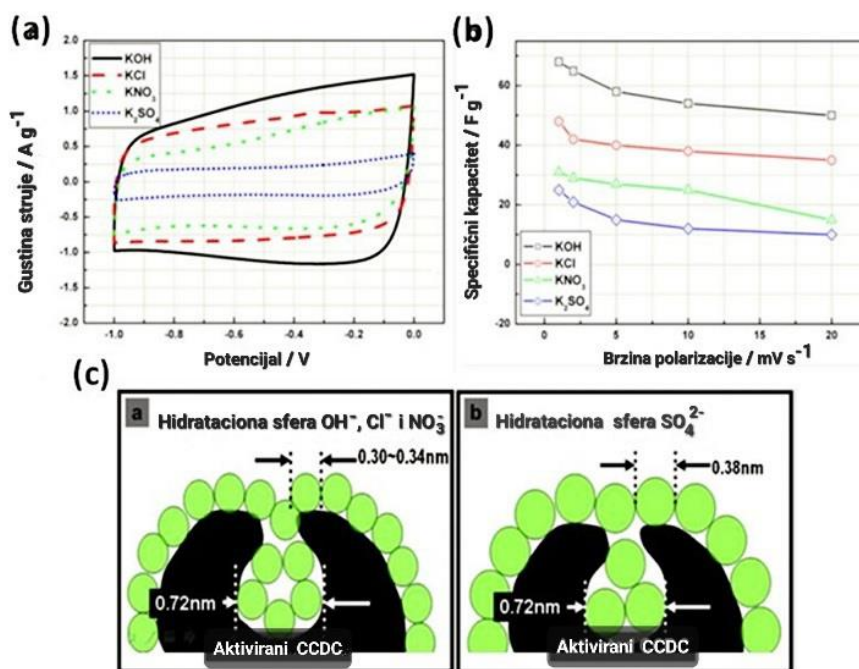
gdje je C_f aktivno mjesto bez ugljenika, $C(O)$ je površinski kompleks kiseonika i $C(H)$ predstavlja hemisorpciju vodonika. Brzina povećanja poroznosti je povezana sa sadržajem pepela i prirodom pora u uglju. Reakcije 4 i 6 pokazuju da se vodonik stvara i reaguje sa ugljenikom, dok reakcije 5 i 7 pokazuju smanjenje ugljenika. Karakteristike fizičke aktivacije zavise od biouglja koji se aktivira, aktivacionog gasa i reakcionih uslova [110].

Zou i saradnici [111] sintetisali su aktivni ugljenik koristeći kao prekursor šećernu trsku u kombinaciji sa ureom, koji pokazuje visoku specifičnu površinu ($2905,4 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ u poređenju sa $1129 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ za nedopirani aktivni ugljenik) i povećani sadržaj površinskih funkcionalnih azotnih grupa (2,63 tež. % prema 0,33 tež. % za nedopirani aktivni ugljenik). N-dopirani aktivni ugljenik dostigao je kapacitet u vrijednosti od $350,8 \text{ Fg}^{-1}$ (u odnosu na $203,8 \text{ Fg}^{-1}$ za nedopirani uzorak) pri gustini struje $1,0 \text{ Ag}^{-1}$ u $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ sa dobrim zadržavanjem kapacitivnosti od 69,6 % kada je gustina struje 100 Ag^{-1} .

Zhu i saradnici [112] su proučavali uticaj različitih katjona elektrolita (H^+ , K^+ , Na^+ i Li^+) na elektrohemijske performanse superkondenzatora na bazi grafena/polipirola, a rezultati su pokazali značajnu razliku u vrijednosti specifičnog kapaciteta ($280,3$, $255,4$, $210,4$ i $197,9 \text{ Fg}^{-1}$ pri brzini polarizacije 5 mVs^{-1} za HCl , KCl , NaCl i LiCl , respektivno). Razlika u specifičnoj kapacitivnosti nastala je zbog različite provodljivosti i pokretljivosti katjona, kao i zbog različitih radijusa hidratiranih jona. Joni Li^+ su pokazali najveći radijus hidratacione sfere zbog jakih interakcija izazvanih velikom površinskom gustinom naelektrisanja i njihova jonska pokretljivost je shodno tome manja u odnosu na K^+ jone. Velika pokretljivost H^+ jona je posljedica tzv. njihovog štafetnog mehanizma kretanja u vodenim rastvorima. H^+ jon posjeduje najveću molarnu jonsku provodljivost u poređenju sa K^+ , Na^+ i Li^+ . H^+ joni takođe dobijaju malu gustinu

naelektrisanja (slaba solvataciona interakcija sa molekulom vode koja favorizuje lakšu polarizaciju tokom procesa desolvatacije) što dalje pomaže jonima H^+ da lako uđu u materijal elektrode tokom redoks reakcija. Veća provodljivost i jonska pokretljivost omogućavaju brz prenos naelektrisanja, a manji radijus hidratacione sfere nudi veću adsorpciju jona na interfejsu elektrolit/elektroda. Zbog malog radijusa hidratiranih jona i najveće provodljivosti i jonske pokretljivosti, superkondenzator sa HCl kao elektrolitom pokazao je najveću specifičnu kapacitivnost do $280,3 \text{ Fg}^{-1}$ i dugoročnu stabilnost ciklusa koja je mnogo zavisila od katjonskih vrsta.

Vang i dr. su proučavali efekat različitih anjona elektrolita (OH^- , SO_4^{2-} , Cl^- i NO_3^-) na elektrohemijske performanse ugljenika, pri čemu je zbog veće provodljivosti i jonske pokretljivosti uočena značajna razlika u specifičnom kapacitetu samo promjenom anjonskih vrsta u elektrolitima (KOH, KCl, KNO_3 i K_2SO_4). Veća provodljivost rezultuje većim specifičnim kapacitetom ugljenika u KOH u odnosu na kapacitete u KCl, KNO_3 i K_2SO_4 elektrolitima kao što je prikazano na slici 13a,b.

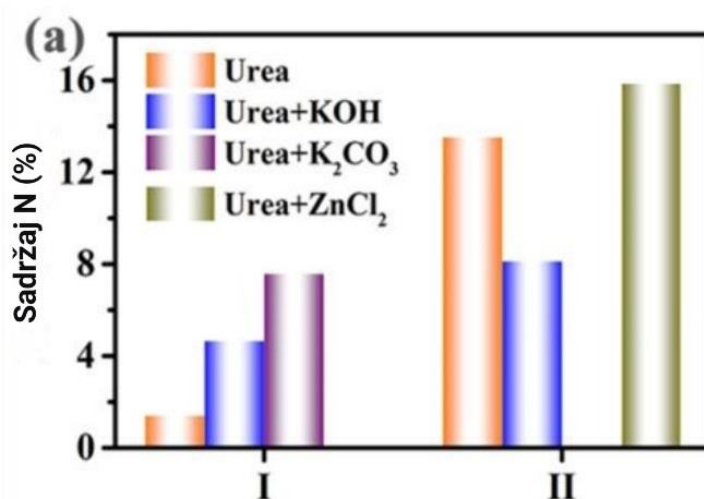


Slika 13. (a) Ciklični voltamogrami aktiviranih CCDC superkondenzatora u vodenim elektrolitima od 0,5M K_2SO_4 , 2M KCl, 1M KNO_3 i 6M KOH (20 mVs^{-1}), (b) specifični kapacitet superkondenzatora pri različitim brzinama skeniranja. (c) Šematski dijagram odnosa jona hidratacione sfere i pora [113].

OH^- jon ima veću provodljivost ($198 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$) i jonsku pokretljivost ($2,06E^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}\text{V}^{-1}$) od Cl^- , NO_3^- i SO_4^{2-} jona. Dakle, veća provodljivost i jonska pokretljivost OH^- jona mogu uzrokovati mnogo bolje kapacitivno ponašanje. Odnos veličine pora aktivnog ugljenika i radijusa hidratiranih jona prikazan je na slici 13c [113]. Poluprečnik hidratacione sfere OH^- se pokazao

nešto manji od poluprečnika hidratacione sfere Cl^- i NO_3^- jona, dok je radijus hidratacione sfere jona SO_4^{2-} veći, zbog čega je došlo do smanjenja količine akumuliranih jona u porama. Provodljivost i jonska pokretljivost SO_4^{2-} jona je niska u poređenju sa drugim anjonima. Prema tome, superkondenzator u 0,5 M K_2SO_4 vodenom elektrolitu pokazuje loše kapacitivno ponašanje.

U studiji koju su sprovedi Zou i saradnici [114], u poređenju sa modifikacijom biomase dodatkom uree i rastvora ZnCl_2 , dodavanjem mješavine čvrstog ZnCl_2 i uree dolazi do stvaranja eutektičke soli ($[\text{Zn}(\text{urea})_3\text{Cl}^+][\text{ZnCl}_3^-]$), koja posjeduje višu temperaturu razlaganja od uree. Dakle, modifikovana biomasa sa eutektičkom smjesom na bazi ZnCl_2 -uree doprinijela je većoj ugradnji N atoma u konačnom biouglju dopiranom azotom slika 14.



Slika 14. Uticaj interakcije između uree i hemijskog aktivatora na sadržaj azota [115].

U studiji koju su sprovedi Kim i saradnici [57], sadržaj azota u biouglju sintetisanog iz ljuske rakova se smanjio sa 8,1 na 4,6 tež.% sa povećanjem temperature pirolize sa 600 °C na 900 °C.

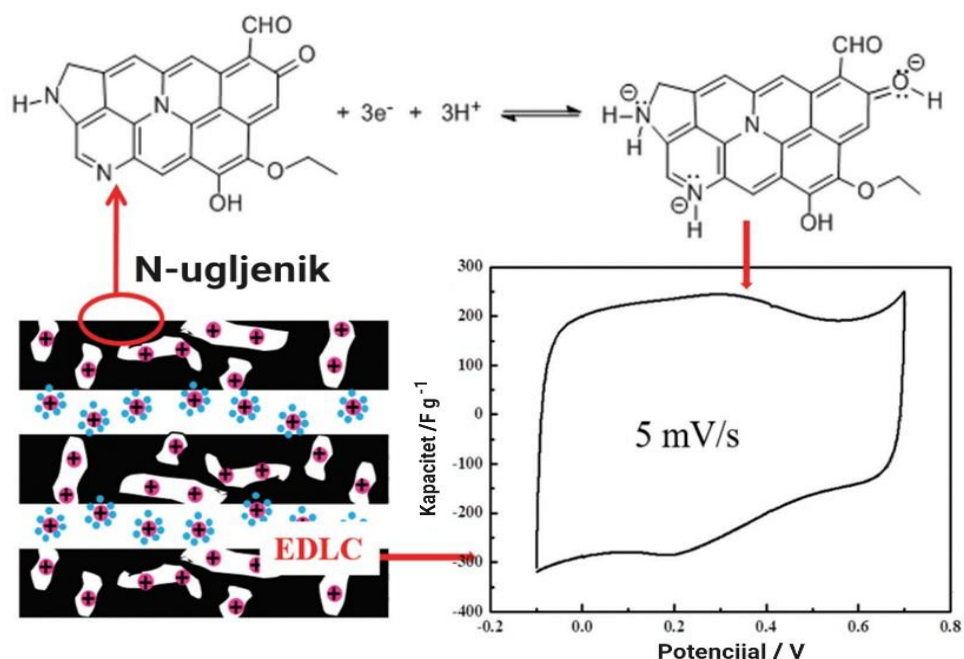
Takođe, rezultati Čenovog rada [116] pokazali su da je protein-N, glavni N oblik u algama, napukao i formirao N-5 i N-6 na 400-600 °C, koji nastaju deaminacijom ili dehidrogenizacijom aminokiseline, a daljim porastom temperature postignuta je transformacija iz N-6 u N-Q oblik. Predtretman biomase hemikalijama bez azota takođe može da utiče na uvođenje N-funkcionalnih grupa tokom pirolize u atmosferi NH_3 .

U studiji koju su sprovedi Seredich i saradnici [117], nakon modifikovanja ureom ili melaminom na 950 °C, sadržaj azota u ugljeničnom materijalu porastao je sa 0,2% na 5,1 i 5,9%, respektivno. Međutim, konfiguracija N-atoma se razlikovala nakon tretmana ureom i melaminom. Tretman vršen ureom je povoljan za stvaranje N-6 oblika, dok tretman melaminom ima značajan pozitivan uticaj na stvaranje N-Q oblika [72]. Ovo je određeno različitim

karakteristikama uree i melamina, na primjer, formiranjem velikih molekula tokom termičkog razlaganja melamina [72,73].

Seredich i saradnici [74] vršili su sintezu biouglja koji je oksidovan sa 50% HNO₃, a zatim podvrgnut tretmanu ureom ili melaminom na 950 °C. Proces oksidacije biouglja koji prethodi egzogenoj modifikaciji N, još je jedan od načina koji omogućava bolju inkorporaciju azota i tako utiče na relativne količine N-funkcionalnih grupa. U poređenju sa ugljeničnim materijalom dobijenim sintezom kojom nije obuhvaćen proces oksidacije biouglja, sadržaj N u oksidovanom biouglju pokazao je povećanje (sa 5,9% na 8,0%) nakon modifikacije melaminom. Uočeno je blago povećanje sadržaja N nakon tretmana ureom, a relativna količina N-X oblika je porasla sa 6% na 12%.

Kao što je prikazano na slici 15, povećanje struje pri potencijalima negativnijim od 0,2 V na CV krivoj mezoporoznog ugljenika dopiranog azotom može se pripisati faradejskim reakcijama azota piridinskog tipa i azota pirolnog tipa, dok se redoks grba koja se kreće između 0,2 i 0,4 V na CV krivim može pripisati pseudokapacitivnosti kiseonika kinonskog tipa.

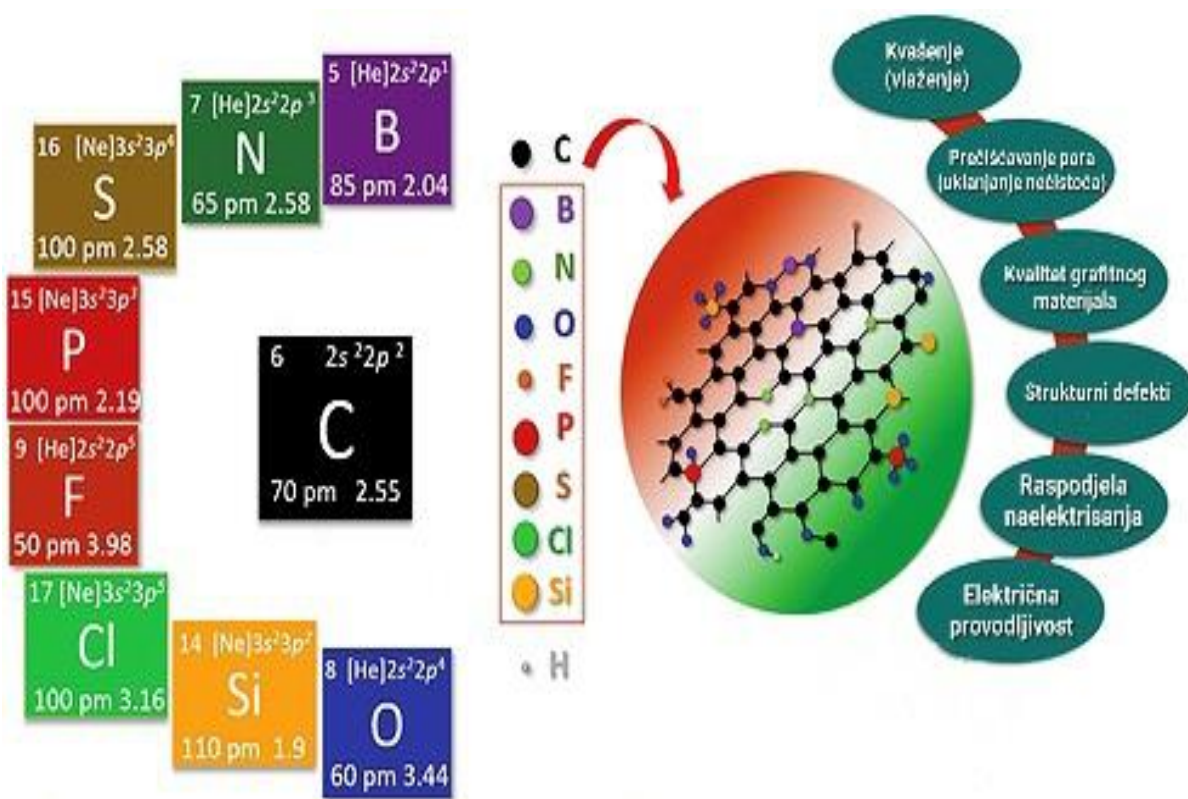


Slika 15. Šema elektrohemijske reakcije funkcionalnih grupa koje sadrže azot i kiseonik u mezoporoznim ugljenicima i njen doprinos povećanju kapacitivnosti na CV krivim, [37].

Pošto grupe koje sadrže azot mogu da generišu ili povećaju redoks reakcije, sposobnost donora elektrona i kvašenje elektroda, uključivanje azota u ugljenične materijale može u velikoj mjeri da poboljša kapacitete, niz mezoporoznih ugljeničnih nanovlakana, koji posjeduju visoku specifičnu površinu od 1030 m²g⁻¹, ujednačene mezopore i visok sadržaj azota od 6,7 tež%. Ova izvanredna strukturna svojstva daju mu visok kapacitet od 264 Fg⁻¹ u superkondenzatorima

[118]. Povećanjem površine ili modifikacijom veličine pora, postignuta je kapacitivnost od 325 Fg^{-1} za ugljenične materijale dopirane azotom [37, 119].

Dakle, ugradnja heteroatoma u strukturu ugljeničnog materijala omogućava postizanje boljih performansi materijala uspješnijim kvašenjem elektrode, uklanjanjem nečistoća, stvaranjem strukturnih defekata, boljom raspodjelom naelektrisanja i postizanjem veće električne provodljivosti. Na slici 16 su prikazani heteroatomi koji se najčešće koriste za dopiranje ugljeničnih materijala i njihov doprinos u poboljšanju karakteristika ugljenika.



Slika 16. Šema ugljenične strukture materijala dopirane različitim heteroatomima i njihov uticaj na fizičko-hemijska svojstva za aplikacije skladištenja energije [120].

8. EKSPERIMENTALNI DIO

Cilj rada je dobijanje ugljeničnih materijala dobrih performansi koji će se koristiti kao elektrodni materijali u superkondenzatorima za skladištenje energije, pri čemu će se kao prekursor za sintezu koristiti otpadna biomasa iz industrije vina kao ekonomičan, obnovljiv i ekološki prihvatljiv izvor, omogućavajući na taj način i smanjenje otpada u životnoj sredini. Hemijskom aktivacijom pomoću ZnCl_2 i dopiranjem azotom korišćenjem uree, omogućiće se dobijanje visokoporoznog aktivnog ugljenika, obogaćenog funkcionalnim grupama azota koje poboljšavaju performanse sintetisanog materijala, koje će mu obezbijediti široku primjenu kao elektrodnog materijala u superkondenzatorima za skladištenje energije.

8.1. PRIPREMA PREKURSORA ZA SINTEZU AKTIVNOG UGLJA

U eksperimentalnom radu za sintezu aktivnog ugljenika kao prekursor su korišćene grančice vinove loze (sorta Vranac) uzete iz vinograda u Podgorici u Crnoj Gori. Grančice vinove loze su prvo dobro isprane destilovanom vodom, a zatim isjeckane na manje djelove i sušene na sobnoj temperaturi tokom noći. Nakon toga su usitnjene u blenderu i podvrgnute sušenju u peći 2h na temperaturi od 110°C (slika 17). Od dobijene usitnjene biomase izdvojena su tri uzorka koja dalje podliježu različitim uslovima i tipovima karbonizacije.



Slika 17. Priprema biomase za sintezu aktivnog uglja.

8.2. KARBONIZACIJA I HEMIJSKA AKTIVACIJA

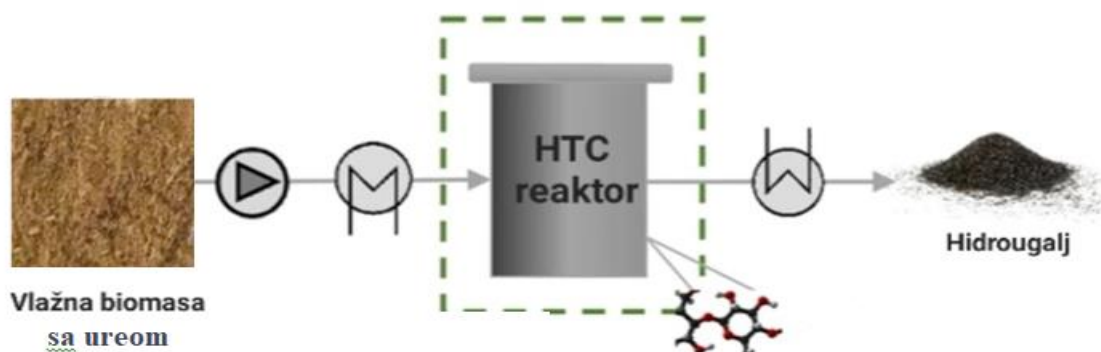
Proces sinteze aktivnog ugljenika se vršio prema sledećim fazama:

1. Homogenizacija usitnjene biomase i sprasene uree u različitim masenim odnosima, pri čemu su izdvojena 3 uzorka;
2.
 - **Predkarbonizacija (uzorak 1 i 2)** – žarenje biomase sa ureom u peći 2h na temperaturi od 300 °C u struji argona pri čemu je dobijen biougalj (slika 18),



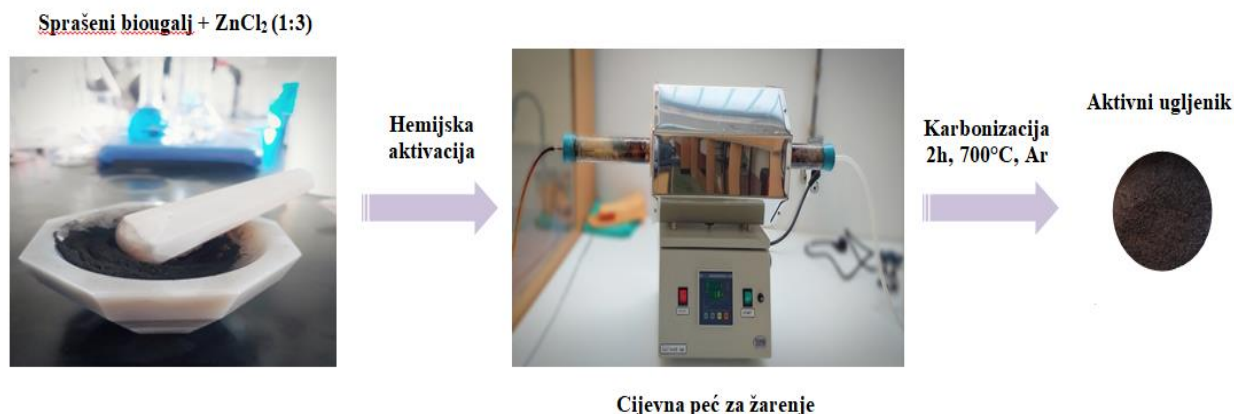
Slika 18. Proces predkarbonizacije.

- **Predtretman u hidrotermalnom reaktoru (uzorak 3)** – žarenje biomase sa ureom i vodom u hidrotermalnom reaktoru 3h na 190 °C pri čemu je dobijen hidrougalj (slika 19);



Slika 19. Predtretman u hidrotermalnom reaktoru.

3. **Hemijska aktivacija** – aktivacija dobijenog biouglja/hidrouglja sa ZnCl_2 u masenom odnosu $m(\text{biouglj/hidrouglj}):m(\text{ZnCl}_2)=1:3$.
4. Nakon homogenizacije dobijena masa je žarena u peći 2h na temperaturi od 700 °C u struji argona (slika 20).



Slika 20. Karbonizacija nakon hemijske aktivacije biouglja.

8.2.1. Uzorak 1 (ACU)

Prvi uzorak je dobijen dodatkom uree usitnjennoj biomasi u masenom odnosu $m(\text{biomasa}):m(\text{urea})=1:1$. Prethodno je 2g uree sprášeno u avanu, a zatim pomiješano sa 2g usitnjene biomase. Sjedinjena masa je miješana u mlinu 10 minuta na brzini od 30 rpm i žarena u peći 2h na 300 °C sa brzinom zagrijavanja 5°C/min u struji argona, a zatim hladilo u peći do sobne temperature. Tako dobijeni biouglj (označen kao CU_{300}) je pomiješan sa hemijskim aktivatorom ZnCl_2 u masenom odnosu $m(\text{biouglj}):m(\text{ZnCl}_2)=1:3$, a zatim sprášen u avanu i ponovo žaren u peći 2h na 700 °C uz brzinu zagrijavanja od 10°C/min u struji argona. U nastavku teksta prvi uzorak će biti označen kao ACU.

8.2.2. Uzorak 2 (ACU2)

Drugi uzorak je dobijen miješanjem uree sa usitnjenom biomasom u masenom odnosu $m(\text{biomasa}):m(\text{urea})=1:2$. Odmjerenih 4g uree sprášeno u avanu je pomiješano sa 2g usitnjene biomase. Napravljena smješa je miješana u mlinu 10 minuta na brzini od 30rpm i žarena u peći 2h na 300 °C sa brzinom zagrijavanja 5°C/min u struji argona, a zatim ostavljena da se hladi na sobnoj temperaturi. Dobijeni biouglj (označen kao CU_{2300}) je pomiješan sa reagensom ZnCl_2 u masenom odnosu $m(\text{biouglj}):m(\text{ZnCl}_2)=1:3$, a zatim sprášen u avanu i vraćen u peć da se žari 2h na 700 °C uz brzinu zagrijavanja od 10°C/min u struji argona. Drugi uzorak će u daljem tekstu biti označen sa ACU2.

8.2.3. Uzorak 3 (HTACU)

Treći uzorak je dobijen miješanjem uree sa usitnjenom biomasom u masenom odnosu $m(\text{biomasa}):m(\text{urea})=1:1$. Odmjerenih 50g uree je sprášeno u avanu i pomiješano sa 50g usitnjene biomase i miješano u mlinu 10 minuta na brzini od 30rpm, nakon čega je dodato 400g vode. Dobijena smješa je tretirana u hidrotermalnom reaktoru 3h na 190 °C, a nakon hlađenja biougalj (označen kao HTC₁₉₀) je odvojen filtriranjem, osušen i sprášen, a zatim hemijski aktiviran sa ZnCl₂ u masenom odnosu $m(\text{biougalj}):m(\text{ZnCl}_2)=1:3$, sprášen u avanu i ožaren u peći 2h na 700 °C uz brzinu zagrijavanja od 10°C/min u struji argona. U daljem tekstu treći uzorak će biti označen kao HTACU.

Nakon procesa karbonizacije i hemijske aktivacije, dobijeni uzorci tj. aktivni ugljenici su ispirani kiselinom, toplom i hladnom destilovanom vodom, respektivno, kako bi se uklonili ostaci aktivatora. Najprije je vršeno jedno ispiranje sa 1M HCl. Uzorak sjedinjen sa kiselinom miješan je pomoću magnetne mješalice, homogenizovan u ultrazvučnom kupatilu, a zatim filtriran pomoću vakuum pumpe. Nakon toga ispiranje je vršeno na isti način jedan put sa toplom destilovanom vodom, a zatim sa hladnom destilovanom vodom sve dok se iz uzorka u potpunosti nisu uklonili ostaci cink hlorida. Provjera efikasnosti postupka je vršena testiranjem filtrata na hloride, tj. uzimanjem alikvota i dodavanjem AgNO₃. Pojava zamućenja filtrata (slika 21) predstavljala je stvaranje taloga AgCl i ukazivala na još uvijek prisustne ostatke hlorida koji su daljim ispiranjem uklonjeni, što je i kasnije dokazano negativnom reakcijom na hloride. Isprani aktivni ugljenici su zatim sušeni u sušnici 3h na temperaturi od 80 °C.



Slika 21. Prikaz zamućenja rastvora stvaranjem taloga AgCl.

8.3. PRIPREMA ELEKTRODE

Za pripremu radne elektrode napravljena je pasta od dobijenog aktivnog ugljenika koja je zatim nanescena u obliku tankog filma na pločicu od staklastog ugljenika. Kao vezivno sredstvo za pripremu paste korišćen je nafion u obliku 5% rastvora u etanolu/vodi. Aktivni ugljenik i nafion su pomiješani u masenom odnosu $m(\text{aktivni ugljenik}) : m(\text{nafion}) = 95:5$. Kako bi se postigla dobra viskoznost paste dodato je i 100 μL 96% etanola. Dobijena pasta je zatim dobro homogenizovana u ultrazvučnom kupatilu i u obliku tankog i glatkog filma nanijeta na površinu elektrode od staklastog ugljenika, prethodno odmašćene etanolom.

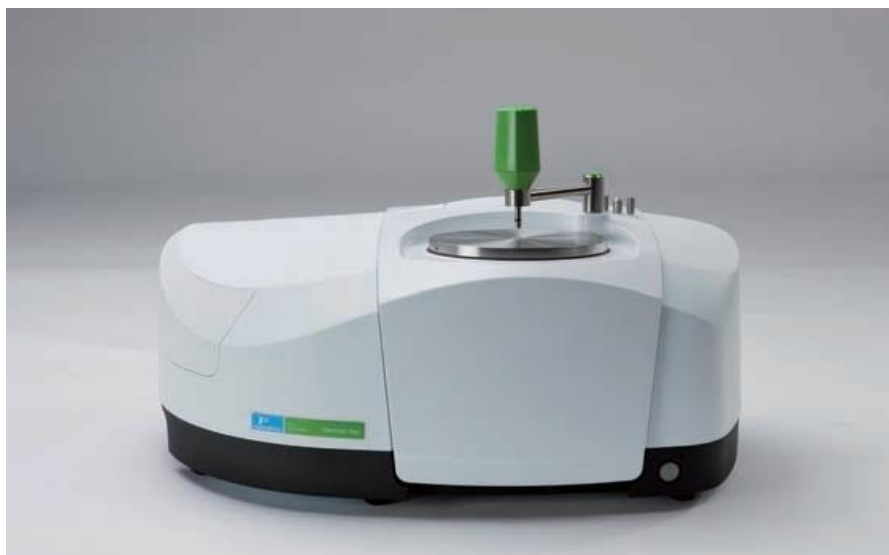
8.4. KARAKTERIZACIJA UGLJENIČNIH MATERIJALA

8.4.1. Elementarna analiza

Elementarna analiza organskih materijala predstavlja metodu kojom se određuju vrste i količine elemenata prisutnih u materijalu. Najčešće se odnosi na određivanje glavnih elemenata koji se očekuju u organskim materijalima, kao što su ugljenik (C), vodonik (H), azot (N), sumpor (S) i kiseonik (O). Elementarni sastavi organskih materijala se obično prijavljuju kao CHNSO. Međutim, u većini slučajeva, sadržaj kiseonika u takvim organskim materijalima se često određuje „razlikom“ nakon što je sadržaj CHNS tačno određen. Metoda uključuje reakciju organskih materijala sa viškom kiseonika na visokim temperaturama, pod statičkim i u dinamičkim uslovima. Prisutni atomi ugljenika, vodonika i sumpora se pretvaraju u ugljen-dioksid (CO_2), paru (H_2O) i sumpor-dioksid (SO_2), respektivno, dok atomi azota formiraju gas azota (N_2) [121]. Temperatura sagorijevanja se kontroliše kako bi se izbjegla oksidacija N atoma u okside azota, čija se detekcija može izvršiti kvalitativno i kvantitativno korišćenjem nekoliko metoda. Najčešće se gasovi sagorijevanja šalju u ugrađenu opremu za gasnu hromatografiju za odvajanje i kombinovanu detekciju detektorima toplotne provodljivosti [122] ili odvojenu detekciju pojedinačnih gasnih jedinjenja u seriji odvojenih ćelija za infracrvenu i toplotnu provodljivost [123]. Određivanje procenta prisutnih atoma u biomasi elementarnom analizom (CHNSO) u ovom radu vršeno je pomoću uređaja Elemental Analyzer Vario EL III.

8.4.2. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR)

Analiza procesa formiranja aktivnog ugljenika od polaznog prekursora, kao i promjena funkcionalnih grupa na površini sintetisanog materijala vršena je primjenom FTIR metode. Na FTIR spektrometru je snimljen spektar biomase, biouglja na 300 $^{\circ}\text{C}$ i aktiviranog ugljenika na 700 $^{\circ}\text{C}$. Spektri su snimani u oblasti talasnih brojeva od 4000 cm^{-1} do 400 cm^{-1} , pri rezoluciji 4 cm^{-1} u refleksnom modu ATR tehnikom na dijamantskom kristalu na uređaju PerkinElmer Spectrum Two FTIR spektrometru (slika 22).



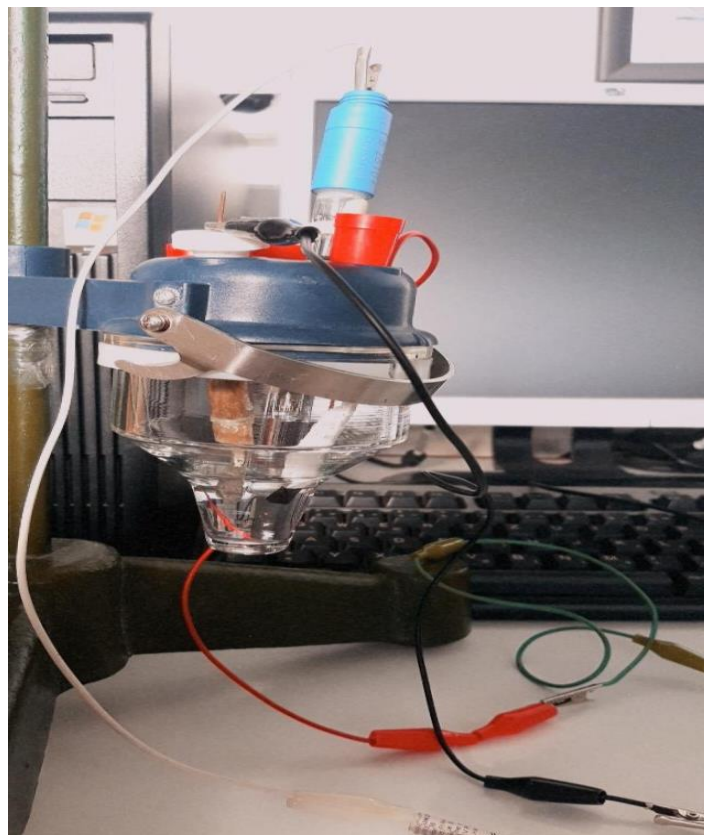
Slika 22. Izgled FTIR spektrometra

8.4.3. Ciklična voltametrija (CV)

Elektrohemijsko ponašanje dobijenih aktivnih ugljenika u vodenim rastvorima elektrolita: 1M H₂SO₄, 1M Na₂SO₄ i 6M KOH ispitivano je metodom ciklične voltametrije (CV). Ispitivanja su vršena u troelektodnom sistemu prikazanom na slici 23 koristeći Gmry 1010E potencijostat/galvanostat. Kao radna elektroda korićena je elektroda od staklastog ugljenika na kojoj je nanijet tanak film paste sintetisanog aktivnog ugljenika, zasićena kalomelova elektroda je korišćena kao referentna elektroda, dok je platinska folija imala funkciju pomoćne elektrode. Na osnovu snimljenih cikličnih voltamograma izračunate su vrijednosti specifičnog kapaciteta sintetisanih ugljeničnih materijala pri različitim brzinama polarizacije primjenom jednačine 4:

$$C_{sp} = \frac{\int idV}{2mv\Delta V} \quad (4)$$

gdje je C_{sp} specifični kapacitet (Fg⁻¹), i je jačina struje (A), $\int idV$ je područje integracije voltamograma, m je masa aktivnog materijali (g), v je brzina polarizacije (mVs⁻¹), a ΔV je oblast potencijala CV u kojoj je elektrolit elektrohemijski stabilan.



Slika 23. Troelektroдни sistem.

9. REZULTATI I DISKUSIJA

Ugljenični materijali sintetisani su karbonizacijom i hidrotermalnom karbonizacijom, hemijskom aktivacijom i dopiranjem azotom. Uticaj uree kao izvora azota i aktivacionog agensa (ZnCl_2) na sadržaj azota, površinsku hemiju i kapacitivna svojstva sintetisanih uzoraka u kiselim, neutralnim i alkalnim vodenim elektrolitičkim rastvorima su prikazani u ovom poglavlju.

9.1. ELEMENTARNA ANALIZA UGLJENIČNIH MATERIJALA

Elementarnom analizom određen je sadržaj ugljenika, vodonika, azota i sumpora u prekursoru i sintetisanim ugljeničnim materijalima, a sadržaj kiseonika je izračunat oduzimanjem zbira sadržaja ostalih elemenata od 100%. Rezultati elementarne analize prikazani u tabeli 1 pokazuju veći sadržaj ugljenika i azota u aktivnim ugljenicima u odnosu na polaznu biomasu, dok je sadržaj vodonika i kiseonika manji. Povećanje sadržaja azota u uzorcima aktivnog ugljenika u odnosu na prekursor (0,8-9,2%), kao i porast sadržaja azota sa porastom količine uree tokom sinteze (6,4-9,2%) pokazuju da postupak sinteze korišćen u ovom radu doprinosi uspiješnom dopiranjju azota u biomasu.

Također, evidentno povećanje sadržaja ugljenika u aktiviranim ugljenicima ACU, ACU2 i HTACU (76,7%, 72% i 85,5%) u odnosu na prekursor (44,1%) ukazuje na visok stepen karbonizacije, dok se smanjenje sadržaja kiseonika (od 48,7% do 14,7%, 15,7% i 11,8%) i vodonika (od 6,3 do 2,1%, 3,0% i 1,3%) može objasniti dehidracijom biomase koja je uzrokovana djelovanjem ZnCl_2 .

Tabela 1. Mikroanaliza grančica vinove loze i sintetisanih aktivnih ugljenika.

UZORAK	C, wt. %	H, wt. %	N, wt. %	S, wt. %	O, wt. %	O/C	H/C	S/C	(O+N)/C
Biomasa	44,1	6,3	0,8	0,1	48,7	1,1	0,14	0,002	1,12
Uzorak 1 (ACU)	76,7	2,1	6,4	0,1	14,7	0,19	0,02	0,001	0,28
Uzorak 2 (ACU2)	72,0	3,0	9,2	0,1	15,7	0,22	0,04	0,001	0,35
Uzorak 3 (HTACU)	85,5	1,3	1,3	0,1	11,8	0,14	0,01	0,001	0,15

U tabeli 1 su navedeni i odnosi H/C, O/C i (O+N)/C povezani sa stepenom karbonizacije, odnosno sa reakcijom dehidracije [124]. Smanjenje atomskih odnosa: H/C (od 0,14% do 0,02%, 0,04% i 0,01%), O/C (od 1,1% do 0,19%, 0,22% i 0,14%) i (O+N)/C (od 1,1 do 0,28%, 0,35% i 0,15%) tokom karbonizacije ukazuju na visok stepen aromatičnosti i karbonizacije kao i na manji sadržaj površinskih funkcionalnih grupa sintetisanih ugljeničnih materijala [125].

Zahvaljujući osobinama Luisove kiseline, ZnCl_2 djeluje kao reagens za dehidraciju i efikasan aktivator, doprinoseći dehidraciji biomase na niskoj temperaturi aktivacije kao i reakcijama aromatične kondenzacije na visokoj temperaturi aktivacije [126], što rezultuje visokom poroznošću aktivnih ugljenika.

9.2. KARAKTERIZACIJA SINTETISANIH UGLJENIČNIH MATERIJALA

9.2.1. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR)

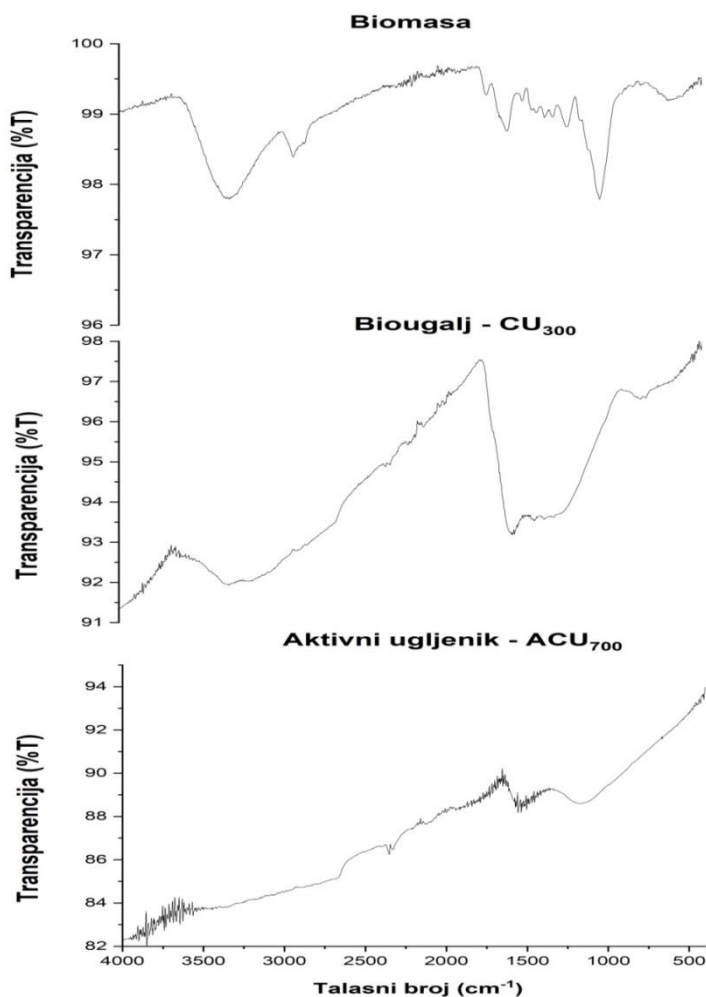
Na osnovu FTIR metode analiziran je proces stvaranja aktivnog ugljenika, polazeći od biomase kao prekursora, kao i promjena funkcionalnih grupa tokom sinteze.

Analizirana su tri uzorka koja su sintetisana iz istog prekursora, usitnjene biomase dobijene od grančica vinove loze, čiji je FTIR spektar prikazan na slikama 24-26 (označen kao biomasa). Pored toga, snimljeni su spektri biouglja i aktiviranog ugljenika i izvršeno njihovo upoređivanje i detaljna analiza.

Jedna od izraženijih traka FTIR spektra biomase koja je prikazana na slikama 24-26 na 3320 cm^{-1} pripisuje se O-H vibracijama istezanja koje potiču od celuloze. Vibracije istezanja metilenskih (C-H) grupa hemiceluloze, celuloze i lignina prikazane su oštrom trakom uočenom na 2923 cm^{-1} . Veze koje se mogu primijetiti na 1729 cm^{-1} predstavljaju C=O vibracije istezanja u acetil grupama hemiceluloze. Skeletne vibracije aromatičnih jedinjenja mogu se uočiti na 1604 cm^{-1} i 1510 cm^{-1} , a potiču od lignina i celuloze [127]. Veza na 1423 cm^{-1} pripisuje se C-H deformacijama u celulozi i hemicelulozi. Takođe, od njih potiču i CH_2 vibracije savijanja na 1373 cm^{-1} [128]. Manje izražena traka koja je uočena na 1320 cm^{-1} javlja se kao posljedica O-H vibracija deformacije u alkoholima ili C=O vibracijama istezanja karboksilata [129]. Traka na 1233 cm^{-1} odgovara C-O vibracijama istezanja hidroksidne i alkoksi grupe i karakteristična je za hemicelulozu i lignin [130]. C-O vibracije istezanja karakterišu i najizraženiju traku spektra i to na 1032 cm^{-1} , a potiču od celuloze [131]. Traka na 605 cm^{-1} pripisuje se O-H vibraciji savijanja van ravni [132].

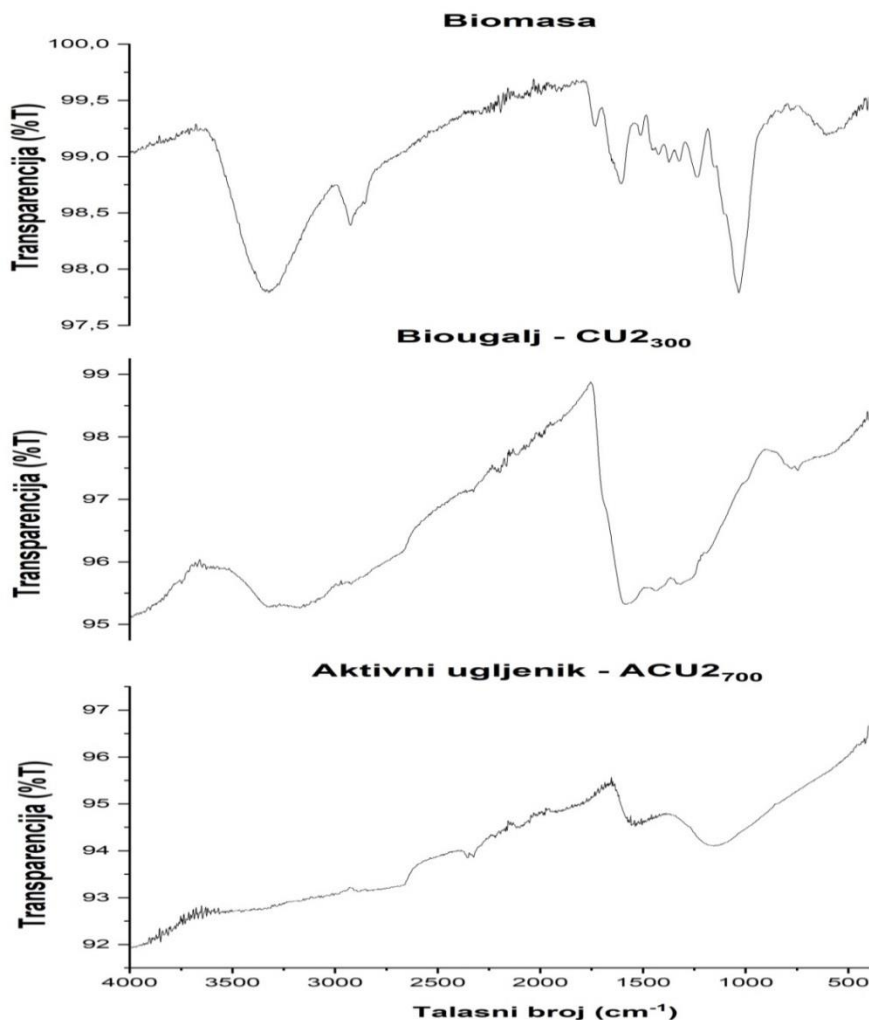
Na slici 24 su prikazani spektri prvog uzorka (ACU i CU_{300}) na osnovu kojih se mogu primijetiti promjene funkcionalnih grupa tokom procesa sinteze. Većina funkcionalnih grupa koje potiču od celuloze i hemiceluloze, djelimično i lignina su uklonjene jer se na temperaturama preko $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, na kojima se odvija sama karbonizacija biomase i uree, celuloza i hemiceluloza razgrađuju, a razgradnja lignina započinje, dok istovremeno dolazi i do formiranja novih grupa koje potiču od uree, ukazujući na inkorporaciju azota u strukturu ugljeničnog materijala. Prema tome, na spektru CU_{300} se može primjetiti uklanjanje trake na 2923 cm^{-1} koju karakterišu C-H vibracije istezanja u metilenskim grupama hemiceluloze, celuloze i lignina, zatim uklanjanje najizraženije trake na 1032 cm^{-1} koja predstavlja C-O vibraciju istezanja, a potiče od celuloze i lignina, kao i traka na 1729 cm^{-1} , 1604 cm^{-1} i 1510 cm^{-1} , gdje dolazi do pojave restrukturalizacije skeletnih C=C vibracija. Na navedenom spektru se takođe uočava smanjenje trake na 1423 cm^{-1} , što se pripisuje C-H deformacijama u celulozi i hemicelulozi, trake na 1373 cm^{-1} koja prikazuje CH_2 vibracije savijanja i trake na 1320 cm^{-1} koja opisuje O-H vibracije, kao i trake na 1233 cm^{-1} koja odgovara C-O vibracijama istezanja hidroksidne i alkoksi grupe i smanjenje trake na 3320 cm^{-1} koja predstavlja O-H vibracije istezanja u celulozi. Takođe, primjećuje se formiranje trake na 3171 cm^{-1} karakteristične za N-H vibracije istezanja koje vjerovatno potiču od amida, protoniranih amida ili aromatičnih amina, traka na 746 i 780 cm^{-1} koje se mogu pripisati vibracijama epoksidnih grupa, malih traka na 2351 , 2321 i 2120 cm^{-1} koje vjerovatno potiču od CO_2 , nove oštre trake na 1550 cm^{-1} i manjih oštih traka na 1433 , 1358 i 1309 cm^{-1} koje vjerovatno potiču od C=C i C=N vibracija savijanja i N-H deformacije u ravni koje su se pojavile nakon dodatka uree [133, 134].

Nakon hemijske aktivacije sa ZnCl_2 i dalje karbonizacije biouglja na $700\text{ }^\circ\text{C}$ u struji argona, na spektru aktivnog ugljenika ACU_{700} se može primijetiti uklanjanje trake uočene na 3320 cm^{-1} koja potiče od O-H vibracija istezanja iz celuloze koja se na temperaturama preko $700\text{ }^\circ\text{C}$ potpuno razgrađuje, traka na 746 i 780 cm^{-1} koje potiču od vibracija epoksidnih grupa i trake na 3171 cm^{-1} koja predstavlja N-H vibracije istezanja koje vjerovatno potiču od amida, protoniranih amida ili aromatičnih amina koji su veoma nestabilni na višim temperaturama (iznad $700\text{ }^\circ\text{C}$) [75-77]. Trake na 2351 , 2321 i 2120 cm^{-1} vjerovatno potiču od CO_2 . Nakon aktivacije i karbonizacije na $700\text{ }^\circ\text{C}$ u oblasti od 1600 cm^{-1} do 1500 cm^{-1} uočava se izražen šum koji potiče od $\text{C}=\text{C}$ vibracija i slabo izražena traka na 1167 cm^{-1} koja vjerovatno potiče od C-O vibracija ili C-N vibracija savijanja [75, 76].



Slika 24. FTIR spektri biomase, biouglja(CU_{300}) i aktiviranog ugljenika (ACU_{700}) prvog uzorka.

Na spektru biougla drugog uzorka (CU2₃₀₀) primjećuju se trake na identičnim talasnim dužinama kao kod spektra biougla prvog uzorka, gdje je odnos biomase i uree isti (slika 25), ali su kod uzorka ACU2 trake malo izraženije.



Slika 25. FTIR spektri biomase, biougla (CU2₃₀₀) i aktiviranog ugčljenika (ACU2₇₀₀) drugog uzorka.

Dakle, nakon karbonizacije na 300 °C, na spektru biougla CU2₃₀₀ se kao kod prvog uzorka također može primjetiti uklanjanje trake na 2923 cm⁻¹ koja se pripisuje C-H vibracijama istezanja u metilenskim grupama hemiceluloze, celuloze i lignina, uklanjanje najizraženije trake na 1032 cm⁻¹ koji karakteriše C-O vibracije istezanja, a potiče od celuloze i lignina i traka na 1729 cm⁻¹, 1604 cm⁻¹ i 1510 cm⁻¹ zbog restrukturalizacije skeletnih C=C vibracija. Na spektru se uočava smanjenje trake na 1423 cm⁻¹ koja potiče od C-H deformacija u celulozi i hemicelulozi, trake na 1373 cm⁻¹ koju opisuju CH₂ vibracije savijanja i trake na 1320 cm⁻¹ koja definiše O-H vibracije, traka na 1233 cm⁻¹ koju opisuju C-O vibracije istezanja hidroksidne i alkoksi grupe,

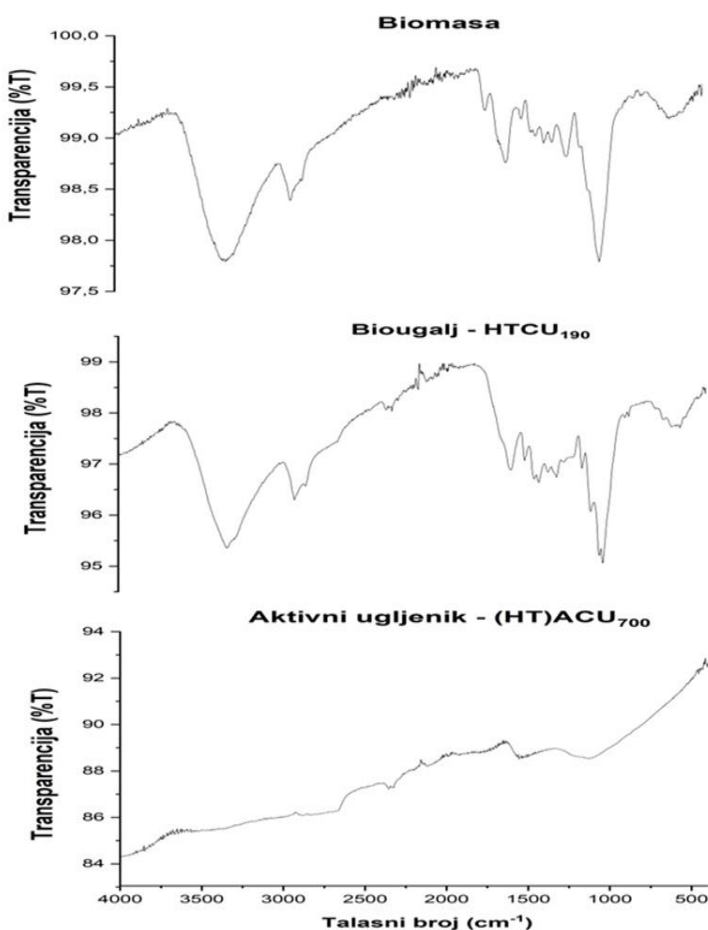
kao i smanjenje trake na 3320 cm^{-1} koja označava O-H vibracije istezanja u celulozi. Takođe, uočava se i formiranje trake na 3165 cm^{-1} koju karakterišu N-H vibracije istezanja. Formiranje traka na 746 i 780 cm^{-1} može se pripisati vibracijama epoksidnih grupa.

Međutim, na spektru biougla CU_{2300} se mogu uočiti izraženije trake koje su se formirale nakon karbonizacije na 1581 , 1435 i 1316 cm^{-1} , koje se pripisuju C=C i C=N vibracijama savijanja i N-H deformacijama u ravni što je vjerovatno posledica većeg udjela uree prilikom sinteze uzorka ACU2 i boljom ugradnjom N atoma u strukturu ugljeničnog materijala, u poređenju sa uzorkom ACU [75, 76].

Nakon karbonizacije biougla na 700 °C (ACU_{2700}) u struji argona, kao kod uzorka ACU_{700} , može se takođe primjetiti potpuno uklanjanje trake na 3320 cm^{-1} (O-H vibracije istezanja iz celuloze koja se degradira na temperaturama preko 700 °C , traka na 746 i 780 cm^{-1} (vibracije epoksidnih grupa) i trake na 3165 cm^{-1} (N-H vibracije istezanja koje karakterišu amide, protonirane amide ili aromatičnih amine, jer su veoma nestabilni na višim temperaturama iznad 700 °C) [75-77]. I kod ACU2 se nakon dodatka ZnCl_2 i nastavka karbonizacije na 700 °C uklanjaju manje trake i formiranju izraženije u oblasti od 1600 cm^{-1} do 1500 cm^{-1} , kao i traka na 1154 cm^{-1} koja vjerovatno potiče od C-O ili C-N vibracija, a treba istaći da relativni odnos traka na 1154 cm^{-1} i 1540 cm^{-1} , u donosu na uzorak ACU, ide u korist trake na 1150 cm^{-1} , što ukazuje na veći udio kiseoničnih grupa u ovom materijalu. Na osnovu navedenih podataka može se zaključiti da je proces dopiranja omogućio ugradnju N atoma u ugljeničnu strukturu materijala i bio efikasniji pri dodavanju veće količine uree [75,76].

Na slici 26 su prikazani spektri trećeg uzorka koji je podvrgnut hidrotermalnom tretmanu, gdje se uočavaju pojedine drugačije trake u odnosu na prethodna dva uzorka koja su dobijena samo karbonizacijom. Na spektru biougla (HTCU_{190}) se može uočiti blago smanjenje široke trake na 3430 cm^{-1} koja odgovara vibracijama istezanja O-H veza iz hidroksilnih i karboksilnih grupa i adsorbovane vode i uklanjanje trake na 1720 cm^{-1} koja se pripisuje C=O vibracijama istezanja u karbonilnim ili karboksilnim grupama hemiceluloze [135], i trake na 1234 cm^{-1} koja se pripisuju C-O vibracijama istezanja hidroksilne i alkoksi grupe, što je zajednička karakteristika sa uzorcima CU_{300} i CU_{2300} . Traka na 1034 cm^{-1} koja se pripisuje C-O vibracijama istezanja hidroksilne i alkoksi grupe, za razliku od prethodnih uzoraka, primjećuje se da se ne uklanja nakon karbonizacije, već samo smanjuje. Uočeni su mali vrhovi u oblasti $800\text{--}890\text{ cm}^{-1}$ koji potiču od C-O-C veza [136].

Razvoj alifatskih C–H veza sa vibracijama karakteristične su na 2856 cm^{-1} [137], koje se ne pojavljuju kod uzoraka ACU i ACU2. Na spektru HTCU₁₉₀ se mogu detektovati izraženije i oštrije trake C–N istezne vibracije na 1451 cm^{-1} i 1424 cm^{-1} [138]. Formiranje malih traka na 2355 , 2319 i 2119 cm^{-1} vjerovatno potiče od CO₂ [139]. Takođe se mogu uočiti brojnije i izraženije trake u oblasti od 1600 cm^{-1} i 1500 cm^{-1} koje se pripisuju C=O i C=N vibracijama savijanja, kao i N–H deformacijama u ravni [140, 141] nakon hidrotermalnog tretmana.



Slika 26. FTIR spektri biomase, biougla (HTCU₁₉₀) i aktiviranog ugljenika (HTACU₇₀₀) trećeg uzorka.

Međutim, aktivacija biougla sa ZnCl₂ i žarenje u peći 2h na 700 °C u struji argona dovelo je do uklanjanja brojnih funkcionalnih grupa koje su bile prisutne u uzorku, što se može i vidjeti na slici 26 (HTACU₇₀₀). Takođe, mogu se i dalje primjetiti trake na 2355 , 2319 i 2119 cm^{-1} koje se pripisuju CO₂ i veoma male i oštre trake u oblasti od 1560 do 1460 cm^{-1} i šira traka na

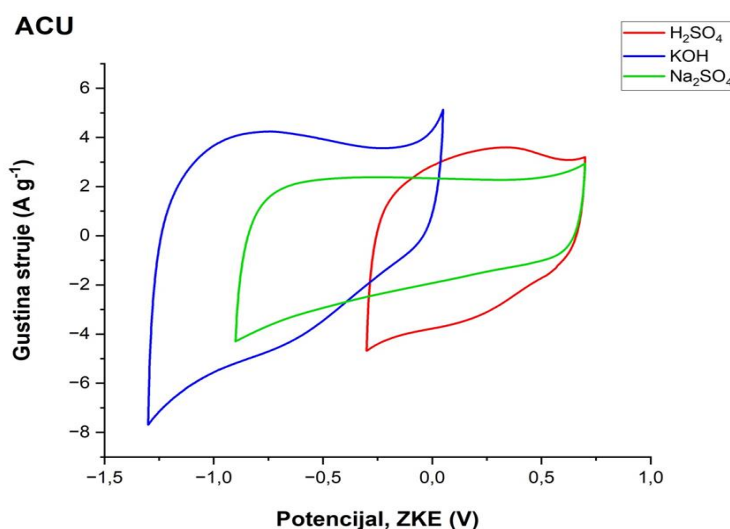
1128 cm^{-1} koja vjerovatno potiče od C-O ili C-N vibracija. Obzirom da su funkcionalne grupe bile brojnije i izraženije prije procesa aktivacije i dalje karbonizacije u odnosu na prethodne uzorke, ali nakon aktivacija i karbonizacije na 700 $^{\circ}\text{C}$ smanjene, može se zaključiti da u slučaju hidrotetalne karbonizacije, ugradnja N atoma veoma uspješna na nižim temperaturama, međutim hemijska aktivacija i žarenje na visokim temperaturama smanjuju stabilnost funkcionalnih grupa koje se inkorporiraju u strukturu materijala.

Dakle, na osnovu slika 24-26 može se uočiti da su trake malo izraženije kod uzorka ACU2, a uzimajući u obzir rezultate elementarne analize, može se zaključiti da je veća količina uree kod uzorka ACU2 doprinijela boljoj ugradnji N atoma u strukturu ugljeničnog materijala.

9.3. ELEKTROHEMIJSKO PONAŠANJE UGLJENIČNIH MATERIJALA U VODENIM ELEKTROLITIČKIM RASTVORIMA

9.3.2. Uticaj različitih elektrolita na kapacitivnost ugljenika ACU

Elektrohemijsko ponašanje ugljeničnog materijala ACU ispitano je u kiselom, baznom i neutralnom elektrolitu metodom ciklične voltametrije. Ciklični voltamogrami snimljeni pri brzini polarizacije 20 mVs^{-1} , u vodenim rastvorima: 1M H_2SO_4 , 6M KOH i 1M Na_2SO_4 prikazani su na slici 27.

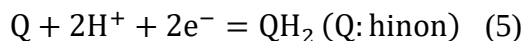


Slika 27. Ciklični voltamogrami uzorka ACU u vodenim rastvorima: 1M H_2SO_4 , 6M KOH i 1M Na_2SO_4 pri brzini polarizacije od 20 mVs^{-1} .

Voltamogrami u kiselom i alkalnom rastvoru, prikazani na slici 27 pokazuju kvazipravougaone oblike sa uočljivim pikovima u oblasti potencijala između 0 i 0,6 odnosno

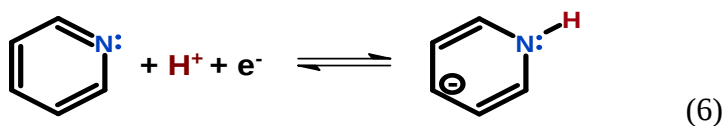
između -1 i -0,5 V, što ukazuje na koegzistenciju kapaciteta uzrokovanog dvojnim električnim slojem i pseudokapacitivnosti [142]. Naime, prisustvo redoks-aktivnih površinskih funkcionalnih grupa koje učestvuju u reverzibilnim redoks reakcijama, rezultuje pseudokapacitivnošću sintetisanog materijala [143]. Slično ponašanje je karakteristično za i za druge ugljenične materijale dopirane heteroatomima [144, 145, 146].

Redoks reakcija hinon/hidrohinon predstavlja doprinos kiseoničnih funkcionalnih grupa kapacitivnim svojstvima ugljenika u kiselim rastvorima i može se prikazati sljedećom jednačinom (5):

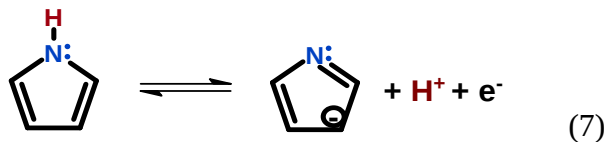


Pseudokapacitivnost ugljeničnog materijala dopiranog azotom u kiselom elektrolitu potiče od sledećih elektrohemijskih reakcija (jednačine 6-8) u kojima učestvuju azotne grupe [78, 147, 148, 149, 150]:

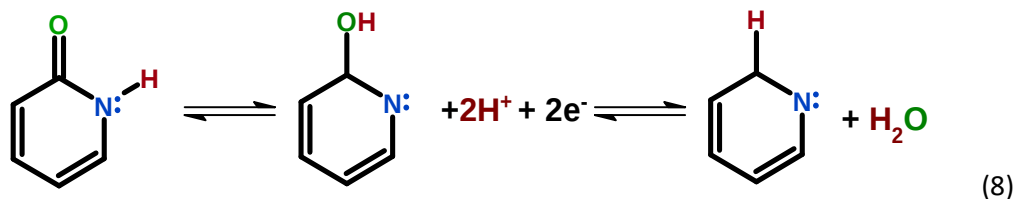
➤ *Piridinski azot (N-6):*



➤ *Pirolni azot (N-5):*

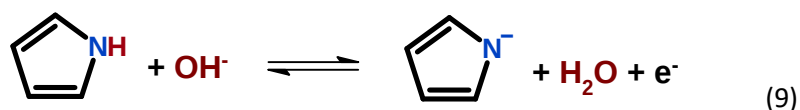


➤ *Piridin-N-oksid (N-X):*

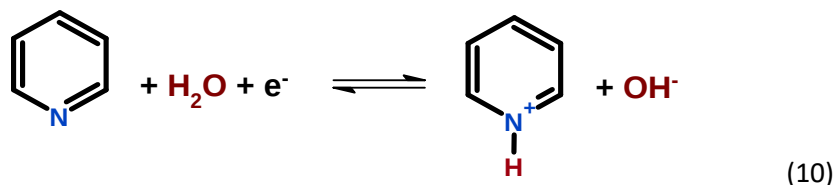


Moguće redoks reakcije u kojima učestvuju kiseonične i azotne funkcionalne grupe u alkalnim elektrolitima mogu se prikazati sledećim jednačinama (9-11) [144, 151, 152, 153]:

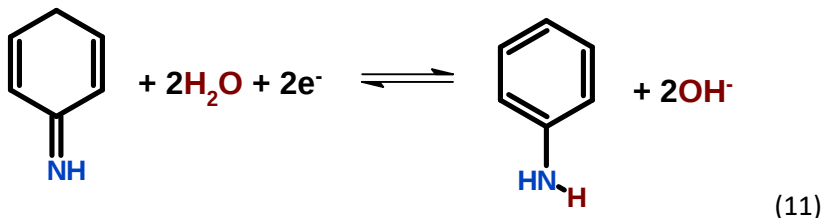
➤ *Piridinski azot (N-6):*



➤ *Pirolni azot (N-5):*



➤ *Aminski:*



Na osnovu dosadašnjih istraživanja, Kapacitivnost sintetisanih ugljeničnih materijala dopiranih azotom je veća u 6M KOH nego u 1M H₂SO₄, što potvrđuju i mnoga dosadašnja istraživanja [154]. Ovo zapažanje se pripisuje:

- većem pseudokapacitivnom doprinosu N-6 u alkalnoj sredini,
- boljoj interakciji sa anjonima elektrolita,
- formiranju EDL strukturne deformacije i prisustvu N-Q grupa u strukturi ugljenika, gdje je N-Q grupa pozitivno naelektrisana i privlači anjone elektrolita [154].

Sa najmanjim unutrašnjim otporom, najvećom koncentracijom nosioca naelektrisanja i nižom energijom adsorpcije jona K⁺, ugljenična elektroda pokazuje bolje performanse u alkalnom elektrolitu [77]. Zajedno sa primarnim N-konfiguracijama, pokazano je da iaminska grupa takođe igra značajnu ulogu u povećanju pseudokapacitivnosti putem redoks reakcije (jednačina 11) [151].

Voltamogram u neutralnom elektrolitu karakteriše pravougaoni oblik u znatno široj oblasti potencijala u odnosu na kiseli i alkalni elektrolit, što je uslovljeno prirodom samog elektrolita. Ustvari, u neutralnom elektrolitu, oblast potencijala u kojoj je elektrodni materijal stabilan dostiže blizu 2V, uslovljen visokom prenapetošću redukcije vodonika (približno 0,6 V).

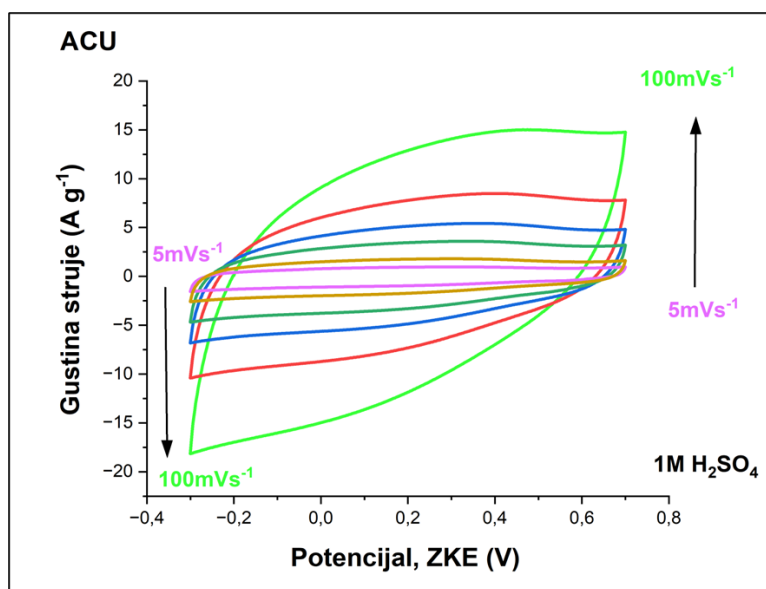
Na osnovu voltamograma na slikama 28-30 izračunate su vrijednosti specifičnih kapaciteta ACU u rastvorima 1M H₂SO₄, 6M KOH i 1M Na₂SO₄ pri brzini polarizacije od 20 mVs⁻¹ i iznose 140, 176 i 106 Fg⁻¹, respektivno (tabela 2). Razlike u vrijednostima specifičnih kapaciteta sintetisanog ugljeničnog materijala mogu biti uslovljene razlikama:

- kristalografskih radijusa jona elektrolita,
- radijusa hidratizanih jona elektrolita,

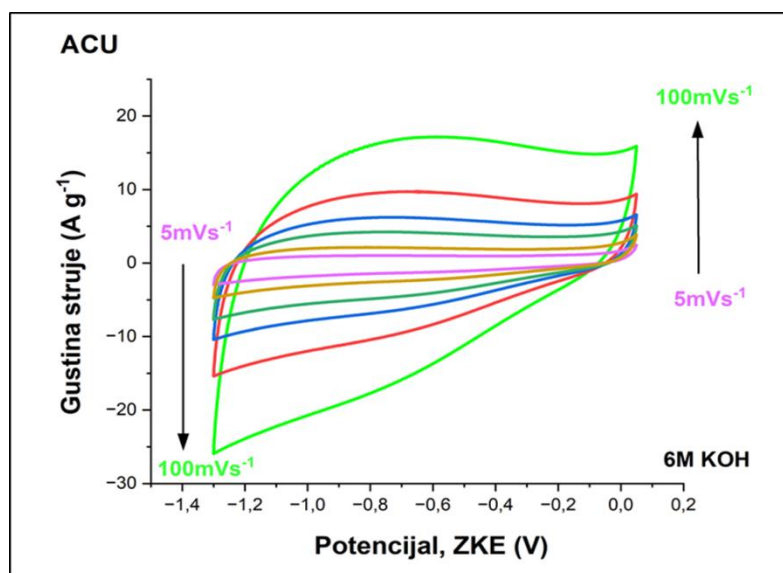
- provodljivosti jona i
- pokretljivosti jona elektrolita.

Joni u vodenim rastvorima ne egzistiraju kao goli joni, već su okruženi molekulima vode koji grade solvatni omotač. Stoga je električni dvojni sloj na površini elektrode formiran učešćem hidratiranih jona elektrolita. Radijus hidratiranih jona raste u nizu $H^+ < K^+ < Na^+$ [155], pri čemu je najveći radijus hidratiranog jona Na^+ uslovljen jakom interakcijom $Na^{\delta+}-H_2O^{\delta-}$. Ipak, bliske vrijednosti radijusa hidratiranih jona (2,8-3,8Å) ukazuju da različita veličina jona elektrolita ne može biti odlučujući faktor koji određuje kapacitivno ponašanje ugljeničnog materijala u različitim elektrolitima. Međutim, H^+ joni imaju veću molarnu provodljivost od ostalih jona ($349,8 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$), dok K^+ joni imaju veću molarnu provodljivost ($73,5 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$) u poređenju sa Na^+ jonima ($162,3 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$), usljed veće jonske pokretljivosti [156]. Istovremeno, joni OH^- imaju veću molarnu provodljivost ($198,0 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$) od jona SO_4^{2-} ($79,8 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$). Na osnovu navedenih činjenica, mogu se objasniti dobijeni kapaciteti ugljeničnog materijala ACU (tabela 2), koji najveću vrijednost pokazuju u alkalnom elektrolitu (176 Fg^{-1}), zbog velike provodljivosti i pokretljivosti K^+ i OH^- jona.

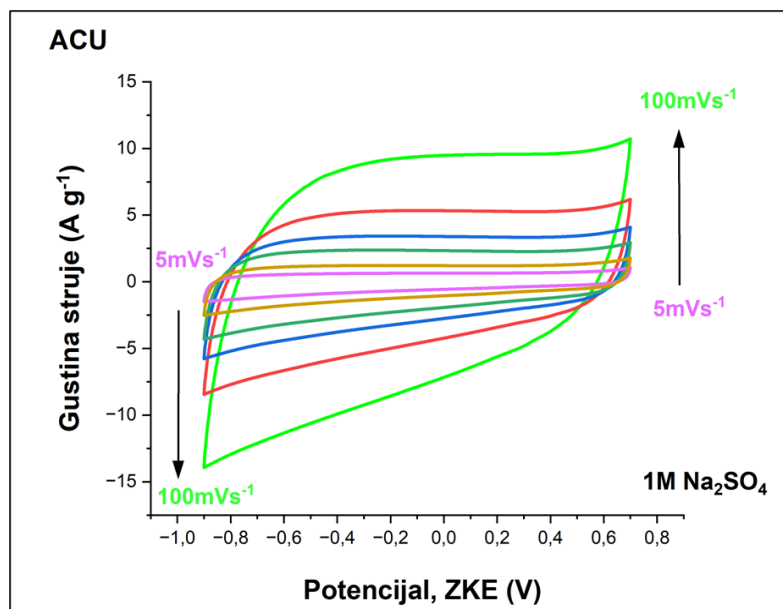
Slike 28-30 pokazuju voltamograme ACU pri različitim brzinama skeniranja ($5\text{--}100 \text{ mVs}^{-1}$) u kiselom, alkalnom i neutralnom elektrolitu. Odsustvo deformisanja voltamograma sa povećanjem brzine skeniranja ukazuje na dobru elektrohemijsku reverzibilnost materijala [157].



Slika 28. Ciklični voltamogrami ACU u 1M H₂SO₄ pri različitim brzinama polarizacije.



Slika 29. Ciklični voltamogrami ACU u 6M KOH pri različitim brzinama polarizacije.



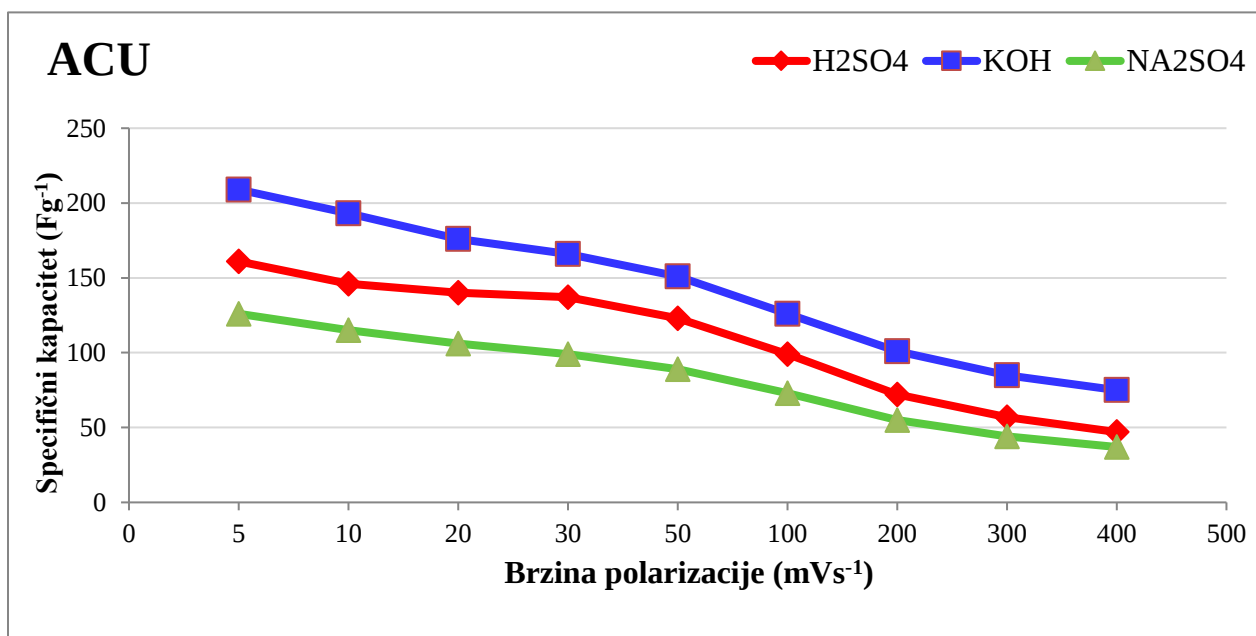
Slika 30. Ciklični voltamogrami ACU u 1M Na_2SO_4 pri različitim brzinama polarizacije.

Ispitivani uzorak ugljenika ACU pokazuje stalan pad specifičnog kapaciteta sa povećanjem brzine polarizacije u sva tri elektrolita. Pri maloj brzini polarizacije, joni elektrolita efikasno difunduju u strukturu ugljeničnog materijala, postićući visoke vrijednosti specifičnog kapaciteta [158]. Međutim, pri visokoj brzini polarizacije, usljed veće brzine punjenja i pražnjenja joni ne stignu da završe proces difuzije, sto rezultuje nižom specifičnom kapacitivnošću [159]. Naime, sa porastom brzine polarizacije, uticajem kinetike difuzije, dolazi

do smanjenja broja jona adsorbovanih na površini elektrode, što rezultuje smanjenjem specifičnog kapaciteta [160, 161].

Tabela 2. Specifični kapaciteti uzorka ACU u kiselom, baznom i neutralnom elektrolitu na brzinama polarizacije od 5 mVs⁻¹ do 400 mVs⁻¹.

UZORAK 1 - ACU	1M H ₂ SO ₄	6M KOH	1M Na ₂ SO ₄
<i>Brzina polarizacije / mVs⁻¹</i>	<i>Specifični kapacitet / Fg⁻¹</i>		
10	146	193	116
5	161	209	126
20	140	176	106
30	137	166	99
50	123	151	89
100	99	126	73
200	72	100	55
300	57	85	44
400	47	75	37

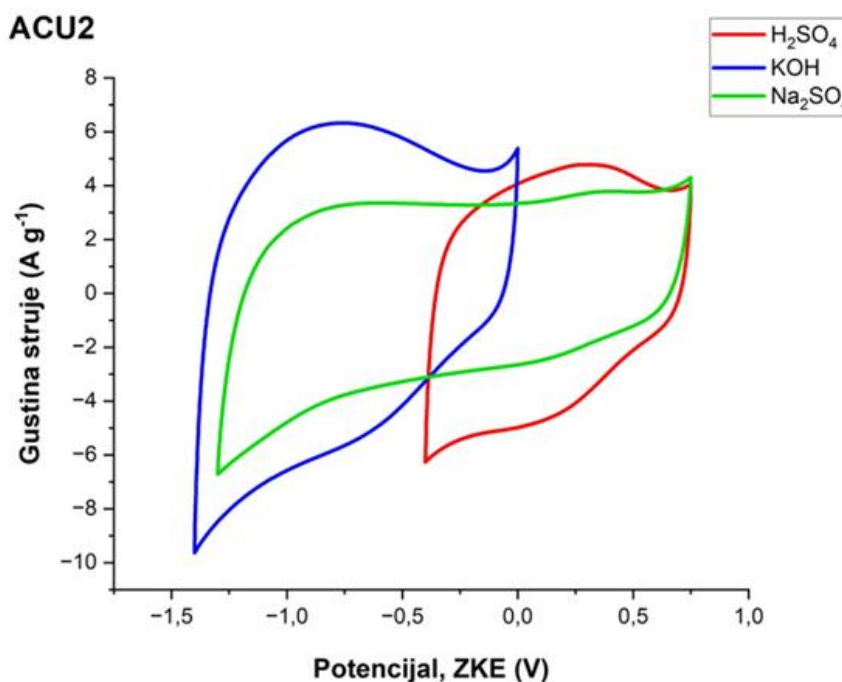


Slika 31. Zavisnost specifičnog kapaciteta od brzine polarizacije (ACU).

Na osnovu tabele 2 i slike 31, potvrđuju se veće vrijednosti specifičnog kapaciteta za uzorak ACU u alkalnom elektrolitu u odnosu na kiseli i neutralni elektrolit.

9.3.3. Uticaj različitih elektrolita na kapacitivnost ugljenika ACU2

Elektrohemijsko ponašanje ugljeničnog materijala ACU2 je takođe ispitano u kiselom, baznom i neutralnom elektrolitu metodom ciklične voltametrije, pri čemu su ciklični voltamogrami snimljeni pri brzini polarizacije 20 mVs^{-1} , u vodenim rastvorima: $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, 6 M KOH i $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ i prikazani su na slici 32.

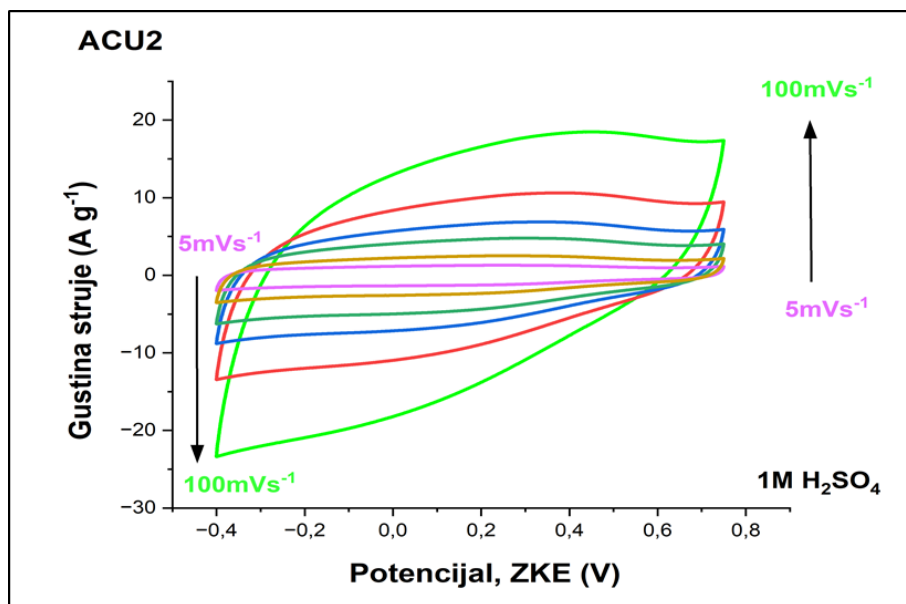


Slika 32. Ciklični voltamogrami uzorka ACU2 u vodenim rastvorima: $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, 6 M KOH i $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ pri brzini polarizacije od 20 mVs^{-1} .

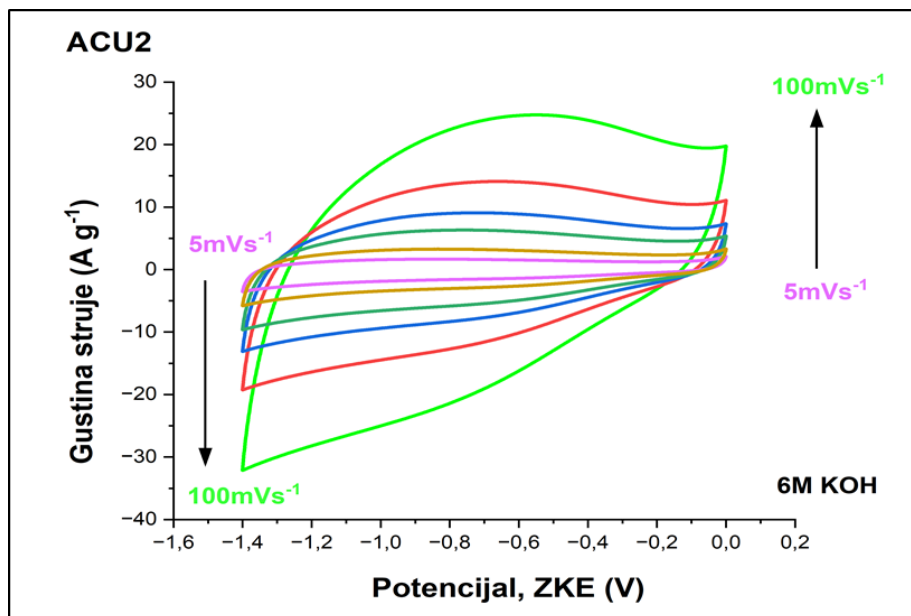
Ciklični voltamogrami snimljeni za uzorak ACU2 u kiselom i alkalnom elektrolitu, identično kao kod uzorka ACU, pokazuju kvazipravougaone oblike kod kojih se mogu uočiti pikovi u oblastima potencijala od 0 do $0,6 \text{ V}$, odnosno od -1 do $-0,5 \text{ V}$, što i kod ovog uzorka ukazuje na istovremeno prisustvo pseudokapacitivnosti i kapacitivnosti dvojnog električnog sloja. Navedeni pikovi karakterišu pseudokapacitivnost koja je posledica redoks reakcija izazvanih prisustvom površinskih funkcionalnih grupa azota [162, 163].

Ciklični voltamogram u neutralnom elektrolitu pokazuje kapacitivni karakter koji se manifestuje pravougaonim oblikom CV krive u široj oblasti potencijala (od $-1,30$ do $0,75 \text{ V}$) u odnosu na kiseli i alkalni elektrolit.

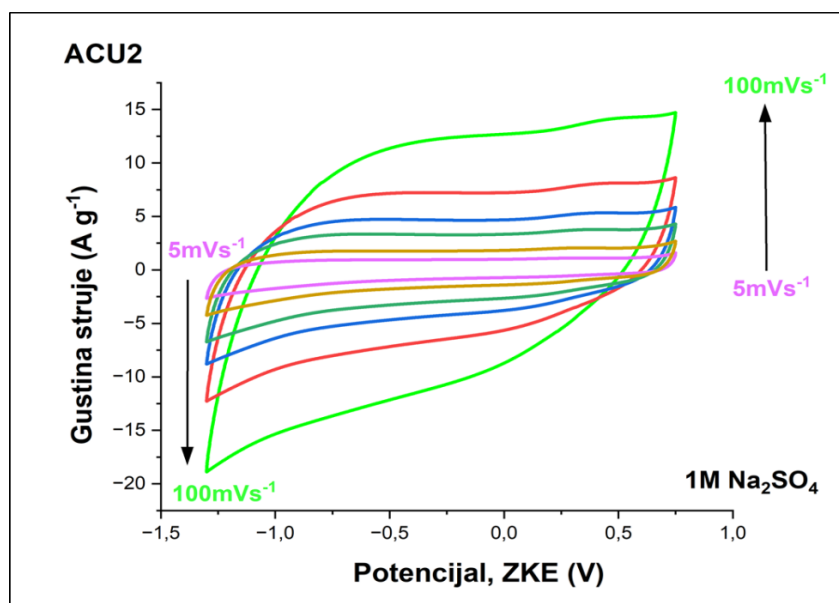
Na slikama 33-35 prikazani su voltamogrami ACU2 pri različitim brzinama skeniranja (5–100 mVs^{-1}) u kiselom, alkalnom i neutralnom elektrolitu, gdje se pri povećanju brzine polarizacije ne može uočiti značajnije deformisanje voltamograma, što je karakteristika dobre elektrohemijske reverzibilnosti ugljeničnog materijala.



Slika 33. Ciklični voltamogrami ACU2 u 1M H_2SO_4 pri različitim brzinama polarizacije.



Slika 34. Ciklični voltamogrami ACU2 u 6M KOH pri različitim brzinama polarizacije.

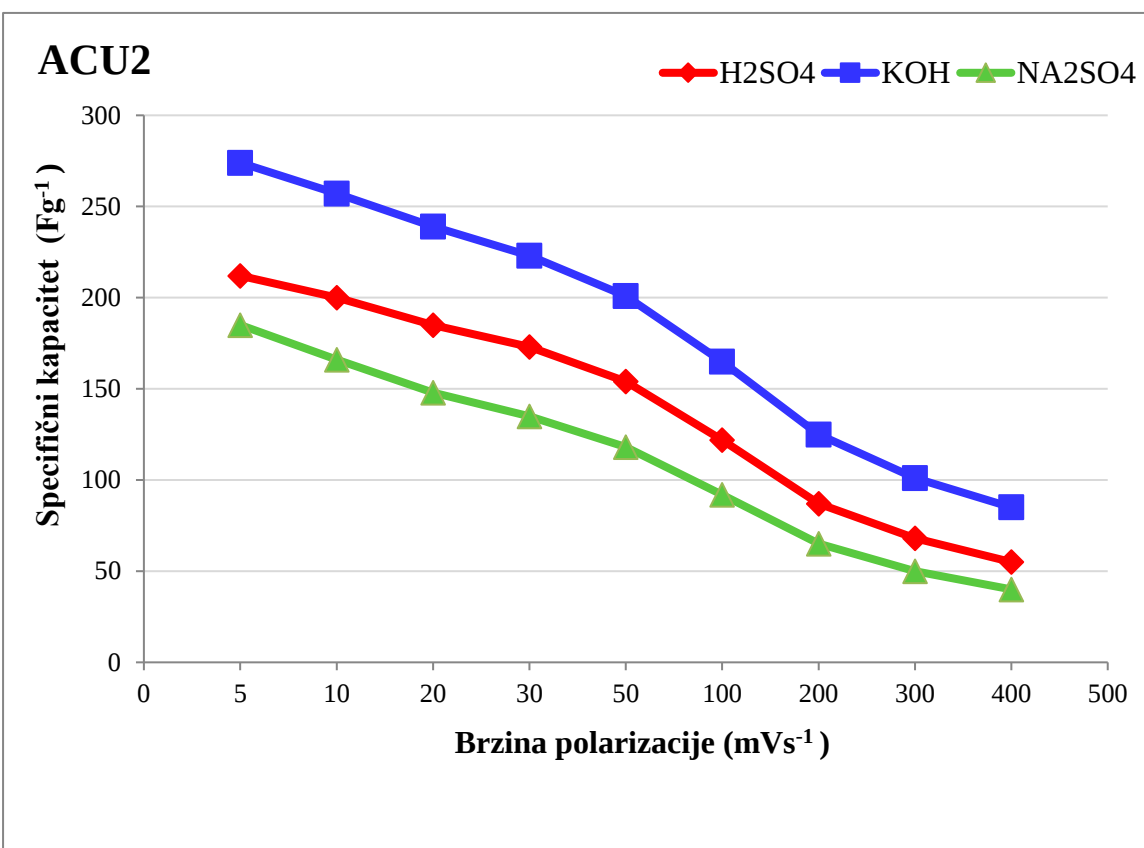


Slika 35. Ciklični voltamogrami ACU2 u 1M Na₂SO₄ pri različitim brzinama polarizacije.

Primjenom jednačine 4, izračunate su vrijednosti specifičnih kapaciteta pri različitim brzinama polarizacije u sva tri elektrolita predstavljene na voltamogramima prikazanim na slikama 33-35, a dobijene vrijednosti su date u tabeli 3. Povećavanjem brzine polarizacije u sva tri elektrolita, kod ACU2 se također može uočiti kontinualan pad specifičnog kapaciteta uzrokovan nemogućnošću jona elektrolita da dovrše proces difuzije, što rezultuje smanjenjem broja jona adsorbovanih na površini elektrode [158-161].

Tabela 3. Specifični kapaciteti uzorka ACU2 u kiselom, baznom i neutralnom elektrolitu na brzinama polarizacije od 5 mVs⁻¹ do 400 mVs⁻¹.

UZORAK 2 – ACU2	1M H ₂ SO ₄	6M KOH	1M Na ₂ SO ₄
<i>Brzina polarizacije / mVs⁻¹</i>	<i>Specifični kapacitet / Fg⁻¹</i>		
10	200	257	166
5	212	274	185
20	185	239	148
30	173	223	135
50	154	201	118
100	122	165	92
200	87	125	65
300	68	101	50
400	56	85	40



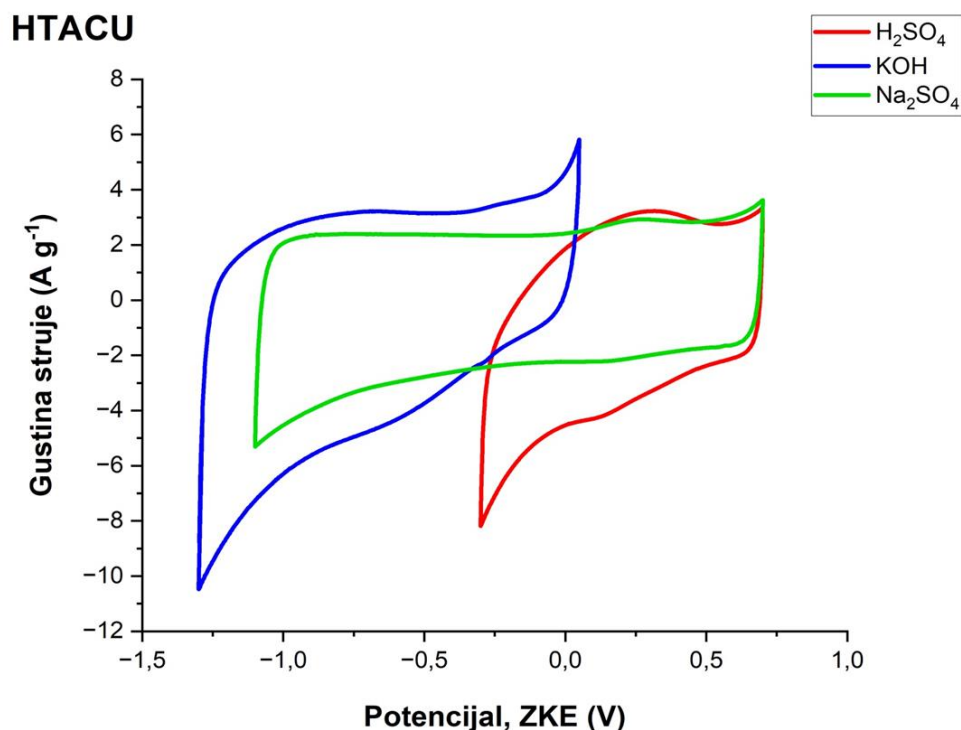
Slika 36. Zavisnost specifičnog kapaciteta od brzine polarizacije (ACU2).

Izračunate vrijednosti specifičnog kapaciteta za uzorak ACU2 u rastvorima 1M H₂SO₄, 6M KOH i 1M Na₂SO₄ pri brzini polarizacije od 20 mVs⁻¹ iznose 185, 239 i 148 Fg⁻¹, respektivno. Na osnovu tabele 3 i slike 36, uočava se veći specifični kapacitet za uzorak ACU2 u alkalnom elektrolitu u odnosu na kiseli i neutralni elektrolit. Razlike u vrijednostima specifičnih kapaciteta u različitim elektrolitima se pripisuju uticaju provodljivosti i pokretljivosti jona, gdje se bilježi najveća vrijednost specifičnog kapaciteta u alkalnom elektrolitu zbog velike provodljivosti i pokretljivosti K⁺ i OH⁻ jona, kao što je bio slučaj kod uzorka ACU. Veći udio uree pri sintezi uzorka ACU2 u odnosu na uzorak ACU, doprinio je intenzivnijoj inkorporaciji N atoma u strukturu ugljeničnog materijala, što se manifestuje pojavom izraženijih pikova na cikličnom voltamogramu u identičnim oblastima potencijala i rezultatima elementarne analize koji pokazuju veći sadržaj ugljenika i azota, a manje odnose H/C, O/C i (O+N)/C, koji ukazuju na veći stepen aromatizacije i karbonizacije kod uzorka ACU2.

9.3.4. Uticaj različitih elektrolita na kapacitivnost ugljenika HTACU

Elektrohemijsko ponašanje ugljeničnog materijala HTACU ispitano je u kiselom, baznom i neutralnom elektrolitu metodom ciklične voltametrije. Ciklični voltamogrami snimljeni su pri

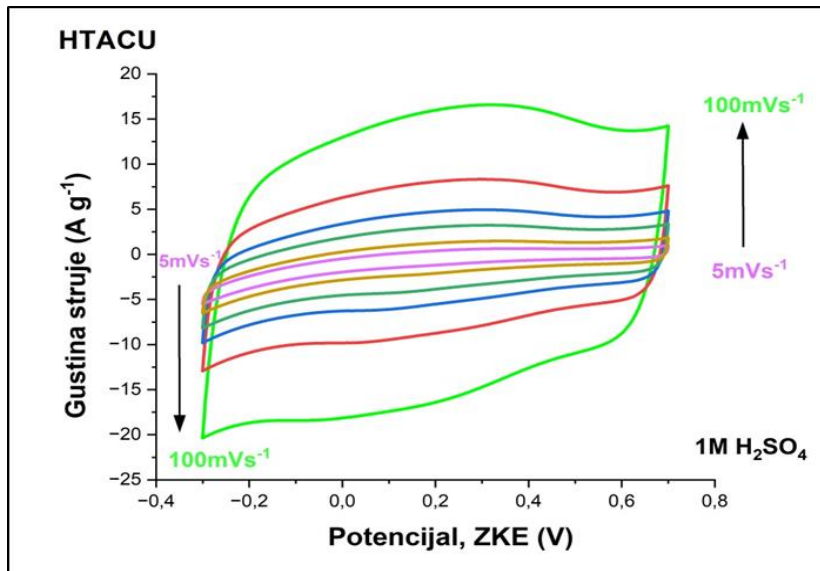
brzini polarizacije 20 mVs^{-1} , u vodenim rastvorima: $1\text{M H}_2\text{SO}_4$, 6M KOH i $1\text{M Na}_2\text{SO}_4$ i prikazani na slici 37.



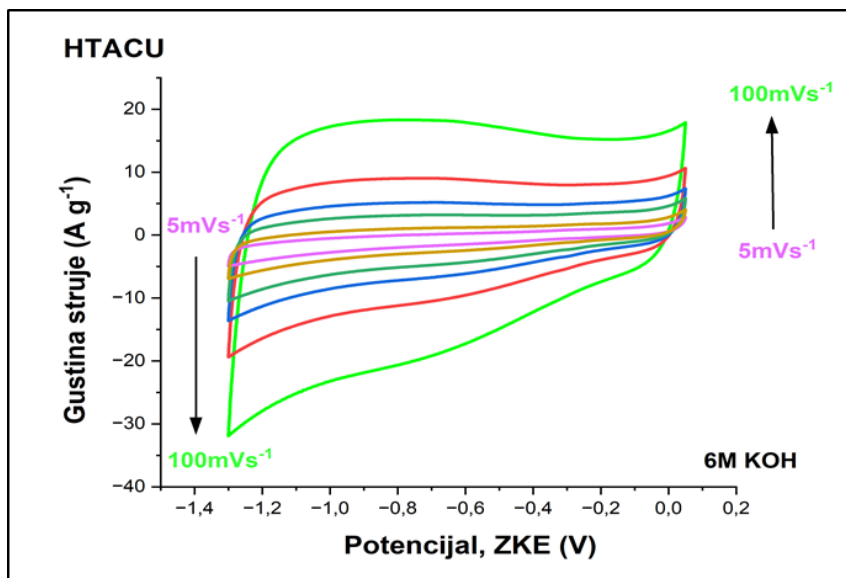
Slika 37. Ciklični voltamogrami uzorka HTACU u vodenim rastvorima: $1\text{M H}_2\text{SO}_4$, 6M KOH i $1\text{M Na}_2\text{SO}_4$ pri brzini polarizacije od 20 mVs^{-1} .

Voltamogrami koji su snimljeni za uzorak HTACU u kiselom i alkalnom elektrolitu, kao kod prethodno ispitanih uzoraka, imaju kvazipravougaone oblike kod kojih se mogu uočiti pikovi u oblastima potencijala od 0 do $0,5 \text{ V}$, odnosno od -1 do $-0,5 \text{ V}$. To ukazuje na sinergiju kapacitivnosti dvojnog električnog sloja i pseudokapacitivnosti. Pikovi koji se primjećuju na CV krivoj u navedenim elektrolitima, predstavljaju pseudokapacitivni karakter kome doprinose redoks reakcije površinskih funkcionalnih grupa inkorporiranih procesom dopiranja azotom. Voltamogram u neutralnom elektrolitu pokazuje idealan pravougaoni oblik koji je karakterističan za kapacitivnost dvojnog električnog sloja. Oblast potencijala kod neutralnog elektrolita (od $-1,10$ do $0,70 \text{ V}$) je znatno šira u odnosu na kiseli i alkalni elektrolit.

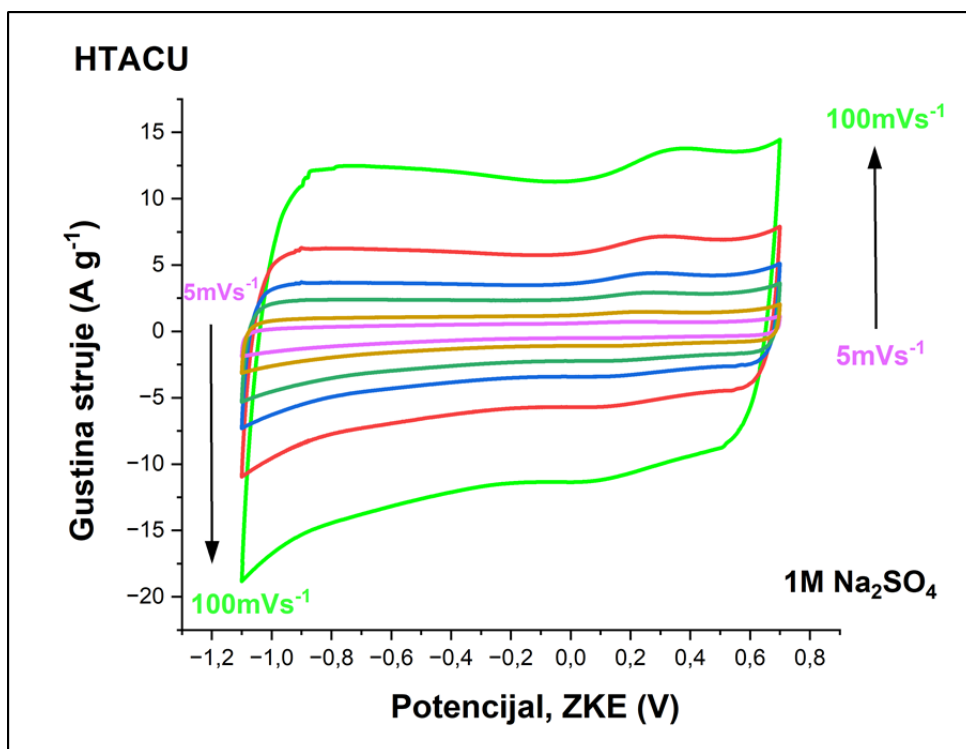
Na slikama 38-40 su prikazani voltamogrami HTACU pri različitim brzinama skeniranja ($5\text{--}100\text{ mVs}^{-1}$) u kiselom, alkalnom i neutralnom elektrolitu. Pri povećanju brzine polarizacije ne dolazi do deformacije voltamograma, što govori o dobroj elektrohemijskoj reverzibilnosti ugljeničnog materijala.



Slika 38. Ciklični voltamogrami HTACU u $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ pri različitim brzinama polarizacije.



Slika 39. Ciklični voltamogrami HTACU u 6M KOH pri različitim brzinama polarizacije.



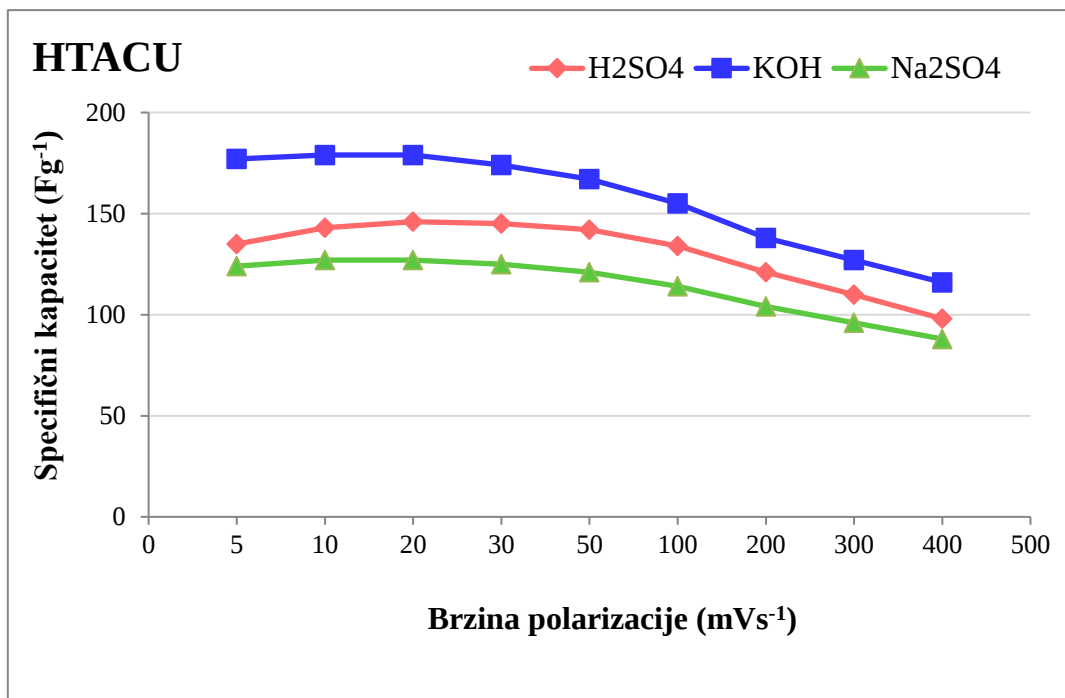
Slika 40. Ciklični voltamogrami HTACU u 1M Na₂SO₄ pri različitim brzinama polarizacije.

Primjenom jednačine 4 izračunate su vrijednosti specifičnih kapaciteta u sva tri elektrolita i prikazane u tabeli 4 i grafiku 3. Na osnovu voltamograma na slikama 38-40 izračunate vrijednosti specifičnih kapaciteta HTACU u rastvorima 1M H₂SO₄, 6M KOH i 1M Na₂SO₄ pri brzini polarizacije od 20 mVs⁻¹ iznose 146, 179 i 127 Fg⁻¹, respektivno. Najveće vrijednosti specifičnog kapaciteta u alkalnom elektrolitu kod uzorka HTACU se takođe pripisuju uticaju provodljivosti i pokretljivosti K⁺ i OH⁻ jona, kao kod prethodnih uzoraka.

Kod uzorka HTACU povećavanjem brzine polarizacije u sva tri elektrolita uočava se mali pad specifičnog kapaciteta kao posledica veće brzine punjenja i pražnjenja i nemogućnosti jona da završe proces difuzije. Iako dolazi do pada specifičnog kapaciteta povećavanjem brzine skeniranja, vrijednosti specifičnih kapaciteta ostaju i dalje velike na većim brzinama polarizacije u odnosu na uzorke ACU i ACU2, kod kojih se primjećuje značajan pad kapaciteta, što ukazuje na veću cikličnu stabilnost HTACU uzorka. U neutralnom elektrolitu, HTACU pokazuje CV krive koje imaju pravougaoni oblik karakterističan za kapacitivno ponašanje dvojnog električnog sloja. Međutim, može se uočiti i mali pik u oblasti potencijala od 0,2 do 0,4 V koji vjerovatno potiče od površinskih funkcionalnih grupa azota ugrađenih u strukturu materijala koje daju mali pseudokapacitivni doprinos [158-161].

Tabela 4. Specifični kapaciteti uzorka HTACU u kiselom, baznom i neutralnom elektrolitu na brzinama polarizacije od 5 mVs⁻¹ do 400 mVs⁻¹.

UZORAK 3 - HTACU	1M H ₂ SO ₄	6M KOH	1M Na ₂ SO ₄
<i>Brzina polarizacije / mVs⁻¹</i>	<i>Specifični kapacitet / Fg⁻¹</i>		
10	143	179	127
5	135	177	124
20	146	179	127
30	145	174	125
50	142	167	121
100	134	155	114
200	121	139	104
300	110	127	96
400	98	116	88

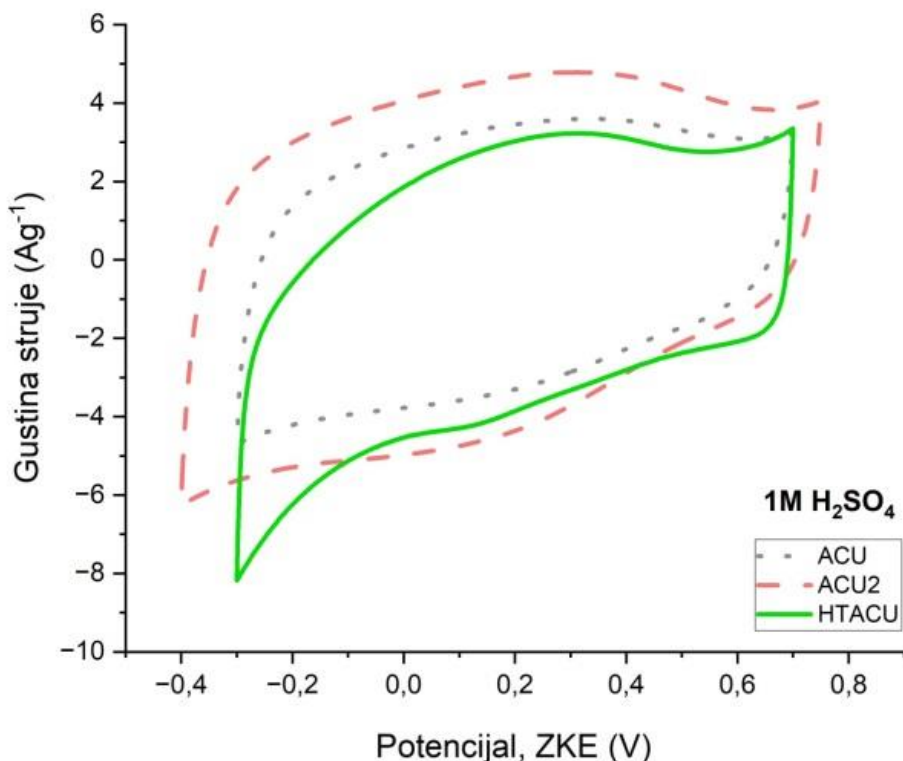


Slika 41. Zavisnost specifičnog kapaciteta od brzine polarizacije (HTACU).

9.3.5. Poređenje uzoraka u istom elektrolitu pri brzini polarizacije 20 mVs⁻¹

Na slikama 42-44 je prikazano kako se uzorci ponašaju u istom elektrolitu pri brzini polarizacije 20 mVs⁻¹.

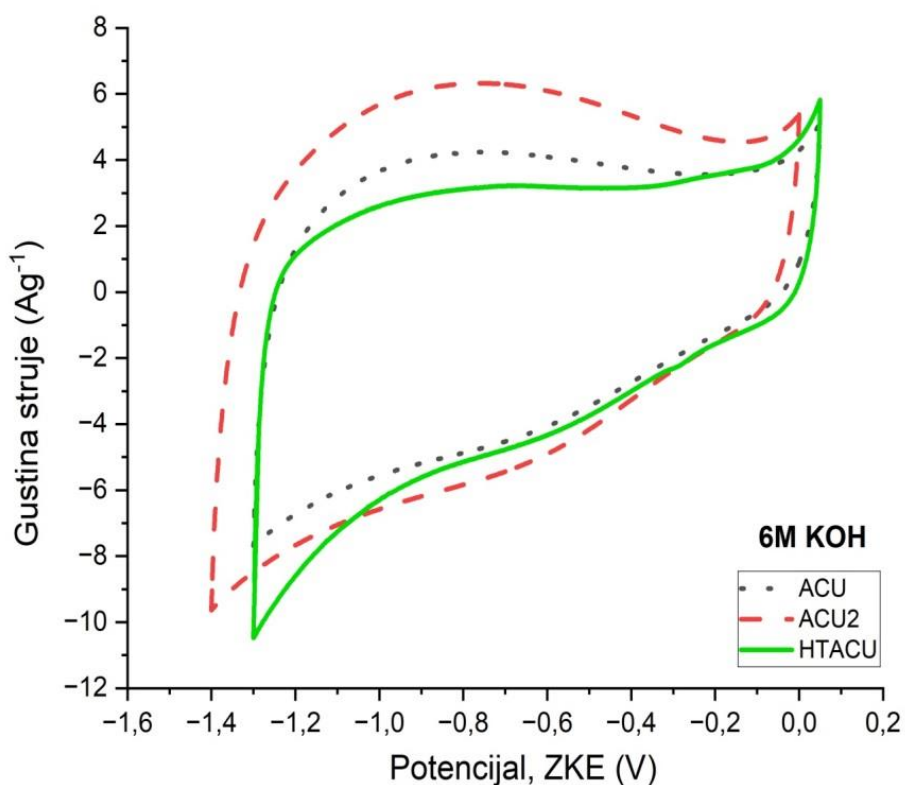
U kiselj sredini na slici 42 primjećujemo da voltamograme svih uzoraka karakteriše kvazipravougaoni oblik, što znači da sintetisani materijal istovremeno pokazuje pseudokapacitivno i kapacitivno ponašanje dvojnog električnog sloja. Na svakom voltamogramu se može uočiti pik u oblasti potencijala od 0 V do 0,5V, koji se pripisuje reverzibilnim redoks reakcijama azotnih i kiseoničnih funkcionalnih grupa ugrađenih u strukturu ugljeničnog materijala, a najizraženiji je kod ACU2 uzorka koji je najviše dopiran. Usled većeg sadržaja N-grupa, poboljšano je pseudokapacitivno ponašanje materijala. Takođe, može se primjetiti da reakcija redukcije vodonika kreće ranije kod HTACU uzorka nego kod ACU i ACU2.



Slika 42. Ponašanje tri uzorka u 1M H₂SO₄ pri brzini polarizacije 20 mVs⁻¹.

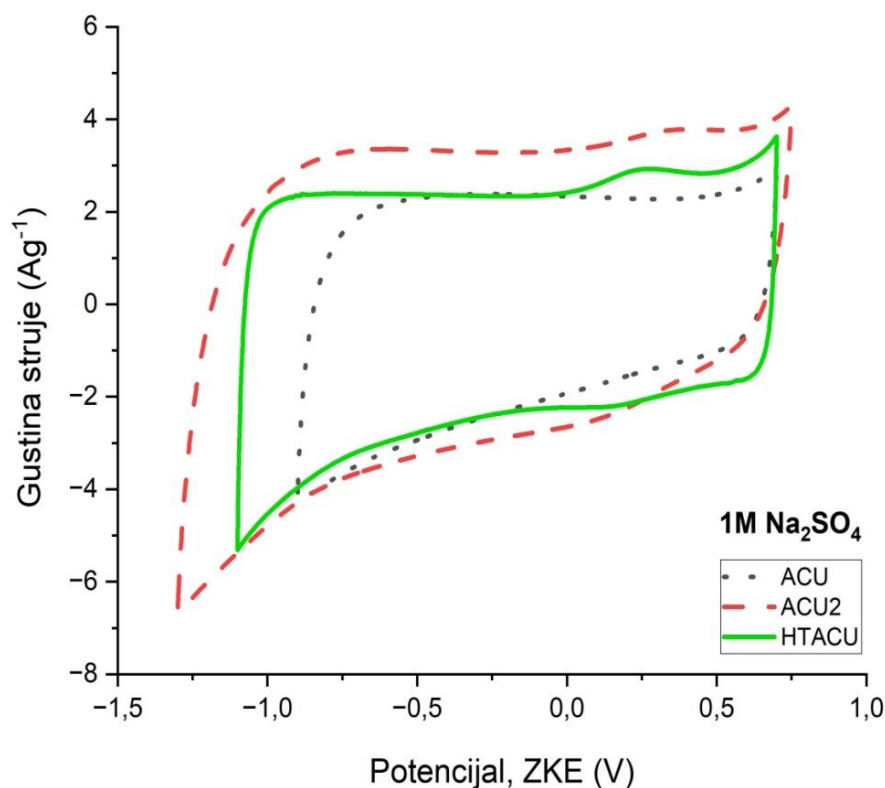
U alkalnom elektrolitu (slika 43) voltamogrami sva tri uzorka takođe imaju kvazipravougaone oblike, što ukazuje na koegzistenciju kapacitivnosti dvojnog električnog sloja i pseudokapacitivnosti. Voltamogrami pokazuju pik u oblasti potencijala od -1 do -0,5V koji

potvrđuje prisustvo pseudokapacitivnosti kao posledice funkcionalnih grupa azota prisutnih na površini materijala. Najintenzivniji pik se primjećuje kod ACU2, što se može objasniti intenzivnijom ugradnjom N atoma u strukturu ugljeničnog materijala zbog dvostruko većeg dodatka uree tokom sinteze.



Slika 43. Ponašanje tri uzorka u 6M KOH pri brzini polarizacije 20 mVs^{-1} .

Voltamogrami snimljeni u neutralnom elektrolitu (slika 44) pokazuju izraženije pravougaone oblike, kao i šire oblasti potencijala u odnosu na voltamograme snimljene u kiselom i alkalnom elektrolitu. To ukazuje da je u neutralnom elektrolitu dominantna kapacitivnost karakteristična za dvojni električni sloj, što je uslovljeno prirodom samog elektrolita. Ipak, primjećuje se i mali doprinos pseudokapacitivnosti prikazan anodnim pikom oksidacije vodonika u oblasti potencijala od $0,1\text{V}$ do $0,5\text{V}$ za uzorke ACU2 i HTACU, koji je redukovan na površini elektrode.



Slika 44. Ponašanje tri uzorka u 1M Na₂SO₄ pri brzini polarizacije 20 mVs⁻¹.

Dakle, i na osnovu slika 42-44 može se zaključiti da je procesom dopiranja inkorporacija funkcionalnih grupa azota bila najuspješnija kod uzorka ACU2 i najizraženija u alkalnom elektrolitu, što se objašnjava većom količinom dodate uree prilikom procesa sinteze i velikom provodljivošću i pokretljivošću jona alkalnog elektrolita. Pseudokapacitivni karakter ugljeničnog materijala dominantniji je u alkalnom i kiselom elektrolitu u poređenju sa neutralnim elektrolitom, kod koga je izraženiji kapacitivni karakter dvojnog električnog sloja.

9.4. POREĐENJE PERFORMANSI ACU2 I UZORAKA PRIPREMLJENIH IDENTIČNIM METODAMA OPISANIM U LITERATURI

J.J. Liu i saradnici [164] su sintetisali ugljenični materijal (S₁₂₂) koristeći šećernu trsku kao prekursor. Uzorak su dopirali sa ureom i hemijski aktivirali sa CaCl₂. Elektrohemijaska karakterizacija je vršena pomoću ciklične voltametrije u 6M KOH, pri čemu je specifični kapacitet dostigao vrijednosti 323, 270, 254, 175 i 120 Fg⁻¹ pri gustini struje od 1, 5, 10, 50 i 100 Ag⁻¹, respektivno, što ukazuje na odlične performanse sintetisanog materijala i njegovu široku primjenu kao superkondenzatora za skladištenje energije.

Chen A. i saradnici [165] su sintetisali superkondenzatorski materijal (Zn-OMC-1.7-0.8) velikog kapaciteta zasnovan na mikro-mezoporoznom ugljeničnom materijalu dopiranom azotom, koji se sintetiše upotrebom urea-formaldehidne smole kao izvora ugljenika i azota, cink hlorida kao hemijskog aktivatora i sintetisanog materijala SBA-15 (mezoporozni silikatni materijal) kao tvrdog šablona. Sa velikom površinom, obilnom poroznošću i inkorporiranim azotom, kompozitni materijal pokazuje reverzibilnu specifičnu kapacitivnost od $226,3 \text{ Fg}^{-1}$ u 6M KOH elektrolitu.

Chen L. i saradnici [166] su izvršili sintezu ugljeničnog materijala (LUDC_0.5) koristeći enzimski hidrolizovani lignin ekstrahovan iz klipa kukuruza kao prekursor. Poboljšanje performansi sintetisanog materijala se omogućilo dodatkom uree kao dopanta i aktivacijom pomoću ZnCl_2 sa holin hloridom, pri čemu je specifični kapacitet dostigao vrijednost od $177,5 \text{ Fg}^{-1}$ u 6M KOH.

Kaihan Xie i saradnici [167] su sintetisali ugljenični materijal (TNK) koristeći kao prekursor algu *Enteromorpha clathrate*, ureu kao dopant i KOH kao hemijski aktivator. Elektrohemijske karakteristike opisane su cikličnom voltametrijom u alkalnom elektrolitu (6M KOH), pri čemu su dobijeni dobri rezultati specifičnog kapaciteta, čija je vrijednost iznosila 172 Fg^{-1} .

U tabeli 5 je predstavljeno poređenje ACU2 sa uzorcima koji su sintetisani korišćenjem procesa karbonizacije kao metode sinteze, sličnih dopanta i hemijskih aktivatora i ispitanih u 6M KOH elektrolitu. Na osnovu podataka može se zaključiti da proces dopiranja sa ureom doprinosi poboljšanju performansi ugljeničnog materijala povećavanjem vrijednosti specifičnog kapaciteta u alkalnom elektrolitu.

Aktivacija korišćenjem aktivacionog sredstva za sintezu aktivnog uglja se obično vrši dodavanjem NaOH, H_3PO_4 , KOH i ZnCl_2 . Prema brojnim istraživanjima, aktivirajući agensi KOH i ZnCl_2 su potencijalno mogu proizvesti aktivni ugalj sa velikom specifičnom površinom. Na primjer, upotrebom H_3PO_4 nastao je aktivni ugalj specifične površine $438,9 \text{ m}^2/\text{g}$ [168]. Korišćenjem KOH kao aktivacionog sredstva može se proizvesti aktivni ugalj specifične površine $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ [169]. S druge strane, korišćenjem ZnCl_2 kao aktivacionog agensa može se proizvesti aktivni ugalj specifične površine $1100 \text{ m}^2/\text{g}$ [170].

U tabeli 5 su prikazani ugljenici aktivirani sa KOH, ZnCl_2 i CaCl_2 koji pokazuju odlične performanse. Upoređivanjem uzoraka prikazanih u tabeli 5, primjećuje se da uzorak ACU2 pokazuje najveće vrijednosti specifičnog kapaciteta od 274 Fg^{-1} pri gustini struje 5 Ag^{-1} korišćenjem ZnCl_2 kao hemijskog aktivatora, u odnosu na uzorke LUDC_0.5, TNK i S_{122} ($177,5$, 172 i 270 Fg^{-1}) koji su takođe dopirani ureom, ali aktivirani sa drugim hemijskim aktivatorima, ZnCl_2 + holin hlorid, KOH i CaCl_2 respektivno. Takođe, uzorak ACU2 je pokazao i veći kapacitet u odnosu na uzorak Zn-OMC-1.7-0.8 ($226,3 \text{ Fg}^{-1}$) koji je isto aktiviran sa ZnCl_2 , ali

kao dopant je iskorišćena urea – formaldehidna smola, što je vjerovatno uticalo na slabiju ugradnju N atoma u odnosu na uzorak ACU2 za čiju sintezu se koristila urea.

Na osnovu navedenih činjenica, može se zaključiti da se ZnCl_2 pokazao kao odličan hemijski aktivator za poboljšanje performansi ugljeničnih materijala dopiranih azotom, koji može imati veliku primjenu kao elektrodni materijal u superkondenzatorima za skladištenje energije.

Tabela 5. Poređenje performansi ACU2 i uzoraka pripremljenih identičnim metodama opisanim u literaturama.

<i>Uzorak</i>	<i>Prekursor</i>	<i>Dopant</i>	<i>Aktivator</i>	<i>Elektrolit</i>	<i>Specifični kapacitet [Fg⁻¹]</i>
ACU2	Grančice vinove loze	Urea	ZnCl_2	6M KOH	274
S ₁₂₂	Šećerna trska	Urea	CaCl_2	6M KOH	270
Zn-OMC-1.7-0.8	SBA-15 (mezoporozni silikatni materijal)	Urea – formaldehidna smola	ZnCl_2	6M KOH	226,3
LUDC_0.5	Enzimski hidrolizovani lignin ekstrahovan iz klipa kukuruza	Urea	ZnCl_2 + holin hlorid	6M KOH	177,5
TNK	Alga Enteromorpha clathrate	Urea	KOH	6M KOH	172

9. ZAKLJUČAK

Korišćenjem jeftinog i obnovljivog izvora - grančica vinove loze koji nastaje kao otpad prilikom rezidbe vinograda, sintetisani su aktivni ugljenici sa veoma dobrim karakteristikama koje im omogućavaju primjenu kao elektrodnog materijala u superkondenzatorima za skladištenje energije. Upotreba otpadne biomase kao prekursora predstavlja pristupačan, lak i ekonomski prihvatljiv način za sintezu aktivnog ugljenika. Posmatrajući sa ekološkog aspekta, ovakav način valorizacije otpada riješava problem njegovog odlaganja.

Ugljenični materijali dobijeni isključivo procesom karbonizacije imaju loše karakteristike kao što su mala specifična površina i niska poroznost, zbog čega se podvrgavaju dodatnim tretmanima. Cilj tretmana je da se postigne hijerarhijski porozna struktura materijala, povećava gustina energije i dostignu velike vrijednosti kapaciteta. Da bi se to postiglo, u ovom radu koristio se ZnCl_2 kao hemijski aktivator. ZnCl_2 zahvaljujući karakteristikama Luisove kiseline omogućio je dehidrataciju biomase pri niskim temperaturama aktivacije i aromatizaciju na visokim temperaturama aktivacije. Kao rezultat, dobio se aktivni ugljenik visoke poroznosti, čime se potvrdila efikasnost ZnCl_2 kao hemijskog aktivatora.

Alternativni pristup za povećanje specifične kapacitivnosti ugljenika, kao najznačajnije karakteristike, jeste dopiranje heteroatomima. Uzorci koji su sintetisani i opisani u ovom radu su dopirani azotom korišćenjem uree kao dopanta. Ugradnja atoma azota u strukturu ugljeničnog materijala doprinijela je pseudokapacitivnom karakteru aktivnog ugljenika. Najbolje pseudokapacitivne karakteristike je pokazao uzorak ACU2, koji je dopiran sa dvostruko većom količinom uree u odnosu na uzorke ACU i HTACU. Na taj način je postignuta intenzivnija inkorporacija N-atoma u strukturu materijala i visok stepen karbonizacije kod ACU2, što su pokazali FTIR spektri i rezultati elementarne analize, koji ukazuju na povećan sadržaj ugljenika i azota kod uzorka ACU2. Takođe, smanjene atomskih odnosa H/C, O/C i (O+N)/C tokom karbonizacije potvrđuje visok stepen aromatičnosti i karbonizacije kod sva tri uzorka, koji su posledica velike dehidratacije pod uticajem hemijskog aktivatora ZnCl_2 . Kod uzorka ACU2 su navedeni odnosi malo veći u odnosu na uzorke ACU i HTACU, na osnovu čega se može zaključiti da je kod drugih uzoraka došlo do većeg smanjenja broja funkcionalnih grupa na površini materijala.

Sumiranjem dobijenih vrijednosti specifičnih kapaciteta kod uzoraka ACU, ACU2 i HTACU (najveće vrijednosti kapaciteta 209, 274 i 177 F s^{-1} na 5 mVs^{-1} , respektivno), uzorak ACU2, koji je dobijen procesom karbonizacije i intenzivnije dopiran sa azotom, pokazao je najveće vrijednosti specifičnog kapaciteta u odnosu na uzorke ACU i HTACU, što se može pripisati procesu dopiranja sa većom količinom uree, koja doprinosi boljoj ugradnji N atoma i povećanju specifičnog kapaciteta ugljeničnog materijala. Međutim, hidrotermalnim procesom je sintetisan uzorak HTACU koji, iako pokazuje najmanji kapacitet, ima dovoljno velike vrijednosti specifičnog kapaciteta čak i na većim brzinama polarizacije (200-400 mVs^{-1}) u odnosu na druge

uzorke, što ga čini veoma stabilnim elektrodnom materijalom. Na osnovu rezultata elementarne analize, ova karakteristika se može pripisati najvećoj aromatičnosti i poroznosti koju je pokazao HTACU uzorak.

Uzimajući u obzir sve navedene činjenice, uzorci ACU2 i HTACU su pokazali najveći potencijal za primjenu kao elektrodnog materijala u superkondenzatorima za skladištenje energije. Uzorak ACU2 ima veliki potencijal kao elektrodni materijal zbog najveće vrijednosti specifičnog kapaciteta koji je pokazao, a pri tome je sintetisan jednostavnijim i dosta ekonomičnijim procesom sinteze (karbonizacija). Uzorak HTACU je sintetisan skupljim i zahtjevnijim hidrotermalnim procesom karbonizacije i pokazuje malo niže vrijednosti specifičnog kapaciteta od drugih uzoraka, ali dovoljno visoke, čak i na velikim brzinama polarizacije, što u pogledu stabilnosti materijala predstavlja ogromnu prednost za njegovu upotrebu kao elektrodnog materijala u superkondenzatorima za skladištenje energije.

LITERATURA

- [1] Lin, G.; Ma, R.; Zhou, Y.; Liu, Q.; Dong, X.; Wang, J. (2018). KOH activation of biomass-derived nitrogen-doped carbons for supercapacitor and electrocatalytic oxygen reduction. *Electrochim. Acta*, 261, 49–57.
- [2] Hu, L.; Zhu, Q.; Wu, Q.; Li, D.; An, Z.; Xu, B. (2018). Natural biomass-derived hierarchical porous carbon synthesized by an in situ hard template coupled with NaOH activation for ultrahigh rate supercapacitors. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 6, 13949–13959.
- [3] Elmouwahidi, A.; Bailón-García, E.; Pérez-Cadenas, A. F.; Maldonado-Hódar, F. J.; Carrasco-Marín, F. (2017). Activated carbons from KOH and H₃PO₄-activation of olive residues and its application as supercapacitor electrodes. *Electrochim. Acta*, 229, 219–228.
- [4] Wang, B.; Wang, Y.; Peng, Y.; Wang, X.; Wang, N.; Wang, J., et al. (2018). Nitrogen-doped biomass-based hierarchical porous carbon with large mesoporous volume for application in energy storage. *Chem. Eng. J.*, 348, 850–859.
- [5] Ogoshi, T.; Yoshikoshi, K.; Sueto, R.; Nishihara, H.; Yamagishi, T. (2015). *Angew. Chem., Int. Ed.*, 54, 6466–6469.
- [6] Zhang, G.; Chen, Y.; Chen, Y.; Guo, H. (2018). Activated biomass carbon made from bamboo as electrode material for supercapacitors. *Mater. Res. Bull.*, 102, 391–398.
- [7] Du, W.; Zhang, Z.; Du, L.; Fan, X.; Shen, Z.; Ren, X., et al. (2019). Designing synthesis of porous biomass carbon from wheat straw and the functionalizing application in flexible, all-solid-state supercapacitors. *J. Alloys Compd.*, 797, 1031–1040.
- [8] Quan, C.; Jia, X.; Gao, N. (2020). Nitrogen-doping activated biomass carbon from tea seed shell for CO₂ capture and supercapacitor. *Int. J. Energy Res.*, 44, 1218–1232.
- [9] Wang, S.; Sun, W.; Yang, D. S.; Yang, F. (2019). Conversion of soybean waste to sub-micron porous-hollow carbon spheres for supercapacitor via a reagent and template-free route. *Mater. Today Energy*, 13, 50–55.
- [10] Frackowiak, E. (2007). *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9, 1774–1785.
- [11] Liu, H. J.; Wang, J.; Wang, C. X.; Xia, Y. Y. (2011). *Adv. Energy Mater.*, 1, 1101–1108.
- [12] Largeot, C.; Portet, C.; Chmiola, J.; Taberna, P. L.; Gogotsi, Y.; Simon, P. (2008). *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 2730–2731.
- [13] Ania, C. O.; Khomenko, V.; Raymundo-pinero, E.; Parra, J. B.; Beguin, F. (2007). *Adv. Funct. Mater.*, 17, 1828–1836.

- [14] Chmiola, J.; Yushin, G.; Gogotsi, Y.; Portet, C.; Simon, P.; Taberna, P. L. (2006). *Science*, 313, 1760–1763.
- [15] Chen, S.; Ramachandran, R.; Mani, V.; Saraswathi, R. (2014). Recent Advancements in Electrode Materials for the High-performance Electrochemical Supercapacitors: A Review, vol. 9, pp. 4072–4085.
- [16] Beidaghi, M. and Gogotsi, Y. (2014). “Capacitive energy storage in micro-scale devices: recent advances in design and fabrication of micro-supercapacitors,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 3, p. 867.
- [17] Simon, P. and Gogotsi, Y. (2008). Materials for electrochemical capacitors. *Nat. Mater.*, 7, 845–854.
- [18] Conway, B. (1999). *Electrochemical Supercapacitors; Scientific Fundamentals and Technological Applications*.
- [19] Shao, H.; Wu, Y.-C.; Lin, Z.; Taberna, P.-L.; Simon, P. (2020). Nanoporous carbon for electrochemical capacitive energy storage. *Chem. Soc. Rev.*, 49, 3005–3039.
- [20] Miller, J. R. and Burke, A. F. (2008). Electrochemical capacitors: challenges and opportunities for real-world applications. *Electrochem. Soc. Interface*, 8, 53–57.
- [21] Salanne, M. et al. (2016). Efficient storage mechanisms for building better supercapacitors. *Nat. Energy*, 1, 16070.
- [22] Augustyn, V.; Simon, P. and Dunn, B. (2014). Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage. *Energy Environ. Sci.*, 7, 1597–1614.
- [23] Choi, C. et al. (2020). Achieving high energy density and high power density with pseudocapacitive materials. *Nat. Rev. Mater.*, 5, 5–19.
- [24] Lee, H. Y. and Goodenough, J. B. (1999). Supercapacitor behavior with KCl electrolyte. *J. Solid State Chem.*, 144, 220–223.
- [25] Brousse, T.; Belanger, D. and Long, J. W. (2015). To be or not to be pseudocapacitive? *J. Electrochem. Soc.*, 162, A5185–A5189.
- [26] Simon, P., Gogotsi, Y. & Dunn, B. Where do batteries end and supercapacitors begin? *Science*, 343, 1210–1211 (2014).
- [27] Lukatskaya, M. R.; Dunn, B. and Gogotsi, Y. (2016). Multidimensional materials and device architectures for future hybrid energy storage. *Nat. Commun.*, 7, 12647.
- [28] Taberna, P. L.; Simon, P.; Fauvarque, J. F.; (2003). *J. Electrochem. Soc.*, 150, A292.

- [29] Buller, S.; Karden, E.; Kok, D.; De Doncker, R. W. (2002). *IEEE Trans. Ind. Appl.*, 38, 1622.
- [30] Marracci, M.; Tellini, B.; Catelani, M.; Ciani, L. (2015). *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, 64, 1916.
- [31] Nicholson, R. S. (1965). *Anal. Chem.*, 37, 1351.
- [32] Pell, W. G. and Conway, B. E. (2001). *J. Power Sources*, 96, 57.
- [33] Wang, F. X. et al. (2017). Latest advances in supercapacitors: from new electrode materials to novel device designs. *Chem. Soc. Rev.*, 46, 6816–6854.
- [34] Lin, Z. et al. (2018). Materials for supercapacitors: when Li-ion battery power is not enough. *Mater. Today* 21, 419–436.
- [35] Horn, M.; MacLeod, J.; Liu, M.; Webb, J. and Motta, N. (2019). Supercapacitors: a new source of power for electric cars? *Econ. Anal. Policy*, 61, 93–103.
- [36] Zhong, C.; Deng, Y.; Hu, W.; Qiao, J.; Zhang, L. and Zhang, J. J. (2015). *Chem. Soc. Rev.*, 44, 7484–7539.
- [37] Song, Y. F.; Li, L.; Wang, Y. G.; Wang, C. X.; Guo, Z. P. and Xia, Y. Y. (2014). *ChemPhysChem*, 15, 2084–2093.
- [38] Ponrouch, A.; Marchante, E.; Courty, M.; Tarascon, J. M. and Palacin, M. R. (2012). *Energy Environ. Sci.*, 5, 8572–8583.
- [39] Bhide, A.; Hofmann, J.; Dürr, A. K.; Janek, J. and Adelhelm, P. (2014). *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, 1987–1998.
- [40] Wang, C. H.; Yeh, Y. W.; Wongittharom, N.; Wang, Y. C.; Tseng, C. J.; Lee, S. W.; Chang, W. S. and Chang, J. K. (2015). *J. Power Sources*, 274, 1016–1023.
- [41] Feng, J.; Zhang, Z.; Li, L.; Yang, J.; Xiong, S. and Qian, Y. (2015). *J. Power Sources*, 284, 222–226.
- [42] Wu, F.; Zhu, N.; Bai, Y.; Liu, L.; Zhou, H. and Wu, C. (2016). *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8, 21381–21386.
- [43] Pope, C. R.; Kar, M.; MacFarlane, D. R.; Armand, M.; Forsyth, M. and O'Dell, L. A. (2016). *ChemPhysChem*, 17, 3187–3195.
- [44] Serra Moreno, J.; Maresca, G.; Panero, S.; Scrosati, B. and Appetecchi, G. B.; (2014). *Electrochem. commun.*, 43, 1–4.

- [45] Wongittharom, N.; Lee, T.-C.; Wang, C.-H.; Wang, Y.-C. and Chang, J.-K. *J. Mater. Chem.*
- [46] Xu, K. (2004). Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. *Chem. Rev.*, 104, 4303–4417.
- [47] Galiński, M.; Lewandowski, A. and Stepniak, I. (2006). *Electrochim. Acta*, 51, 5567–5580.
- [48] Wang, G.; He, X.; Wang, L. et al. (2013). Non-enzymatic electrochemical sensing of glucose. *Microchim Acta*, 180, 161–186.
- [49] Dai, L.; Xue, Y.; Qu, L.; Choi, H.; Baek, J. (2015). *Chem. Rev.*, 115, 4823.
- [50] Sen, K. D.; Jørgensen, C. K.; Alonso, J. A. (1987). *Electronegativity*, Springer Verlag, Berlin.
- [51] Zhang, J.; Dai, L. (2015). *ACS Catal.*, 5, 7244.
- [52] Dai, L. M. (2013) *Acc. Chem. Res.*, 46, 31.
- [53] Lv, Q.; Si, W.; He, J.; Sun, L.; Zhang, C.; Wang, N.; Yang, Z.; Li, X.; Wang, X.; Deng, W.; Long, Y.; Huang, C.; Li, Y. (2018). *Nat. Commun.*, 9, 3376.
- [54] Zhang, J.; Xia, Z. and Dai, L. (2015). *Sci. Adv.*, 1.
- [55] Li, B. and Li, K. (2019). *Chemosphere*, 220, 28-39.
- [56] Tian, Y.; Zhang, J.; Zuo, W.; Chen, L.; Cui, Y.; Tan, T. (2013). *Environ. Sci. Technol.*, 47, 3498-3505.
- [57] Kim, H. S.; Kang, M. S.; Lee, S.; Lee, Y. W.; Yoo, W. C. (2018). *Microporous Mesoporous Mater.*, 272, 92-100.
- [58] Kazmierczak-Razna, J. and Pietrzak, R. (2016). *Adsorption*, 22, 473-480.
- [59] Kante, K.; Nieto-Delgado, C.; Rangel-Mendez, J. R.; Bandosz, T. J. (2012). *J. Hazard Mater.*, 201-202, 141-147.
- [60] Nowicki, P.; Kazmierczak-Razna, J.; Skibiszewska, P.; Wiśniewska, M.; Nosal-Wiercińska, A.; Pietrzak, R. (2016). *Adsorption*, 22, 489-502.
- [61] Boujibar, O.; Souikny, A.; Ghamouss, V.; Achak, O.; Dahbi, M.; Chafik, T. (2018). *J. Environ. Chem. Eng.*, 6, 1995-2002.
- [62] Chen, W.; Yang, H.; Chen, Y.; Chen, X.; Fang, Y.; Chen, H. (2016). *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 120, 186-193.
- [63] Zhou, Q. Y.; Jiang, X.; Li, X.; Jia, C. Q.; Jiang, W. J. (2018). *RSC Adv.*, 8, 30171-30179.

- [64] Sattayarut, V.; Wanchaem, T.; Ukkakimapan, P.; Yordsri, V.; Dulyaseree, P.; Phonyiem, M.; Obata, M.; Fujishige, M.; Takeuchi, K.; Wongwiriyan, W.; Endo, M. (2019). *RSC Adv.*, 9, 21724-21732.
- [65] Bashkova, S. and Bandosz, T. J. (2009). *J. Colloid Interface Sci.*, 333, 97-103.
- [66] Chen, J.; Yang, J.; Hu, G.; Hu, X. Li, Z.; Shen, S. M. Radosz; Fan, M. (2016). *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 4, 1439-1445.
- [67] Yue, L.; Xia, Q.; Wang, L.; Wang, L.; DaCosta, H.; Yang, J.; Hu, X. (2018). *J. Colloid Interface Sci.*, 511, 259-267.
- [68] Seredych, M. and Bandosz, T. J. (2008). *J. Phys. Chem. C*, 112, 4704-4711.
- [69] Tsubouchi, N.; Nishio, M. and Mochizuki, Y. (2016). *Appl. Surf. Sci.*, 371, 301-306.
- [70] Kasai, E.; Kuzuhara, S.; Goto, H. and Murakami, T. (2008). *ISIJ Int.*, 48, 1305-1310.
- [71] Costa, L. and Camino, G. (1988). *J. Therm. Anal.*, 34, 423-429
- [72] Hulicova-Jurcakova, D.; Seredych, M.; Lu, G. Q. and Bandosz, T. J. (2009). *Adv. Funct. Mater.*, 19, 438-447.
- [73] Devallencourt, C.; Saiter, J. M.; Fafet, A. and Ubrich, E. (1995). *Thermochim. Acta*, 259, 143-151.
- [74] Seredych, M.; Hulicova-Jurcakova, D.; Lu, G. Q. and Bandosz, T. J. (2008). *Carbon*, 46, 1475-1488.
- [75] Hasegawa, G.; Deguchi, T.; Kanamori, K.; Kobayashi, Y.; Kageyama, H.; Abe, T.; Nakanishi, K. (2015). *Chem. Mater.*, 27, 4703.
- [76] Poochai, C.; Sriprachuabwong, C.; Srisamrarn, N.; Chuminjak, Y.; Lomas, T.; Wisitsoraat, A.; Tuantranont, A. (2019). *Appl. Surf. Sci.*, 489, 989.
- [77] Hassan, F. M.; Chabot, V.; Li, J.; Kim, B. K.; Ricardez-Sandoval, L.; Yu, A. (2013). *J. Mater. Chem. A*, 1, 2904
- [78] Lee, Y.-H.; Chang, K.-H.; Hu, C.-C. (2013). *J. Power Sources*, 227, 300.
- [79] Yang, X.; Wu, D.; Chen, X.; Fu, R. (2010). *J. Phys. Chem. C*, 114, 8581.
- [80] Zhu, Y.; Chen, M.; Zhang, Y.; Zhao, W. and Wang, C. (2018). "A biomass-derived nitrogendoped porous carbon for high-energy supercapacitor," *Carbon N. Y.*, 140, 404-412.
- [81] Su, F.; Poh, C. K.; Chen, J. S.; Xu, G.; Wang, D.; Li, Q.; Lin, J.; X. W. Lou, (2011). *Energy Environ. Sci.*, 4, 717-724.

- [82] Hulicova-Jurcakova, D.; Seredych, M.; Lu, G. Q. and Bandosz, T. J. (2009). *Adv. Funct. Mater.*, 19, 438–447.
- [83] Hulicova-Jurcakova, D.; Seredych, M.; Lu, G. Q. and Bandosz, T. J. (2009). *Adv. Funct. Mater.*, 19, 438.
- [84] Pham, T. V.; Kim, J.; Jung, J. Y.; Kim, J. H.; Cho, H.; Seo, T. H.; Lee, H.; Kim, N. D.; Kim, M. J. (2019) *Adv. Funct. Mater.*, 29, 1905511.
- [85] Kokalj, A. (1999). “XCrySDen – a new program for displaying crystalline structures and electron densities”, *J.Mol. Graph. Model.*, 17 (3-4), 176-179.
- [86] Tian, X.; Zhu, S.; Peng, J.; Zuo, Y.; Wang, G.; Guo, X.; Zhao, N.; Ma, Y.; Ma, L. (2017). Synthesis of micro- and mesoporous carbon derived from cellulose as an electrode material for supercapacitors. *Electrochim. Acta.*, 241:170–178.
- [87] Jameel, H; Keshwani, DR. (2017). Thermochemical conversion of biomass to power and fuels. In: *Biomass to Renewable Energy Processes*. Taylor Francis, 375-422.
- [88] J. He et al. (2018). One-step large-scale fabrication of nitrogen doped microporous carbon by self-activation of biomass for supercapacitors application. *J. Energy Storage*, 21, , 94–104.
- [89] Oginni, O.; Singh, K.; Oporto, G.; Dawson-Andoh, B.; McDonald, L.; Sabolsky, E. (2019). Influence of one-step and two-step KOH activation on activated carbon characteristics. *Bioresour. Technol. Reports*, 7, 100266.
- [90] Bergna, D.; Varila, T.; Romar, H. and Lassi, U. (2018). Comparison of the Properties of Activated Carbons Produced in One-Stage and Two-Stage Processes. *C*, vol. 4, no. 3, p. 41.
- [91] Sajjadi, B.; Chen, W. Y. and Egiebor, N. O. (2018). A comprehensive review on physical activation of biochar for energy and environmental applications. *Rev. Chem. Eng.*, vol. 35, no. 6, pp. 735–776.
- [92] Tay, T.; Ucar, S. and Karagöz, S. (2009). Preparation and characterization of activated carbon from waste biomass. *J. Hazard. Mater.*, vol. 165, no. 1–3, pp. 481–485.
- [93] Buczek, B. (2016). Preparation of Active Carbon by Additional Activation with Potassium Hydroxide and Characterization of Their Properties. *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2016.
- [94] Romanos, J. et al., (2012). Nanospace engineering of KOH activated carbon. *Nanotechnology*, vol. 23, no. 1, pp. 1–7.
- [95] Wang, J. and Kaskel, S. (2012). KOH activation of carbon-based materials for energy storage. *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 45, pp. 23710–23725.

- [96] Zaini, M.A.A., Meng T.W.; Kamaruddin, M.J.; Setapar S.H.M.; Yunus M.A.C. (2014). Microwave-induced zinc chloride activated palm kernel shell for dye removal. *Sains Malaysiana* 43(9), 1421—1428.
- [97] Ao, W.; Fu, J.; Mao, X.; Kang, Q.; Ran, C.; Liu, Y.; Zhang, H.; Gao, Z.; Li, J.; Liu, G.; et al. (2018). Microwave-assisted preparation of activated carbon from biomass: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 92, 958–979.
- [98] Zhong, G.; Xu, S.; Chao, J.; Fu, X.; Liao, W.; Xu, Y., et al. (2020). Biomass-Derived Nitrogen-Doped Porous Carbons Activated by Magnesium Chloride as Ultrahigh-Performance Supercapacitors. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 59, 21756-21767.
- [99] Li, Q.; Wu, X.; Zhao, Y.; Miao, Z.; Xing, L.; Zhou, J., et al. (2018). Nitrogen-doped hierarchical porous carbon through one-step activation of bean curd for highperformance supercapacitor electrode. *ChemElectroChem*, 5, 1606-1614.
- [101] Wang, Y.; Xuan, H.; Lin, G.; Wang, F.; Chen, Z.; Dong, X. (2016). A melamine-assisted chemical blowing synthesis of N-doped activated carbon sheets for supercapacitor application. *J. Power Sources*, 319, 262-270.
- [102] Xing, Y. and Dai, L. (2009). *Nanomedicine*, 4, 207.
- [103] Iijima, S. (1991). *Nature*, 354, 56.
- [104] Wen, Q.; Qian, W. Z.; Nie, J. Q.; Cao, A. Y.; Ning, G. Q.; Wang, Y.; Hu, L.; Zhang, Q.; Huang, J. Q.; Wei, F. (2010). *Adv. Mater.*, 22, 1867.
- [105] Liu, J.; Kim, G.-H.; Xue, Y.; Kim, J. Y.; Baek, J.-B.; Durstock, M.; Dai, L. (2014). *Adv. Mater.*, 26, 786.
- [106] Zhang, J.; Chen, H.; Bai, J.; Xu, M.; Luo, C.; Yang, L., et al. (2021). N-doped hierarchically porous carbon derived from grape marcs for high-performance supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, 854, 157207.
- [107] Debiagi, P.; Gentile, G.; Cuoci, A.; Frassoldati, A.; Ranzi, E. and Faravelli, T. (2018). A predictive model of biochar formation and characterization. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 134, 326–335.
- [108] Mythili, R. and Venkatachalam, P. (2015). Product yield and characteristics of char. *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.*, vol. 37, no. 24, pp. 2632–2638.
- [109] Wang, Y.; Qiu, L., Zhu, M.; Sun, G.; Zhang, T. and Kang, K. (2019). Comparative Evaluation of Hydrothermal Carbonization and Low Temperature Pyrolysis of *Eucommia ulmoides* Oliver for the Production of Solid Biofuel. *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–11.

- [110] J. S. Cha et al. (2016). Production and utilization of biochar. A review. *J. Ind. Eng. Chem.*, 40, 1–15.
- [111] K. Zou et al. (2018). Hierarchically porous nitrogen-doped carbon derived from the activation of agriculture waste by potassium hydroxide and urea for highperformance supercapacitors. *J. Power Sources*, 378, 579–588.
- [112] Zhu, J.; Xu, Y.; Wang, J.; Lin, J.; Sun, X. and Mao, S. (2015). *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17, 28666–28673.
- [113] Wu, H.; Wang, X.; Jiang, L.; Wu, C.; Zhao, Q.; Liu, X.; Hu, B. and Yi, L. (2013). *J. Power Sources*, 226, 202–209.
- [114] Zou, K.; Guan, Z.; Deng, Y. and Chen, G. (2020). *Carbon*. 161, 25-35.
- [115] Singh, G.; Lakhi, K. S.; Park, D. H.; Srivastava, P.; Naidu, R. and Vinu, A. (2018). *Chemnanomat*. 4, 281-290.
- [116] Chen, W.; Yang, H.; Chen, Y.; Xia, M.; Chen, X. and Chen, H. *Environ. (2017). Sci. Technol.*, 51, 6570-6579.
- [117] Seredych, M. and Bandosz, T. J. (2008). *Energy Fuels*, 22, 850-859.
- [118] Zhou, D. D.; Li, W. Y.; Dong, X. L.; Wang, Y. G.; Wang, C. X. and Xia, Y. Y. (2013). *J. Mater. Chem. A*, 1, 8488–8496.
- [119] Song, Y. F.; Hu, S.; Dong, X. L.; Wang, Y. G.; Wang, C. X. and Xia, Y. Y. (2014) *Electrochim. Acta*, 146, 485–494.
- [120] Ghosh, S.; Barg, S.; Jeong, S. M. and Ostrikov, K. (Ken). (2020). Heteroatom-Doped and Oxygen Functionalized Nanocarbons for High-Performance Supercapacitors. *Adv. Energy Mater.*, 10.
- [121] Patterson, R.K. (1973). Automated Pregl-Dumas technique for determining total carbon, hydrogen, and nitrogen in atmospheric aerosols. *Anal. Chem.*, 45, 605–609.
- [122] Hartmann, C.H. (1971). Gas chromatography detectors. *Anal. Chem.*, 43, 113–125.
- [123] Chen, K.; Mackie, J.C.; Kennedy, E.M.; Dlugogorski, B.Z. (2012). Determination of toxic products released in combustion of pesticides. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 38, 400–418.
- [124] Song, C.F.; Shan, S.D.; Muller, K.; Wu, S.C.; Niazi, N.K.; Xu, S.; Shen, Y.; Rinklebe, J., Liu, D., Wang, H.L. (2018). Characterization of pig manure-derived hydrochars for their potential application as fertilizer. *Environ Sci Pollut Res* 25 (26), 25772–25779.

- [125] Guo, S.; Gao, Y.; Wang, Y.; Liu, Z.; Wei, X.; Peng, P.; Xiao, B.; Yang, Y. (2019). Urea/ZnCl₂ in situ hydrothermal carbonization of *Camellia sinensis* waste to prepare N-doped biochar for heavy metal removal. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(29), 30365-30373.
- [126] Sinha, P.; Yadav, A.; Tyagi, A.; Paik, P.; Yokoi, H.; Naskar, A.; Kuila, T.; Kar, K.K. (2020). Keratinderived functional carbon with superior charge storage and transport for highperformance supercapacitors. *Carbon*, 168, 419–438.
- [127] Emandi, A.; Vasiliu, C.I.; Budrugaec, P.; Stamatin, I. (2011). Quantitative investigation of wood composition by integrated FT-IR and thermogravimetric methods. *Cellulose Chem. Tech.*, 45, 579–584.
- [128] Li, X.; Wei, Y.; Xu, J.; 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.
- [129] Nabais, J. M. V.; Laginhas, C.; Carrott, P. J. M., Carrot, 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.
- [130] 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, 71-80.
- [131] 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.
- [132] Ejikeme, E. M.; Ejikeme, P. C. N.; Abalu, B.N. (2014). Equilibrium, kinetics and thermodynamics studies on MB adsorption using hamburger seed shell activated carbon. *Int. J. Eng. Technol.*, 14, 74–83.
- [133] Bissessur, R.; Scully, S.F. (2007). Intercalation of solid polymer electrolytes into graphite oxide. *Solid State Ionics*, 178, 877-82.
- [134] Mo, Z. Y.; Zheng, R. P., Peng, H.L., Liang, H.G. (2014). Nitrogen-doped graphene prepared by a transfer doping approach for the oxygen reduction reaction application. *J. Power Sources*, 245, 801-7.
- [135] Pan, N.; Guan, D.; Yang, Y.; Huang, Z.; Wang, R.; Jin, Y.; Xia, C. (2014). A Rapid Low-Temperature Synthetic Method Leading to Large-Scale Carboxyl Graphene. *Chem. Eng. J.*, 236, 471–479.

- [136] Nekahi, A.; Marashi, P.H.; Haghshenas, D. (2014). Transparent Conductive Thin Film of Ultra Large Reduced Graphene Oxide Monolayers. *Appl. Surf. Sci.*, 295, 59–65.
- [137] Ferreira, F.V.; Brito, F.S.; Franceschi, W.; Simonetti, E.A.N.; Cividanes, L.S.; Chipara, M.; Lozano, K. (2018). Functionalized Graphene Oxide as Reinforcement in Epoxy Based Nanocomposites. *Surf. Interfaces*, 10, 100–109.
- [138] He, Z.; Su, A.; Gao, C.; Zhou, Z.; Pan, C.; Liu, S. (2013). Carbon Paper Modified by Hydrothermal Ammoniated Treatment for Vanadium Redox Battery. *Ionics*, 19, 1021–1026.
- [139] Hsu, P-C.; Chang, H-T. (2012). Synthesis of high-quality carbon nanodots from hydrophilic compounds: role of functional groups. *Chem Commun (Camb)*, 48(33), 3984–3986.
- [140] Bressi, V.; Ferlazzo, A.; Iannazzo, D.; Espro, C. (2021). Graphene quantumdots by eco-friendly green synthesis for electrochemicalsensing: recent advances and future perspectives. *Nanomaterials*, 11, 1120.
- [141] Baan, R.A. (2007). Carcinogenic hazards from inhaled carbon black, titanium dioxide, and talc not containing asbestos or asbestiform fibers: recent evaluations by an IARC monographs working group. *Inhal Toxicol*, 19, 213–28.
- [142] Xiao, T.; Li, J.; Zhuang, X.; Zhang, W.; Wang, S.; Chen, X.; Xiang, P.; Jiang, L.; Tan, X. (2018). Wide potential window and high specific capacitance triggered via rough NiCo₂S₄ nanorod arrays with open top for symmetric supercapacitors. *Electrochim. Acta*, 269, 397–404.
- [143] Li, Y.; Zhang, D.; Zhang, Y.; He, J.; Wang, Y.; Wang, K.; Xu, Y.; Li, H.; Wang, Y. (2020). Biomass-derived microporous carbon with large micropore size for high-performance supercapacitors. *J. Power Sour.*, 448, 227396.
- [144] Gopalakrishnan, T.D. Raju and Badhulika, S. (2020). Green synthesis of nitrogen, sulfur-co-doped worm-like hierarchical porous carbon derived from ginger for outstanding supercapacitor performance. *Carbon*, 168, 209–219.
- [145] Ye, Z.; Wang, F.; Jia, C.; Mu, K.; Yu, M.; Lv, Y.; Shao, Z. (2017). Nitrogen and oxygen-codoped carbon nanospheres for excellent specific capacitance and cyclic stability supercapacitor electrodes. *Chem. Eng. J.*, 330, 1166–1173.
- [146] Zhang, X.; Yan, P.; Zhang, R.; Jin, J.; Xu, J.; Wu, C.; Liu, H. (2016). Fabrication of graphene and core-shell activated porous carbon-coated carbon nanotube hybrids with excellent electrochemical performance for supercapacitors. *Int. J. Hydrog. Energy*, 41, 6394–6402.
- [147] Wang, D.-W.; Li, F.; Yin, L.-C.; Lu, X.; Chen, Z.-G.; Gentle, I. R.; Lu, G. Q. M.; Cheng, H.-M. (2012). *Chem. - Eur. J.*, 18, 5345.

- [148] Frackowiak, E.; Lota, G.; Machnikowski, J.; Vix-Guterl, C.; Béguin, F. *Electrochim. Acta*, 51, 2209. (2006).
- [149] Wickramaratne, N. P.; Xu, J.; Wang, M.; Zhu, L.; Dai, L.; Jaroniec, M. (2014). *Chem. Mater.*, 26, 2820.
- [150] Candelaria, S. L.; Garcia, B.; Liua, D. and Cao, G. (2012). Nitrogen modification of highly porous carbon for improved supercapacitor performance. *J. Mater. Chem.*, 22, 9884-9889.
- [151] 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. J. (2012). *Mater. Chem.*, 22, 14076.
- [152] He, D.; Niu, J.; Dou, M.; Ji, J.; Huang, Y.; Wang, F. (2017). Nitrogen and oxygen co-doped carbon networks with a mesopore-dominant hierarchical porosity for high energy and power density supercapacitors. *Electrochim. Acta* 238, 310–318.
- [153] Liu, B.; Zhang, Q.; Wang, Z.; Li, L.; Jin, Z.; Wang, C.; Zhang, L.; Chen, L.; Su, Z. (2020). Nitrogen and sulfur-codoped porous carbon nanospheres with hierarchical micromesoporous structures and an ultralarge pore volume for high-performance supercapacitors. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 12, 8225–8232.
- [154] Ornelas, O.; Sieben, J. M.; Ruiz-Rosas, R.; Morallón, E.; Cazorla Amorós, D.; Geng, J.; Soin, N.; Siores, E.; Johnson, B. F. G. (2014). *Chem. Commun.*, 50, 11343.
- [155] Tansel, B.; Sager, J.; Rector, T.; Garland, J.; Richard, F.; Levine, S. L.; Roberts, M.; Hummerick, M.; Bauer, J. (2006). *Sep. Purif. Technol.*, 51, 40-47.
- [156] Reddy, R. N.; Reddy, R. G. (2003). *J. Power Sources*, 124, 330-337.
- [157] Chen, W.; Wang, X.; Feizbakhshan, M.; Liu, C.; Hong, S.; Pei, Y.; Zhou, X. (2019). Preparation of lignin-based porous carbon with hierarchical oxygen-enriched structure for high-performance supercapacitors. *Journal of Colloid and Interface Science*.
- [158] Gong, Y.; Li, D.; Qiang, F.; Pan, C. (2015). Influence of graphene microstructures on electrochemical performance for supercapacitors. *Progr. Nat. Sci. Mater Int.*, 25 (5), 379–385.
- [159] Moyseowicz, A. and Gryglewicz, G. (2020). High-performance hybrid capacitor based on a porous polypyrrole/reduced graphene oxide composite and a redox-active electrolyte. *Electrochim Acta*, 354, 136661.
- [160] He, X.; Ling, P.; Qiu, J.; Yu, M.; Zhang, X.; Yu, C.; Zheng, M. (2013). Efficient preparation of biomass-based mesoporous carbons for supercapacitors with both high energy density and high power density. *J. Power Sources*, 240, 109–113.

- [161] Wang, S. R.; Dai, G.; Ru, B.; Zhao, Y.; Wang, X. L. et al. (2017). Influence of torrefaction on the characteristics and pyrolysis behavior of cellulose. *Energy*, 120, 864–871.
- [162] Florent, M.; Tocci, M.; Bandosz, T. J. (2013). *Carbon*. 63 (15), 283-293.
- [163] Vujković, M.; Gavrilov, N.; Pašti, I. (2013). *Carbon*. 64 (11), 472-486.
- [164] Liu, J.J.; Deng, Y.F.; Li, X.H.; Wang, L.F. (2016). Promising nitrogen-rich porous carbons derived from one-step calcium chloride activation of biomass-based waste for high performance supercapacitors, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 4, 177–187.
- [165] Chen, A.; Wang, Y.; Li, Q.; Yu, Y.; Li, Y.; Zhang, Y.; Li, Y.; Xia, K.; Li, S. (2016). Synthesis of Nitrogen-Doped Micro-Mesoporous Carbon for Supercapacitors. *Journal of The Electrochemical Society*, 163(9), A1959–A1964.
- [166] Chen, L.; Deng, J.; Song, Y.; Hong, S.; Lian, H. (2020). Deep eutectic solvent promoted tunable synthesis of nitrogen-doped nanoporous carbons from enzymatic hydrolysis lignin for supercapacitors. *Materials Research Bulletin*, 123, 110708.
- [167] Xie, K.; Hu, Y.; Afonaa-Mensah, S.; Yuan, C.; Cao, B.; Wang, S. and Wang, Q. (2021). Study on Preparation of Nitrogen-Doped Hierarchically Porous and High-Performance Carbon Materials from Seaweed Biomass. *Journal of renewable materials* 10 (2), 541-560.
- [168] Hsu, L. Y. and Teng, H. (2000). *Fuel Proc. Tech.*, 64, 155-166.
- [169] Teng, H. and Hsu, L. Y. (1999). *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 2947.
- [170] Yacob, A. R.; Siti, Z. H.; Vicinisvarri, I. and Ratna, S. D. (2009). Nano tungsten carbide prepared from palm kernel shell for catalytic decomposition of hydrazine. *Proc. Int. Conf. on Chemical, Biology and Environmental Engineering, CBEE (Singapore)*.