

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ФАКУЛТЕТ ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ

Никола Н. Здолшек

**ЈОНСКЕ ТЕЧНОСТИ КАО МЕДИЈУМИ И
ПРЕКУРСОРИ ЗА СИНТЕЗУ ПОРОЗНИХ
УГЉЕНИЧНИХ МАТЕРИЈАЛА ЗА ПРИМЕНУ У
ГОРИВНИМ ЋЕЛИЈАМА И СКЛАДИШТЕЊУ
ЕНЕРГИЈЕ**

докторска дисертација

Београд, 2019.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Nikola N. Zdolšek

**IONIC LIQUIDS AS MEDIA AND PRECURSORS
FOR SYNTHESIS OF POROUS CARBON
MATERIALS FOR APPLICATION IN FUEL CELLS
AND ENERGY STORAGE**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2019.

Ментори:

1. **др Биљана Шљукић Паунковић**, ванредни професор
Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију

2. **др Татјана Тртић-Петровић**, научни саветник
Универзитет у Београду – Институт за нуклеарне науке „Винча“

Чланови комисије:

1. **др Биљана Шљукић Паунковић**, ванредни професор
Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију

2. **др Татјана Тртић-Петровић**, научни саветник
Универзитет у Београду – Институт за нуклеарне науке „Винча“

3. **др Никола Цвјетићанин**, редовни професор
Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију

4. **др Милица Вујковић**, виши научни сарадник
Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију

5. **др Слободан Гацурић**, редовни професор
Универзитет у Новом Саду – Природно-математички факултет

Датум одбране: _____

Ова докторска дисертација урађена је у Лабораторији за физику и Центру за водоничну енергетику и обновљиве изворе енергије Института за нуклеарне науке „Винча“ Универзитета у Београду и Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду. Средства за израду дисертације обезбеђена су од стране пројеката ИИИИ45006 и ИИИИ45014, финансираних од стране Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије.

Највећу захвалност за успешан завршетак дисертације и подршку током израде желим да упутим менторкама др Татјани Тртић-Петровић и проф. др Биљани Шљукић Паунковић. Велику захвалност дугујем и члановима Комисије проф. др Николи Цвјетићанину, др Милици Вујковић и проф. др Слободану Гацурићу. Такође, захваљујем и др Александри Димитријевић на сталној подршци и охрабривању током истраживања.

Завршетак ове докторске дисертације не би био могућ без подршке колегиница Тијане Пантић, Ане Јоцић, Јасне Вујин и Руже Периз. Желео бих да се захвалим и свим колегиницама и колегама из Лабораторије за физику.

На крају, захвалност дугујем породици, а посебно родитељима.

Јонске течности као медијуми и прекурсори за синтезу порозних угљеничних материјала за примену у горивним ћелијама и складиштењу енергије

Сажетак

Угљенични материјали налазе примену као електродни материјали у горивним ћелијама и електрохемијским суперкондензаторима. Да би се угљенични материјал могао применити у поменуте сврхе мора имати одговарајућу текстуру и површинску хемију. Синтеза и дизајн угљеничних материјала са циљаним карактеристикама су често компликоване и базирају се на употреби методе темпирања у циљу контролисања текстуре. Стога се данас ради на развоју једноставнијих метода синтезе, али и нових прекурсора порозних угљеничних материјала. Релативно нов аспект је примена јонских течности у синтези порозних угљеничних материјала кроз две методе: методу јонотермалне карбонизације биомасе и методу директне карбонизације јонских течности. У овој тези испитана је потенцијална примена материјала синтетисаних поменутим методама у горивним ћелијама и суперкондензаторима. Утицај примене јонских течности кроз различите методе синтезе на морфологију, текстуру и површинску хемију испитани су скенирајућом и трансмисионом електронском микроскопијом, N_2/CO_2 сорпцијом, фотоелектронском и Раманском спектроскопијом. Резултати су показали да је могуће синтетисати угљеничне материјале са циљаним карактеристикама применом метода заснованих на употреби јонских течности. Електрокаталитичка активност за редукацију кисеоника синтетисаних материјала испитана је у 0,1 М КОН електролиту. Материјали синтетисани директном карбонизацијом јонских течности показали су побољшану електрокаталитичку активност чак и у присуству метанола, етанола и борхидрида. Овим је отворена могућност њихове примене као катодних катализатора у горивним ћелијама. Складиштење наелектрисања испитано је у три водена електролита различите рН вредности. Процењени су доприноси псеудокапацитетa и капацитетa двојног електричног слоја. Разлике у капацитивном понашању су објашњене са аспекта текстуре и површинске хемије материјала. Нађено је да су C=O групе одговорне за различито понашање у алкалном и киселом електролиту.

Материјал припремљен директном карбонизацијом 1-бутил-3-метилимидазолијум метансулфоната је показао најбоље електрохемијске особине у алкалном електролиту због доприноса и двојног електричног слоја и псеудокапацитета који произилази из присуства кисеоничних, азотних и сумпорних функционалних група.

Кључне речи: горивне ћелије, суперкондензатори, електрокатализа, реакција редукције кисеоника, јонске течности, угљенични материјали

Научна област: Физичка хемија

Ужа научна област: Физичка хемија материјала, Електрохемија

Ionic liquids as media and precursors for synthesis of porous carbon for application in fuel cells and energy storage

Abstract

Carbon materials are finding application as electrode materials in fuel cells and electrochemical supercapacitors. For these specific applications, carbon materials should have suitable texture and surface chemistry. Synthesis and design of carbon materials with specific and suitable physico-chemical properties are usually complicated and often involve templating methods in order to control texture. Therefore, nowadays a lot of efforts are being made to develop new simpler methods and new precursors for carbon materials synthesis. A relatively new aspect is the application of ionic liquids in carbon material synthesis via two methods: ionothermal carbonization of biomass and direct carbonization of ionic liquids. In this dissertation, potential application in fuel cells and supercapacitors of synthesized materials by two mentioned methods was investigated. The effect of ionic liquids in these two methods on the morphology, texture and surface chemistry have been explored by scanning and transmission electron microscopy, N_2/CO_2 sorption measurements, X-ray photoelectron and Raman spectroscopy. The results indicate the possibility of synthesis of carbon materials with tunable physicochemical properties using ionic liquid-based methods. Electrocatalytic activity of the synthesized materials for oxygen reduction reaction was investigated in 0.1 M KOH electrolyte. Materials prepared by direct carbonization of ionic liquids showed enhanced electrocatalytic activity even in the presence of methanol, ethanol and sodium borohydride. These results open possibilities for applications of these carbon materials as cathode materials in fuel cells. The charge storage behavior was studied in three aqueous electrolytes of different pH. Contributions of pure double layer and pseudocapacitance to the total charge storage of carbons was determined. The results were discussed in terms of both the textural differences and the differences in chemical composition of surface functional groups containing heteroatoms. It was found that C=O type of functional group are responsible for a different amount of charge, which could be stored in alkaline and acidic electrolytic solution. Materials prepared by direct carbonization of 1-butyl-3-methylimidazolium methanesulfonate showed the best electrochemical performance in alkaline electrolyte, due to contribution of both

electrical double layer capacitance and pseudocapacitance which arises from the presence of oxygen, nitrogen and sulfur functional groups.

Keywords: fuel cells, supercapacitors, electrocatalysis, oxygen reduction reaction, ionic liquids, carbon materials.

Scientific Field: Physical chemistry

Scientific Discipline: Physical chemistry of materials, electrochemistry

СПИСАК КОРИШЋЕНИХ СКРАЋЕНИЦА

| | |
|---|---|
| [bmim][Cl] | 1-бутил-3-метилимидазолијум хлорид |
| [holin][Cl] | холинијум хлорид |
| [bmim][MeSO ₃] | 1-бутил-3-метилимидазолијум метансулфонат |
| [bmim] ₂ [CoCl ₄] | бис(1-бутил-3-метилимидазолијум) тетрахлоридокобалтат(II) |
| [holin] ₂ [CoCl ₄] | бис(холинијум) тетрахлоридокобалтат(II) |
| S/N-C _{Bmim} | материјал синтетисан директном карбонизацијом [bmim][MeSO ₃] |
| Co/N-C _{Bmim} | материјал синтетисан директном карбонизацијом [bmim] ₂ [CoCl ₄] |
| Co/N-C _{Ch} | материјал синтетисан директном карбонизацијом [holin] ₂ [CoCl ₄] |
| SCE | засићена каломелска електрода (<i>енг.</i> Saturated Calomel Electrode) |
| RHE | реверзибилна водонична електрода (<i>енг.</i> Reversible Hydrogen Electrode) |
| JT | јонска течност |
| JTK | јонотермална карбонизација, јонотермални угљеник |
| JTK-200 | полазни јонотермални угљеник након третирања на 200 °C |
| PPK | реакција редукције кисеоника |
| SEM | скенирајућа електронска микроскопија |
| TEM | трансмисиона електронска микроскопија |
| XTK | хидротермална карбонизација, хидротермални угљеник |
| XTK-200 | полазни хидротермални угљеник након третирања на 200 °C |
| XTK+JT | хидротермална карбонизација потпомогнута јонском течношћу, скраћеница је коришћена и за угљеник добијен поменутом методом |
| XTK+JT-200 | полазни угљеник добијен хидротермалном карбонизацијом потпомогнутом јонском течношћу након третирања на 200 °C |

САДРЖАЈ

| | |
|--|----|
| 1. УВОД..... | 1 |
| 2. ОПШТИ ДЕО..... | 3 |
| 2.1 Горивне ћелије – примена, типови и принцип рада..... | 3 |
| 2.1.1 Реакција редукције кисеоника – електрокатализа и катодни материјали..... | 6 |
| 2.2 Електрохемијски суперкондензатори – примена и типови | 9 |
| 2.2.1 Електродни материјали за суперкондензаторе..... | 13 |
| 2.3 Угљенични материјали: карактеристике и синтеза..... | 15 |
| 2.3.1 Синтеза порозних угљеничних материјала..... | 16 |
| 2.4 Јонске течности – физичко-хемијске особине и примене | 19 |
| 2.4.1 Јонотермална карбонизација биомасе | 22 |
| 2.4.2 Директна карбонизација јонских течности..... | 26 |
| 3. ПРЕДМЕТ И ЦИЉ ИСТРАЖИВАЊА..... | 30 |
| 4. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО | 31 |
| 4.1 Коришћене хемикалије и раствори..... | 31 |
| 4.2 Синтеза [bmim] ₂ [CoCl ₄] и [holin] ₂ [CoCl ₄] јонских течности..... | 32 |
| 4.3 Синтеза угљеничних материјала..... | 32 |
| 4.4 Рециклирање [bmim][MeSO ₃] након јонотермалне карбонизације глукозе..... | 35 |
| 4.5 Карактеризација угљеничних материјала | 36 |
| 4.6 Електрохемијска мерења | 36 |
| 5. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА | 39 |
| 5.1 Спектрофотометријско одређивање анјона јонских течности [bmim] ₂ [CoCl ₄] и [holin] ₂ [CoCl ₄] | 39 |
| 5.2 Рециклирање [bmim][MeSO ₃] након јонотермалне карбонизације | 42 |
| 5.3 Приноси угљеничних материјала | 43 |
| 5.4 Карактеризација синтетисаних угљеничних материјала..... | 45 |
| 5.4.1 Морфологија синтетисаних угљеничних материјала | 45 |
| 5.4.2 Одређивање текстуралних карактеристика - N ₂ и CO ₂ сорпциона мерења | 48 |
| 5.4.3 Одређивање површинске хемије - фотоелектронска спектроскопија Рендгенског зрачења..... | 53 |
| 5.4.4 Раманска спектроскопија..... | 60 |
| 5.5 Примена синтетисаних материјала за реакцију редукције кисеоника у горивним ћелијама..... | 63 |

| | | |
|-------|---|-----|
| 5.5.1 | Испитивање електрокаталитичке активности методом цикличне волтаметрије..... | 63 |
| 5.5.2 | Линеарна волтаметрија са ротирајућом диск електродом..... | 66 |
| 5.5.3 | Тафелова анализа | 72 |
| 5.5.4 | Хроноамперметрија - стабилност електрокатализатора..... | 74 |
| 5.5.5 | Веза између функционалних група материјала и РРК..... | 77 |
| 5.6 | Примена синтетисаних материјала за складиштење енергије у електрохемијским суперкондензаторима..... | 79 |
| 5.6.1 | Испитивање методом цикличне волтаметрије | 79 |
| 5.6.2 | Трасатијева анализа - псеудокапацитет и капацитет двојног електричног слоја..... | 82 |
| 5.6.3 | Електрохемијска импедансна спектроскопија..... | 90 |
| 5.6.4 | Галваностатско пуњење и пражњење..... | 93 |
| 6. | ЗАКЉУЧАК..... | 95 |
| 7. | ЛИТЕРАТУРА..... | 98 |
| 8. | ПРИЛОЗИ | 118 |
| | Прилог А. Расподела микропора за $S/N-C_{B_{mim}}$, ЈТК, ХТК+ЈТ и ХТК добијена Хорват и Кавазое методом..... | 118 |
| | Прилог Б. Укупна запремина и расподела величине пора за $Co/N-C_{Ch}$ | 120 |
| | Прилог В. Кутеки-Левичеве праве за испитиване материјале..... | 121 |
| | Прилог Г. Циклична волтаметрија за $S/N-C_{B_{mim}}$, ЈТК, ХТК+ЈТ и ХТК при различитим брзинама поларизације | 122 |
| | Прилог Д. Биографија, библиографија кандидата и изјаве прописане од стране Универзитета у Београду..... | 123 |

1. УВОД

Светска потражња за електричном енергијом интензивно расте, као последица повећања светске популације и потребе за бољим животним стандардом [1]. Тако се предвиђа да у блиској будућности постојећи енергетски извори неће моћи да задовоље ову потражњу [2]. Већина енергије која се данас троши долази из фосилних горива што има негативних последица на екосистем. Глобална последица коришћења фосилних горива је велика емисија CO₂ током њиховог сагоревања, што доприноси антропогенским климатским променама [3]. Као резултат тога долази до прекомерног загађења ваздуха, оштећења озонског омотача и пораста температуре на Земљи [4,5]. Главни узроци значајне емисије CO₂ су повећање интензитета саобраћаја у великим градовима, али и развој индустрије [6]. У 2015. години, глобална CO₂ емисија порасла је за око $5 \cdot 10^9$ t у поређењу са емисијом у 2005. години [7]. Поред проблема глобалног загревања, потребно је поменути да фосилна горива спадају у необновљиве изворе енергије и да су њихове количине ограничене.

Стога су многа истраживања фокусирана на решавању поменутих проблема развојем чистијих технологија и обновљивих извора енергије. Посебну пажњу привлаче и електрохемијски извори енергије, горивне ћелије, електрохемијски суперкондензатори и батерије, као алтернатива фосилним горивима. Батерије и горивне ћелије директно претварају хемијску енергију генерисану егзотермним оксидо-редукционим реакцијама у електричну енергију, док електрохемијски суперкондензатори измењују електричну енергију преко електростатичких, капацитивних интеракција [8].

Данас је постало скоро немогуће замислити модерно друштво без електрохемијских извора енергије. Развој електричне револуције, која се заснива на широкој употреби високо софистицираних преносивих уређаја (мобилних телефона, лаптоп рачунара, итд.), немогућ је без електрохемијских извора енергије. Поред тога, електрохемијски системи за генерисање и складиштење енергије нашли су велику примену у индустријском развоју електричних возила.

Електрична возила имају значајне предности у поређењу са конвенционалним возилима са моторима са унутрашњим сагоревањем, пре свега смањена је емисија угљен диоксида и других загађивача ваздуха и смањена употреба фосилних горива [9]. Стога, модерна електрохемија суочена је са посебним изазовима јер примена електрохемијских система зависи од њихових перформанси. Ови изазови фокусирани су на дизајнирање електрохемијских система који ће имати што већу густину енергије (што је од посебног значаја код електричних возила) и развоју нових електродних материјала, електрокатализатора, који су економски исплативи и чија је синтеза погодна за индустријску производњу.

У овој докторској дисертацији акценат је стављен на синтези угљеничних материјала употребом јонских течности и њиховој примени у горивним ћелијама и електрохемијским суперкондензаторима, стога ће они бити дискутовани детаљније.

2. ОПШТИ ДЕО

2.1 Горивне ћелије – примена, типови и принцип рада

Превођење хемијске енергије у електричну енергију у примитивној горивној ћелији први пут је успешно изведено пре 180 година [10]. У последњих неколико декада, примена горивних ћелија у аутомобилима је све већа. На светском нивоу у 2015. години испоручено је преко 60000 горивних ћелија, док је у 2017. години око 30% више горивних ћелија испоручено у поређењу са 2016. годином, што је индикатор да употреба горивних ћелија континуално наставља да расте [11,12]. Очекивања многих истраживачких група и компанија су да возила са горивним ћелијама могу заменити конвенционална возила од 2030. године [13]. Из наведених разлога данас бројни произвођачи, укључујући и неколико највећих аутомобилских компанија, подржавају истраживање и развој технологије горивних ћелија за примену у електричним возилима [14].

Горивне ћелије имају значајне предности у поређењу са моторима са унутрашњим сагоревањем и другим изворима енергије [13]. Најзначајније предности су већа ефикасност, раде без стварања буке и немају покретних делова. Горивне ћелије су економски и еколошки прихватљиве јер не захтевају фосилна горива за њихов рад и стога нема загађивања ваздуха.

Међутим, возила са горивним ћелијама због различитих проблема морају проћи још дуги развојни пут до њихове потпуне комерцијализације. Један од проблема је складиштење водоника и многе истраживачке групе посвећене су решавању овог проблема. Поред тога, препрека у комерцијализацији горивних ћелија су и електродни материјали. Ови проблеми су повезани са недостатком стабилног и јефтиног електрокатализатора, као и недостатком једноставних метода за синтезу електрокатализатора.

Поред примене у возилима, горивне ћелије се могу користити и као стационарне које имају примену у стамбеним објектима и војној индустрији.

Проблеми везани за комерцијализацију горивних ћелија за примену у аутомобилима, прате и стационарне горивне ћелије.

Горивне ћелије се могу поделити у шест главних група: 1) горивне ћелије са протонским проводним мембранама међу којима спадају и директне метанол, етанол и борхидридне горивне ћелије; 2) алкалне горивне ћелије; 3) фосфорне горивне ћелије; 4) микробне горивне ћелије; 5) горивне ћелије на бази чврстих оксида и 6) горивне ћелије са растопом карбоната [15]. Прве четири групе горивних ћелија раде на ниским температурама у опсегу од 50-200 °С, док последње две групе раде на високим температурама од 650 до 1000 °С. Ниско-температурске горивне ћелије су од посебног интереса.

Горивне ћелије са протонским проводним мембранама имају највећу примену и првенствено су развијане за војну примену још 1960тих година [15]. Код ових горивних ћелија као електролит користе се полимерне мембране, које имају способност измењивања протона, као што су перфлуоросулфонске мембране [16]. Најпознатија перфлуоросулфонска мембрана је Нафион мембрана. Предност ових горивних ћелија је употреба неиспарљивог електролита, а мана је висока цена електродних материјала [17].

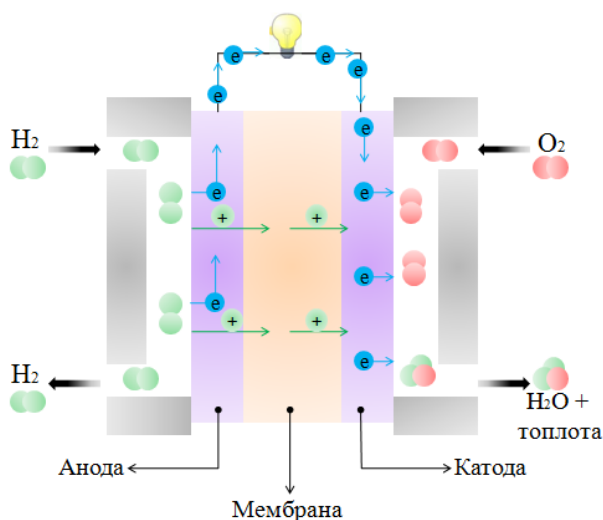
Алкалне горивне ћелије користе водени раствор КОН као електролит, типичне концентрације око 30% [18]. Предности су употреба јефтиног КОН, а мана нетолеранција на нечистоће као што су CO_2 и CO и примена чистог H_2 као горива [17].

Код фосфорних горивних ћелија, фосфорна киселина има улогу електролита. Мана ових ћелија је примена фосфорне киселине као електролита. Ове горивне ћелије нашле су комерцијалну примену у стационарним системима [17].

Од недавно, велики значај добијају и микробне горивне ћелије. Ове горивне ћелије користе активне микроорганизме као биокатализаторе, у анаеробном анодном делу горивне ћелије, за производњу биоелектрицитета [19]. Микробне горивне ћелије се могу користити у малим уређајима као што су биосензори. Међутим микробне горивне ћелије се тренутно налазе на истраживачком нивоу, а мане су им мале густина снаге и густина струје.

Горивне ћелије на бази чврстих оксида користе керамичке материјале као електролит, то је најчешће ZrO_2 стабилизован са CaO , MgO и оксидима ретких земаља Nd_2O_3 , Y_2O_3 и Yb_2O_3 [20]. Предности су велика толеранција на нечистоће, а мане висока цена производње [17].

Горивне ћелије са растопима карбоната су високотемпературске горивне ћелије које користе као електролит растоп карбоната суспендован у порозном, хемијски инертном керамичком матриксу бета-алумина [21]. Њихова предност је висока ефикасност, па имају примену у стационарним системима [17]. Због велике оперативне температуре и присуства корозивног растопа алкалног карбоната деградација компонената ћелије је релативно лака, па имају ограничен век трајања [21].



Слика 1.1. Конструкција и приказ рада горивне ћелије са протонском проводном мембраном.

Принцип рада горивних ћелија најједноставније је објаснити на горивној ћелији са протонском проводном мембраном, **слика 1.1**. Главни делови горивне ћелије су анода, катода и електролит или мембрана. Јединична горивна ћелија нема примену, већ се овакве горивне ћелије везују у серијску везу тако да се формирају тзв. стекови (*енг.* stack). У горивним ћелијама електрична енергија се генерише конверзијом хемијске енергије преко оксидо-редукционих реакција које се одигравају на катоди и аноди [17]. За рад горивних ћелија неопходан је

континуалан проток горива, нпр. H_2 и оксиданса који може бити чист кисеоник или ваздух. У случају горивне ћелије са протонском проводном мембраном, H_2 се доводи на аноду, на којој се оксидује. Добијени електрони путују кроз спољашње електрично коло, док протони пролазе кроз мембрану. Истовремено, на катоду се доводи кисеоник који реагује са протонима и електронима дајући воду. Дакле рад горивне ћелије се заснива на реакцији добијања воде и при томе настаје електрична енергија уз ослобађање топлоте. Стога се може закључити да се у горивној ћелији одвијају две основне реакције: оксидација горива на аноди и реакција редукције кисеоника на катоди.

Да би се постигле што боље перформансе горивне ћелије, обе реакције је потребно убрзати односно катализовати. Оваква врста катализе постиже се развојем нових електродних материјала. Обзиром да су у овом докторату испитавани електрокатализатори за реакцију редукције кисеоника, у наредном одељку биће детаљно описана ова реакција.

2.1.1 Реакција редукције кисеоника – електрокатализа и катодни материјали

Електрокатализа тј. оптимизација електродног процеса адекватним одабиром електродног материјала представља један од битнијих циљева у електрохемији [22]. Електрокатализа је тип хетерогене катализе где брзина електродне реакције и њен механизам зависе од особина електродног материјала [23]. Савремена истраживања овог типа катализе подразумевају развој нових електродних материјала који могу убрзати жељену електрохемијску реакцију и усмеравати је према жељеном механизму. При томе електрокатализатор побољшава активност и селективност за дату електрохемијску реакцију и тежи се да његова цена буде што је могуће нижа. Електрокатализа има велику примену у електрохемијској конверзији и складиштењу енергије, а посебну пажњу привлачи електрокатализа реакције редукције кисеоника (РРК).

Реакција редукције кисеоника је једна од најиспитиванијих реакција у електрохемији и важна је у многим електрохемијским системима као што су метал-ваздух батерије, сензори и у електрохемијској синтези водоник пероксида [24,25]. Поред тога РРК је катодна реакција у горивним ћелијама и представља једну од препрека у њиховом индустријском развоју због своје споре кинетике.

Механизам редукције кисеоника је врло компликован и укључује стварање неколико интермедијера, што зависи од природе електрокатализатора и електролита. У воденим растворима РРК може да се одвија кроз два механизма: директне $4e^-$ редукције или серијске $2e^-$ редукције [24].

У киселој средини РРК може се одвијати према директној $4e^-$ редукцији према једначини 1.1.



Са друге стране у киселој средини могућа је и серијска $2e^-$ редукција која је описана једначинама 1.2 и 1.3.



У базној средини директна $4e^-$ може се описати једначином 1.4, док се серијска $2e^-$ редукција кисеоника се може описати једначинама 1.5-1.6.



У директној $4e^-$ редукцији O_2 се редукује директно до H_2O у киселој средини (једначина 1.1) или до OH^- у алкалној средини (једначина 1.4). Приликом

директне $4e^-$ редукције нема настанка интермеђијера и овај механизам је пожељан у горивној ћелији. Са друге стране, серијска $2e^-$ редукција одиграва се у два корака где се у сваком кораку троши по два електрона до потпуне редукције кисеоника. Код овог механизма у киселој средини настаје интермеђијер H_2O_2 који се у другом кораку, уз утрошак још $2e^-$ редукује до H_2O (једначине 1.2 и 1.3). У алкалној средини у првом кораку настаје HO_2^- интермеђијер пре потпуне редукције O_2 до OH^- (једначине 1.5 и 1.6). Серијска $2e^-$ редукција је непожељна у горивним ћелијама јер доводи до мање ефикасности горивне ћелије, а интермеђијери могу оштетити мембрану у случају горивних ћелија са протонском проводном мембраном [26].

Као што је поменуто, РРК је најспорија реакција у горивним ћелијама. Један од разлога за спору кинетику је велика енергија везе између кисеоника (498 kJ mol^{-1}) [27]. У циљу унапређења кинетике РРК, а самим тим и унапређења ефикасности горивних ћелија развијају се различити катодни електрокатализатори [28,29]. Електрокатализатори морају да задовоље следеће захтеве: висока каталитичка активност за РРК, висока електрична проводљивост, морају да буду хемијски и електрохемијски стабилни и нерастворљиви у електролиту [27]. Поред тога, морају да имају оптимални хемијски састав, одговарајућу морфологију, порозност и специфичну површину.

Платина се најчешће користи као катодни, али и као анодни електрокатализатор. Најзначајнија предност платине као катализатора у горивним ћелијама је њена велика инертност на већину хемикалија. Мане за ширу примену Pt су ограничене количине и висока цена. Од укупне цене горивне ћелије око 50% је допринос платинске катодне [30]. Стога се интензивно ради на смањењу употребе платине. Како би се смањила употреба Pt, често се за катодне материјале користе и легуре платине. Најпознатије су легуре платине са 3d прелазним металима као што су Mn, Fe, Ni, Co и Cu [31]. Нови приступ у смањењу количине платине је дисперговање Pt-наночестица (дијаметра 5-10 nm) на порозне угљеничне материјале, тзв. Pt/C катализатори [32]. И овај начин употребе платине, иако смањује њену количину, није довољно јефтин да би се примењивао за комерцијалну производњу горивних ћелија. Поред цене, платина ипак има и

неколико других мана и није оптималан катализатор за РРК [26]. Разлог за то су следећи недостаци: Pt катализована редукција кисеоника није потпуно директна $4e^-$ редукција и Pt катализатор је веома осетљив на нечистоће, као што су CO, H₂S, NH₃, NO_x и SO_x [26]. Код директних метанол горивних ћелија, Pt катализатор има малу толеранцију на метанол што утиче на перформансе горивне ћелије [33]. Стога су савремена електрохемијска истраживања и даље усмерена ка синтези „идеалног“ катодног електрокатализатора.

Алтернатива платининским катализаторима су порозни угљенични материјали због физичко-хемијских особина и ниске цене (одељак 2.3) [34]. Да би угљенични материјали могли користити као катодни катализатори морају да имају развијену порозност и велику специфичну површину [34]. Такође, као електрокатализатори примењују се и угљенични материјали допирани различитим хетероатомима као што су N, S, P, B и Se [35]. Највише су испитивани порозни угљенични материјали допирани азотом и бројна експериментална и теоријска истраживања показала су побољшану активност за РРК [36–40]. Ова побољшана активност N-допираних угљеничних катализатора огледа се у директној $4e^-$ редукцији, великој стабилности и толеранцији на метанол [41]. Данас се такође ради и на развоју двоструко допираних порозних угљеничних материјала са различитим комбинацијама хетероатома у циљу побољшања кинетике РРК [42–45]. Обзиром да су допирани угљенични материјали показали одличне електрокаталитичке перформансе за РРК, постају битна категорија материјала који могу да замене Pt катализаторе.

2.2 Електрохемијски суперкондензатори – примена и типови

Електрохемијски суперкондензатори (суперкондензатори или ултракондензатори) привлаче значајну пажњу у научним и индустријским круговима због својих предности као што су велика густина снаге, брзо пуњење/пражњење (реда s), боља стабилност и дугачак животни циклус (>100000 циклуса) у поређењу са батеријама и горивним ћелијама [46]. Електрохемијски суперкондензатори су први пут патентирани 1957. године, а на тржишту су се

појавили 1969. године [47]. Од 1990тих година електрохемијски суперкондензатори нашли су велику примену у хибридним електричним возилима где представљају помоћни извор енергије. Међутим, мане суперкондензатора, као што су мала густина енергије и висока цена производње, идентификоване су као главни изазови за њихово унапређење [47]. На пример, конвенционални суперкондензатор имају густину енергије $< 10 \text{ W h kg}^{-1}$, што је недовољно за примену када су потребне велике густине енергије [48]. Тако да су у циљу проширења употребе суперкондензатора, истраживања фокусирана на повећању густине енергије.

Густина енергије дефинише се према једначини 1.7 и зависи од капацитета (C) и напона ћелије (V).

$$E = 1/2 \cdot C \cdot V^2 \quad (1.7)$$

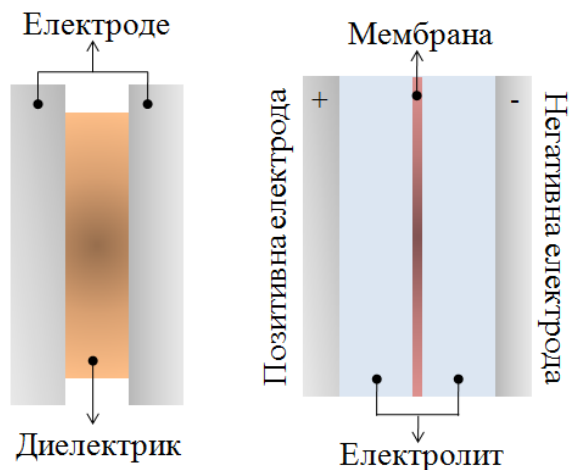
Тако да би се повећала густина енергије мора се повећати и капацитет и напон ћелије [46,49]. То се може постићи развојем нових електроодних материјала са већим капацитетима и нових електролита са широким опсегом потенцијала [46].

Електроодни материјали за суперкондензаторе треба да имају велику специфичну површину и одговарајуће површинске функционалне групе [50]. Велика специфична површина и одговарајућа величина пора доводе до формирања двојног електричног слоја, а присутне функционалне групе до псеудокапацитивних реакција. Оба механизма доприносе повећању капацитета.

На основу механизма складиштења наелектривања, електрохемијски кондензатори се деле у три групе: 1) електрохемијске кондензаторе са двојним електричним слојем, 2) псеудокапацитивне, и 3) хибридне електрохемијске кондензаторе [46].

Конструкција суперкондензатора је различита од конвенционалних кондензатора. Конвенционални (електростатички) кондензатори складиште енергију електростатички [51]. Овакви кондензатори састоје се од диелектричног материјала као што је стакло, пластика или керамика који раздвајају две

електрично проводне површине (електроде) (слика 1.2). Индукујући разлику потенцијала, генерише се електрично поље у диелектричном слоју које акумулира позитивно и негативно наелектрисување. Конвенционални кондензатори могу складиштинити енергију у опсегу између pF и μF .



Слика 1.2. Конвенционални кондензатор (лево) и електрохемијски суперкондензатор (десно).

Електрохемијски суперкондензатори се састоје од две електроде (позитивне и негативне), електролита и сепаратора (мембране) који раздваја електроде (слика 1.2). Електрохемијски суперкондензатори са двојним електричним слојем имају сличан механизам као електростатички кондензатори. Међутим, уместо складиштења наелектрисувања у диелектричном слоју, суперкондензатори користе границу између електроде и електролита за складиштење наелектрисувања. Код суперкондензатора са двојним електричним слојем, приликом одговарајуће поларизације електрода долази до раздвајања наелектрисувања на граници електрода/електролит и формирања двојног електричног слоја [52]. Тако да се складиштење наелектрисувања заснива на реверзибилној адсорпцији јона електролита на материјалу електроде.

Процена капацитета у овом случају може се извршити према једначини 1.8.

$$C = \frac{\epsilon_r \cdot \epsilon_0}{d} \cdot A \quad (1.8)$$

где је ε_r диелектрична константа електролита, ε_0 пермитивност вакуума, A је специфична површина електроде која је доступна јонима електролита, док је d ефективна дебљина двојног електричног слоја.

Дакле, капацитет двојног електричног слоја потиче од чисте електростатичке акумулације наелектрисања на граници електрода/електролит и због тога зависи од специфичне површине електродног материјала и доступности јона електролита [52]. Поред тога из једначине 1.8 може се успоставити линеарна веза између капацитета и специфичне површине материјала електроде, па би се могло очекивати да са порастом специфичне површине електродног материјала расте и специфични капацитет. Међутим, многобројна експериментална истраживања су показала да постоје одступања од линеарне зависности између специфичне површине електродног материјала и специфичног капацитета [53,54].

Стога се настојало да се нађе корелација између капацитета, величине јона електролита и дијаметра пора електродног материјала. У раном схватању и повезивању капацитивних особина материјала са њиховим текстуралним карактеристикама, претпоставка је била да микропоре не учествују у формирању двојног електричног слоја. Разлог за такву претпоставку лежи у малом дијаметру микропора у поређењу са већим радијусом солватисаних јона електролита. Сматрало се да главни допринос у формирању двојног електричног слоја и постизању великих вредности капацитета имају мезопоре. Даља систематска испитивања спроведена у циљу испитивања утицаја величине пора на специфични капацитет оспорила су поменути претпоставку [55–57]. У овим експериментима нађена је супротна корелација између величине пора и капацитета. Наиме, показано је да су микропоре чији је дијаметар приближан величини електросорбованих јона, тј. мањи од 1 nm за неводене електролите, најважнији у формирању двојног електричног слоја. Иако је овај резултат потврђен у експериментима са органским електролитом, где је највећи капацитет добијен за електродни материјал који има дијаметар пора једнак величини јона електролита, ово је и даље предмет активног разматрања теоријских физичара и хемичара [58,59]. Насупрот електростатичким кондензаторима, кондензатори са двојним електричним слојем имају капацитете реда F.

Код псеудокондензатора, механизам складиштења наелектрисања разликује се од кондензатора са двојним електричним слојем. Главна разлика лежи у чињеници да је псеудокапацитет фарадејског порекла и укључује реверзибилне редокс реакције између јона електролита и активних површинских функционалних група електродног материјала [52]. Овакве врсте кондензатора имају 10-100 пута веће капацитете у поређењу са кондензаторима са двојним електричним слојем. Међутим, недостаци ових кондензатора су мала густина снаге (због мале електричне проводљивости) и недостатак стабилности током циклирања [47,52]. Псеудокапацитивна својства могу имати различити оксиди, проводни полимери и функционализовани угљенични материјали [49]. Рутенијум оксид је један од најиспитиванијих материјала за псеудокондензаторе и у том случају достигнути су капацитети чак од 1300 F g^{-1} [60].

Хибридни кондензатори се састоје од асиметричне електродне конфигурације. Код ових кондензатора присутна су оба механизма, на једној електроди капацитет потиче од двојног електричног слоја док на другој од псеудокапацитивних реакција [59]. Овакви кондензатори имају знатно већу густину енергије ($> 51,1 \text{ W h kg}^{-1}$), па самим тим су и побољшане перформансе суперкондензатора [61].

2.2.1 Електродни материјали за суперкондензаторе

Као што је поменуто у предходном одељку суперкондензатори складиште енергију адсорпцијом јона или реверзибилним фарадејским реакцијама. Оба механизма могу бити присутна истовремено у зависности од природе електродног материјала. Зато се данас интензивно ради на развоју нових материјала, са одговарајућим карактеристикама као што су величина пора и површинске функционалне групе, у циљу добијања већих капацитета.

Као електродни материјали у суперкондензаторима велику примену имају оксиди метала због великих вредности псеудокапацитета. Општи захтеви за примену металних оксида у суперкондензаторима су електрична проводљивост оксида, постојање метала у два или више оксидационих стања и слободна

интеркалација протона на оксиду током редукције и са оксида током оксидације [47]. Хидратисани рутенијум оксид ($\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) се сматра одличним електродним материјалом за суперкондензаторе због великог специфичног псеудокапацитета [62]. Комерцијална примена RuO_2 је ограничена због високе цене и токсичности. RuO_2 такође захтева примену јако киселих електролита, који могу изазвати растварање металних оксида и проузроковати опадање специфичног капацитета са циклирањем [59]. Из тог разлога RuO_2 се замењује другим оксидима и хидроксидима. Поред RuO_2 , користе се и IrO_2 и CoO_2 , ограничавајући фактор им је такође висока цена, али и мали опсег потенцијала у односу на RuO_2 [59]. Примену су нашли и други оксиди као што су NiO , Co_3O_4 , MnO_2 , V_2O_5 , SnO_2 и хидроксиди $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$ [47].

Проводни полимери такође су нашли примену у суперкондензаторима, због своје ниже цене у односу на оксиде метала. Најпознатији проводни полимери коришћени у ову сврху су полипирол, полианилин и политиофен [63]. У случају проводних полимера добијају се мање вредности специфичних капацитета у поређењу са металним оксидима. Највеће вредности специфичног капацитета добијене су за полианилин, док су код електрода на бази полипирила вредности мање [64]. Мане ових електрода су оштећење полимерне структуре током брзог процеса пуњења/пражњења [51].

Угљенични материјали, као и у случају горивних ћелија, добијају на значају за примену као електродних материјала у суперкондензаторима. Угљенични материјали представљају одличне материјале за кондензаторе са двојним електричним слојем због велике специфичне површине, високе електричне проводљивости, одличне хемијске стабилности, широког опсега оперативне температуре и ниске цене [49]. Различити угљенични материјали (наноцеви, графен, активирани угљеници и темплирани порозни угљеници) нашли су примену у суперкондензаторима. Активирани угљенични материјали имају најмање вредности специфичних капацитета, иако су економски најисплатљивији. Специфични капацитети за комерцијано доступне активирани угљеничне материјале се крећу у опсегу $80\text{-}125 \text{ F g}^{-1}$ [65]. Вредности специфичних капацитета за нанотубе и графен крећу се у опсегу $50\text{-}200 \text{ F g}^{-1}$ у воденом електролиту, док су

за темплиране порозне угљеничне материјале вредности капацитета су знатно веће (до 350 F g^{-1}) [66]. Међутим, ограничавајући фактор за њихову примену је компликована процедура синтезе и самим тим висока цена. Вредности капацитета угљеничних материјала могу бити значајно повећане њиховим функционализовањем и увођењем псеудокапацитета. Тако на пример, графен оксид је показао већи специфични капацитет у поређењу са графеном због присуства кисеоничних функционалних група које доводе до псеудокапацитивних реакција и повећања капацитета [67]. У циљу повећања капацитета, савремена истраживања фокусирана су и на развој угљеничних материјала допираних другим хетероатомима као што су азот и сумпор и испитивањем утицаја функционалних група. Микропорозни угљенични материјали допирани азотом показали су велике специфичне капацитета (410 F g^{-1} у воденом електролиту) због микропорозности која доприноси капацитету двојног електричног слоја и азотових функционалних група које доприносе псеудокапацитету [68]. Зато као и код горивних ћелија, допирани угљенични материјали са одговарајућим функционалним групама и текстуралним карактеристикама представљају одличне материјале за примену у суперкондензаторима.

2.3 Угљенични материјали: карактеристике и синтеза

Угљенични материјали се могу поделити у неколико основних група фуларени, графени и угљеничне наноцеве, и данас представљају посебан правац истраживања [69]. Посебну пажњу привлаче порозни угљенични материјали због јединствених физичко-хемијских особина као што су висока електрична и термичка проводљивост, хемијска, механичка и термичка стабилност, доступност и ниска цена. Због поменутих особина, порозни угљенични материјали нашли су примену у горивним ћелијама и суперкондензаторима као електродни материјали (одељак 2.1.1 и 2.2.1). Поред тога, порозни угљеници се примењују у сепарацији гасова, пречишћавању вода, сензорима и фотокатализи.

Порозни угљенични материјали се деле на основу величине пора на микропорозне ($< 1 \text{ nm}$), мезопорозне ($2\text{-}50 \text{ nm}$) и макропорозне ($> 50 \text{ nm}$). Поред

наведених физичко-хемијских карактеристика, битна карактеристика порозних угљеника је и велика специфична површина и развијена порозност. Зависно од даље примене, порозни угљенични материјали треба да имају велику специфичну површину, адекватну порозност и високу електричну проводљивост. Ове особине угљеничних материјала могу се подешавати адекватним избором методе синтезе и прекурсора, стога синтеза порозних угљеника представља посебан изазов. У последњих неколико година, изузетни успеси направљени су на пољу технологије угљеничних материјала како кроз континуално усавршавање постојећих метода синтезе тако и кроз развој нових метода и нових прекурсора.

2.3.1 Синтеза порозних угљеничних материјала

Генерално, угљенични материјали се добијају карбонизацијом органског прекурсора са богатим садржајем угљеника на одговарајућим температурама. Природа органског прекурсора, поред избора методе синтезе, је од суштинског значаја за финалне особине угљеничног материјала као што су: порозност, специфична површина, проводљивост, површинска хемија и принос. Прекурсори који садрже хетероатоме (најчешће N и S) дају допиране угљеничне материјале и на тај начин побољшавају физичко-хемијске особине.

Најпознатија и најјефтинија метода синтезе угљеничних материјала је хидротермална карбонизација биомасе (ХТК). Концепт хидротермалне карбонизације датира с краја двадесетог века, метода се користила за хидротермалну обраду угљених хидрата у циљу добијања материјала сличног угљу [70]. Код хидротермалне карбонизације реакциони медијум је вода, док је биомаса прекурсор угљеника. Као биомаса најчешће се користи глукоза, ксилоза, малтоза, фруктоза и сахароза због широке распрострањености и ниске цене. ХТК се спроводе у челичним аутоклавима под благим условима синтезе: често су довољне температуре $< 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (у зависности од термичке стабилности прекурсора) и под аутогенерисаним притиском водене паре. Под тим условима биомаса се не распада на гасне продукте већ се формира хидротермални угљеник. За примену у електрохемијским системима, као што је поменуто у одељцима 2.1.1

и 2.2.1, угљенике је потребно допирати хетероатомима да би се побољшале електрохемијске перформансе. ХТК биомасе даје недопиране угљеничне материјале, што представља ограничење примене добијеног материјала. Угљеници добијени на овај начин углавном имају велики садржај кисеоничних функционалних група. Овај проблем се решава додавањем прекурсора хетероатома у реакциону смешу биомасе и воде. На пример хидротермални угљеник допиран сумпором и азотом добијен је додавањем у реакциону смешу аминокиселине L-цистеина која има улогу прекурсора азота и сумпора [71]. Хидротермални угљеници показали су малу или занемарљиву специфичну површину, немају развијене поре и имају ниску проводљивост стога је њихова примена готово немогућа у електрохемијским системима [70]. Из тог разлога, овако синтетисани хидротермални угљеници се третирају (активирају) на високим температурама, обично $> 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, у атмосфери инертног гаса.

За добијање угљеничних материјала такође се користи карбонизација (пиролиза) органског прекурсора на високој температури у контролисаној атмосфери инертног гаса. Овај начин синтезе угљеничних материјала је ограничен бројем могућих стабилних прекурсора који не испаравају и/или се не распадају на гасне продукте током високотемпературске карбонизације [72,73]. Најчешће коришћени прекурсори су термостабилни полимери и кополимери као што су поли(винил хлорид), поли(винилдиен хлорид), стирен, дивинилбензен, полистирен, итд. [74]. Предност ове врсте карбонизације је добијање порозних угљеничних материјала који су допирани атомима садржаним у органском прекурору. Тако на пример карбонизацијом полианилина и полипирила добија се угљеник допиран азотом [68]. Поред контроле састава и лаког допирања угљеничних материјала, примена синтетисаних полимера омогућује и контролу садржаја нечистоћа [75].

Међутим, и даље се поставља питање на који начин се могу контролисати текстуралне карактеристике материјала и синтетисати материјали са одговарајућом величином пора, морфологијом, итд. Код поменутих метода врло је тешко контролисати физичко-хемијске особине материјала јер зависе само од

прекурсора. У случају хидротермалне карбонизације биомасе добијени угљеници су у главном сличне морфологије [76].

Да би се развила порозност хидротермалног угљеника, угљенични материјали се додатно активирају на високим температурама у струји инертног гаса. У ове сврхе најчешће се користе физичка и хемијска активација. Код физичке активације, додатни термички третман хидротермалног угљеника на температурама >500 °C, доводи до губитка чврсто везаних функционалних група материјала, уређења структуре и повећања степена ароматизације [71]. На тај начин стабилност материјала (термичка и хемијска) као и проводљивост се побољшавају, што проширује примену материјала у електрохемијској конверзији енергије. Поред тога, развија се и порозност материјала. Друга могућност представља хемијску активацију материјала. Хемијска активација материјала подразумева разграђивање некарбонизованих региона у хидротермалном угљенику хидроксидима, као што су натријум и калијум хидроксид, на високој температури. Код овог поступка проблем је оптимизација односа хидроксида и материјала и уклањање хидроксида након активационог процеса. И код хемијске и код физичке активације специфична површина материјала се повећава. Међутим, порозни активирани угљеници који су синтетисани физичком или хемијском активацијом прекурсора на високој температури често немају униформу расподелу величине пора [77]. Расподела величине пора варира од микропора до мезопора, што је у случајевима када је потребна униформна расподела пора непожељно. Тако да иако се овим методама развија порозност материјала није могућа потпуна контрола текстуралних карактеристика.

Додатне опције за контролу порозности, специфичне површине и морфологије угљеничних материјала заснивају се на примени калупа или такозваних темплејта (*енг.* template) [77]. Као темплејти се користе различити неоргански материјали, међу којима су најпознатије наночестице силицијума и зеолити. Методе темплирања су изузетно компликоване и састоје се из неколико фаза: 1) припремање композита прекурсора угљеника и неорганског темплејта, 2) карбонизација и 3) уклањање темплејта из финалног материјала. Први корак често подразумева синтезу и самог неорганског темплејта, док се темплејт уклања

растварањем у киселинама или базама [70]. Ова метода омогућава контролу величине пора и синтезе микро, мезо и макропорозних материјала зависно од темплејта. Такође, синтетисани угљенични материјали имају униформну расподелу пора, специфичну морфологију и велику специфичну површину. Методе темплирања су непогодне за индустријску производњу угљеничних материјала зато што су компликоване, временски и финансијски захтевне и постоји могућност контаминације материјала.

Из свега наведеног може се закључити да је синтеза угљеничних материјала изузетно компликована у случајевима када је потребно манипулисати њиховим физичко-хемијским особинама, што је од изузетног значаја за примену у горивним ћелијама и суперкондензаторима. Контрола текстуралних карактеристика је могућа применом метода темплирања, док је потпуна контрола површинских функционалних група готово немогућа.

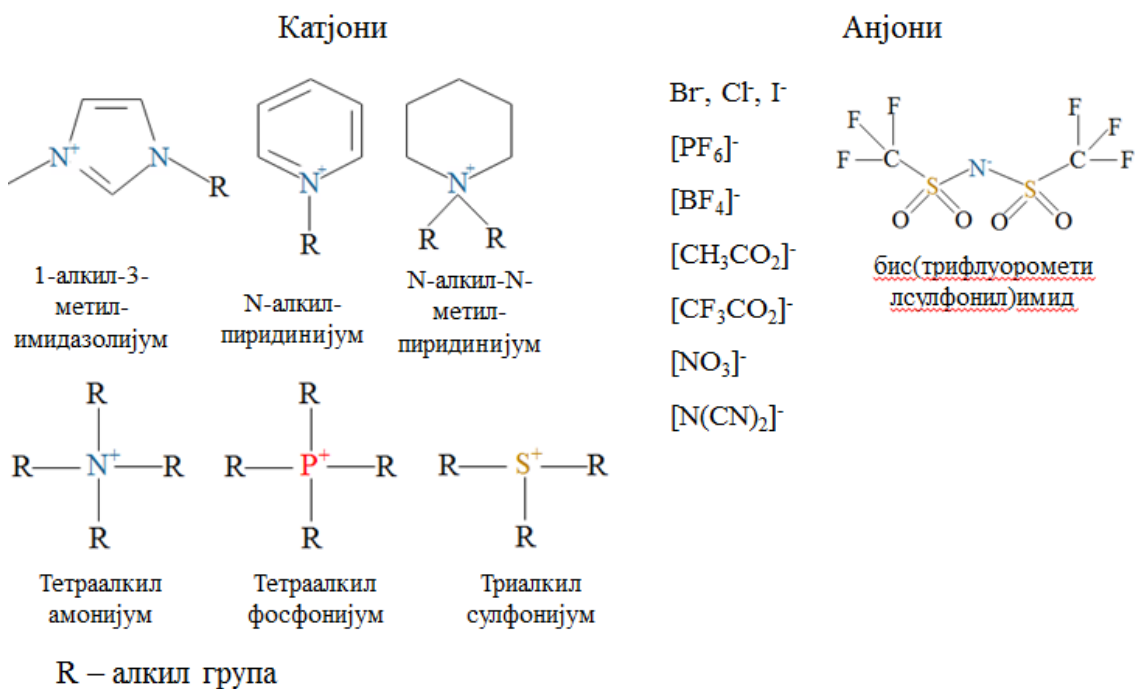
Како би се превазишле наведене препреке у синтези угљеничних материјала, и тиме проширила њихова примена у електрохемијским системима, развијена је нова метода њихове синтезе заснована на примени јонских течности.

2.4 Јонске течности – физичко-хемијске особине и примене

Јонске течности (ЈТ) су органске соли са значајно нижом температуром топљења (обично испод 100 °C) у поређењу са неорганским солима [78]. Прва синтеза јонске течности – етиламонијум нитрата са тачком топљења од 13-14 °C објављена је 1914. године [78]. После скоро 50 година (1951. године) развијене су соли са хлороалуминантним анјоном и ниском тачком топљења, које су се све до краја 1980тих примењивале углавном у електрохемији. Затим, 1990тих година синтетисане су прве алкилимидазолијум јонске течности које су уједно и највише испитиване [79].

Јонске течности се састоје од великих асиметричних органских катјона и органских или неорганских анјона (**слика 1.3**). Најчешће заступљени катјони су амонијум, фосфонијум, сулфонијум, имидазолијум, пиридинијум, пиролидинијум,

оксазолијум или пиразолијум [80]. Као класични анјони најчешће се користе: бис(трифлуорометилсулфонил)имид, трифлуорометилсулфат, дицијанамида ($N(CN)_2$), тетрафлуороборат (BF_4) и хексафлуорофосфат (PF_6). Као анјони су такође присутни и хлорид, бромид, јодид, нитрат, перхлорат и ацетат. Обзиром на велики број катјона и анјона који се могу комбиновати и градити ЈТ, неки аутори процењују да је број могућих комбинација око 1 билион [78].



Слика 1.3. Најзаступљенији катјони и анјони јонских течности.

ЈТ карактерише низ јединствених особина, које зависе од природе катјона и анјона [78,80]. Адекватним избором јона постоји могућност „подешавања“ физичко-хемијских особина ЈТ. Најупечатљивија карактеристика ЈТ је ниска тачка топљења која је условљена густином расподеле наелектрисања јона, способношћу формирања водоничне везе, симетријом јона и Ван дер Валсовим (*Van der Waals*) интеракцијама [78]. На пример тачка топљења NaCl износи 803 °C, док тачка топљења 1-пропил-3-метилимидазолијум хлорид износи 60 °C. Јасно је да је смањење тачке топљења последица замене Na катјона великим органским катјоном.

Густина и вискозност ЈТ су веће од воде на собној температури и зависе од величине прстена катјона, дужине алкил група на катјону и од анјона [81–83]. Густина се креће у опсегу од 1 до 2,3 g cm⁻³, а вискозност од 0,01 до 0,5 Pa·s. Густина расте са повећањем величине јона, а опада са порастом дужине алкил ланца катјона. Вискозност је у директној пропорционалности са алкил низом, а обрнуто пропорционална величини анјона.

ЈТ се сматрају неиспарљивим растварачима, иако имају мали, али мерљив напон паре [80]. Напон паре 1-бутил-3-метилимидазолијум дицијанамида на 25 °C износи око 2 μPa, док воде на истој температури износи око 2500 Pa [84]. Обзиром да ЈТ имају екстремно малу испарљивост, могу заменити конвенционалне органске и запаљиве раствараче.

Још једна битна карактеристика ЈТ је висока термална стабилност. Код многих ЈТ термална декомпозиција почиње на температурама преко 400 °C, на пример код 1-етил-3-метилимидазолијум бис(трифлуорометилсулфонил)имида декомпозиција почиње на око 455 °C [85]. Поред тога, познато је да су имидазолијумови катјони знатно стабилнији у поређењу са тетраалкил амонијум катјонима.

Код последње генерације ЈТ значајно је смањена њихова токсичност и повећана биокompatibilност. Најпознатије ЈТ се састоје од холинијум катјона, а анјони су често биокompatibilни (анјони карбоксилних киселина, аминокиселине и сл.) [86,87]. Поред тога, ЈТ одликује и висока хемијска и електрохемијска стабилност.

Због високе термалне стабилности, мале испарљивости, мале токсичности, али и велике хемијске и електрохемијске стабилности ЈТ имају распрострањену примену. Широка електрохемијска опсег даје могућност да се јонске течности користе као електролити у електрохемијским процесима као што је нискотемпературска електродепозиција алуминијума [88]. Поред тога нашле су примену као електролити у електрохемијским системима за конверзију и складиштење енергије [89]. Растворљивост гасова у ЈТ са њиховом незнатном испарљивошћу чини их погодним за индустријску примену у сепарацији гасова,

на пример полимерне мембране са јонским течностима користе се за сепарацију CO_2 , SO_2 , пречишћавање H_2 и складиштење великих запремина гасова [90]. ЈТ се користе и у органској синтези као растварачи за полимерizacione процесе [91]. Успешну примену ЈТ су нашле и у аналитичкој хемији за сепарацију анализата, течно-течној екстракцији органских и неорганских загађивача и као стационарна фаза у гасној хроматографији [92].

У одељку 2.3.1 описана је проблематика која прати синтезе угљеничних материјала и речено је да се одређени проблеми могу решити применом метода заснованим на употреби ЈТ. У складу са тим, релативно нова примена ЈТ је у синтези различитих врста материјала, посебно порозних угљеничних материјала кроз две методе: јототермална карбонизација биомасе и директна карбонизација ЈТ.

2.4.1 Јототермална карбонизација биомасе

Висока термичка стабилност, неиспарљивост и незапаљивост, подешавање особина комбиновањем катјона и анјона чини јонске течности значајним медијумом за синтезу различитих неорганских материјала кроз поступак који се назива јототермална синтеза [93]. Јототермалне синтезе се успешно примењују за синтезу зеолита, порозних металних оксида, али и угљеничних материјала.

Најпознатија метода за добијање порозних угљеничних материјала је ХТК биомасе под критичним условима и аутогенерисаним притиском водене паре (одељак 2.3.1). Јонске течности се могу користити као алтернативни медијуми, уместо воде, за добијање угљеничних материјала. Добијање угљеничних материјала из биомасе применом јонских течности као реакционих медијума за реакције карбонизације назива се јототермална карбонизација (ЈТК), а добијени порозни угљеник назива се јототермални угљеник. ЈТК одликује неколико значајних предности у односу на ХТК.

Значајна карактеристика ЈТ за примену у синтези материјал је низак напоран паре, односно занемарљива испарљивост. То значи да насупрот

органичним растварачима и води (која се користи као медијум у ХТК), ЈТ се могу грејати до релативно високих температура без стварања аутогенерисаног притиска [93]. Из тог разлога високотемпературске реакције карбонизације код ЈТК се не морају изводити у скупим аутоклавима, као што је случај код ХТК. Обзиром да се синтезе изводе на атмосферском притиску и да је реакционо окружење стабилно, примена микроталасног загревања у синтези угљеничних материјала је знатно олакшана.

Друга предност у односу на ХТК је висока растворљивост биомасе у ЈТ [94]. Висока растворљивост је последица формирања водоничних веза између катјона ЈТ и алкохолних група угљених хидрата. Неке ЈТ могу растворити угљене хидрате у високој концентрацији, као на пример рафинозу на 25 °С [95]. У том случају, маса која се карбонизује је већа, што даље утиче на повећање приноса угљеника. Поред тога ЈТ могу растварати целулозу и лигноцелулозне материјале, насупрот води и многим органичним растварачима [96]. На овај најчин омогућена је примена целулозе, као јефтиног прекурсора, у синтези порозних угљеника применом јонотермалне карбонизације.

Приноси угљеничних материјала синтетисани ЈТК су већи у поређењу са приносима добијеним у случају ХТК. Са једне стране приноси могу бити већи, као што је поменуто због веће растворљивости угљених хидрата у ЈТ, док са друге приноси се повећавају и услед каталитичког дејства ЈТ за карбонизационе реакције. Мала испарљивост ЈТ пружа повољне услове за дехидратацију, полимеризацију и карбонизацију прекурсора на атмосферском притиску [94]. Јонске течности катализују дехидратационе реакције глукозе и фруктозе, где се као продукт формира 5-хидроксиметилфурфурал. Формирање 5-хидроксиметилфурфурала је неопходан корак у процесу карбонизације. Јонотермалном карбонизацијом различитих угљених хидрата (глукозе, фруктозе, ксилозе и скроба) применом 1-бутил-3-метилимидазолијум тетраклоридо-ферата(III) добијени су скоро дупло већи приноси у поређењу са хидротермалним поступком [97]. Такав резултат је приписан анјону који садржи гвожђе и који делује као катализатор за дехидратацију угљених хидрата и настанак 5-хидроксиметилфурфурала. Примена протичних јонских течности као медијума

такође је дала знатно веће приносе услед њихове слабе киселости, што омогућава катализу поменутих карбонизационих реакција [94].

Велики број различитих јонских течности, које се могу користити у ЈТК, даје могућност контроле текстуралних карактеристика материјала. Насупрот ХТК где је потребно применити методе темпирања да би се добила карактеристична порозност, код ЈТК јонске течности имају, поред улоге медијума и катализатора, и улогу темплејта за генерисање карактеристичне порозности. Стога су даља истраживања на овом пољу фокусирана на испитивању утицаја јонских течности на текстуралне карактеристике јонотермалних угљеника. Међутим, ова испитивања су углавном фокусирана на утицај ањона на вредност специфичне површине јонотермалних угљеника, док постоји недостатак истраживања везаних за утицај катјона.

Јонотермални угљеници синтетисани од глукозе и фруктозе применом N,N-диметил-N-формиламонијум бис(трифлуорометилсулфонил)имида показали су знатно већу вредност специфичне површине у поређењу са непорозним угљеницима који су синтетисани применом сумпорне киселине као медијума [94]. У овим првим експериментима, добијена већа вредност специфичне површине приписана је улози ЈТ као темплејта. Такође је показано да величина и симетрија ањона игра битну улогу у развоју специфичне површине [98]. Јонотермалном карбонизацијом глукозе у 1-бутил-3-метилимидазолијум хлориду добија се непорозни јонотермални угљеник, са специфичном површином $< 10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Међутим, ако се мали СГ ањон замени са великим разгранатим бис(трифлуорометилсулфонил)имидом добија се наноструктурни угљенични материјал са специфичном површином од $117 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Додатни термички третман овог угљеника на $600 \text{ }^\circ\text{C}$ повећава специфичну површину на $499 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ са развијеном микропорозношћу [97]. Овај резултат сугерише да се избором ЈТ са одговарајућим ањоном може утицати на развој специфичне површине јонотермалног угљеника, односно да ЈТ делује као темплејт. Порозност генерисана у јонотермалним угљеницима је резултат интеракције формиране угљеничне мреже и јонске течности. У том случају, ЈТ делује као темплејт и ограничава раст угљеничних честица на мале домене које се могу агломерисати и

стварати карактеристичну порозну структуру. Такође, претпоставка је да може доћи до неколико врста интеракција које имају утицаја на текстуралне карактеристике. Јонске течности током карбонизације могу формирати водоничне везе са хидроксилним групама шећера и угљеничним честицама и присутна је интеракција између π система имидазолијумовог прстена и угљеничних честица [97]. Обзиром да ЈТ имају комплексну структуру и да могу имати хидрофобне и хидрофилне домене, претпоставка је да се карбонизација дешава на хидрофилним доменима (обзиром да су и угљени хидрати хидрофилни). Све ове интеракције утичу на развој текстуралних карактеристика, а самим тим може се генерисати и карактеристична морфологија угљеничних материјала.

Други приступ за синтезу карбонских материјала је хидротермална карбонизација биомасе потпомогнута полимеризованом јонском течношћу (1-бутил-3-метилимидазолијум бромидом) [99]. И у овом случају примећен је значајан пораст специфичне површине у поређењу са хидротермалним угљеником. Полимеризована ЈТ стабилизује примарне наночестице, а наелектрисање на ЈТ индукује електростатично одбијање и држи наночестице стабилним смањујући њихову агломерацију. На овај начин може се манипулисати морфологијом и текстуром.

Висока термичка стабилност ЈТ омогућава њену рециклажу након јонотермалне карбонизације биомасе и поновно коришћење [97,98]. Ова могућност представља предност са аспекта примене принципа зелене хемије у односу на друге методе синтезе описане у одељку 2.3.1. Показано је да се након једног циклуса јонотермалне карбонизације, 98% јонске течности се рециклира и изнова користити [100].

Може се закључити да је улога ЈТ у јонотермалној карбонизацији вишеструка: улога медијума који се може лако рециклирати, улога катализатора и темплејта. Ипак је потребно нагласити да иако јонотермална карбонизација има значајне предности у односу на ХТК, ова метода се још увек налази на почетку свог развоја и постоји недостатак у систематским истраживањима у циљу корелисања особина ЈТ са особинама материјала.

2.4.2 Директна карбонизација јонских течности

Употреба јонских течности као угљеничних прекурсора у директној карбонизацији је други метод синтезе угљеничних материјала на бази ЈТ. Ова метода подразумева пиролизу јонских течности на високим температурама у атмосфери инертног гаса. Обзиром да је ова метода једностепена и да се порозни угљеници добијају у једном кораку без додатних адитива, погодна је за индустријску производњу.

Кључно питање за примену ове методе је које јонске течности могу да се карбонизују и дају адекватне приносе порозних угљеничних материјала. Примена ЈТ као прекурсора порозних угљеника зависи од њихових физичко-хемијских особина. Упркос занемарљивом напону паре, ЈТ на високој температури могу да се разграде на испарљиве продукте што смањује принос угљеника. Тако да примена јонских течности као прекурсора порозних угљеника зависи од њихове термичке стабилности и степена деградације на високим температурама.

Термогравиметријске анализе јонских течности су показале да њихова стабилност директно зависи од природе катјона и анјона [101]. ЈТ састављене од анјона који садржи цијано групе (нпр. дицијанамид) и катјона који садржи азот не распадају се комплетно до испарљивих продуката, већ дају значајан принос угљеника. Поред тога, могуће је синтетисати и катјоне са цијано групом и на тај начин повећати приносе материјала. На пример 1-бутил-3-метилимидазолијум бис(трифлуорометилсулфонил)имида се у потпуности распада на гасовите продукте, али када се уместо алкил група на положајима N1 и N3 у имидазолијумовом прстену уведу цијано групе (1,3-бис(цијанометил)-имидазолијум) добија се принос угљеника од 22,8% [101]. Дакле ЈТ мора поседовати функционалне групе које се полимеризују на средњим температурама, пре него што се догоди комплетна декомпозиција, како би се добили прихватљиви приноси угљеника. Такве су управо цијано групе које подлежу тримеризацији и ароматичној кондензацији на $<500\text{ }^{\circ}\text{C}$ [102]. Такође, испитивањем протичних ЈТ закључено је да присуство термално стабилних ароматичних домена, бензенских група и незасићених $\text{C}=\text{C}$ веза које могу бити умрежене и полимеризоване доводи до повећања приноса угљеника [73]. Како већина катјона јонских течности садрже

азот и ако се узме велики број нових које се могу синтетисати са одговарајућим групама, може се закључити да је број крабонизабилних ЈТ велики и да представљају највећу класу органских прекурсора порозних угљеника.

Хемијски састав прекурсора директно се рефлектује у типу и количини хетероатома који се могу инкорпорирати у финални угљенични материјал. Како ЈТ у својој структури углавном садрже и друге хетероатоме, поред прекурсора угљеника имају улогу и прекурсора хетероатома. Велики број јонских течности се састоји од катјона који у својој структури имају азот (нпр. имидазолијум, тетраалкил амонијум, итд.), тако да се веома лако могу синтетисати угљенични материјали допирани азотом.

Јонске течности са дицијанамидом успешно се користе за синтезу угљеничних материјала допираних азотом. Карбонизацијом 1-етил-3-метилимидазолијум дицијанамида и 3-метил-1-бутилпиридинијум дицијанамида, добијени су порозни угљеници са високим садржајем азота [103]. Са порастом температуре расте садржај угљеника, а опада водоника и азота. На пример угљенични материјал добијен карбонизацијом 1-етил-3-метилимидазолијум дицијанамида на 400 °C има 39,5 wt.% азота, а на 1000 °C садржај опада на 10,4 wt.%. Садржај азота финалног материјала добијеног карбонизацијом на 1000 °C сматра се високим, обзиром да се углавном добијају мањи садржаји азота карбонизацијом других органских једињења богатих азотом. На пример, карбонизацијом полианилина на нижој температури (800 °C) добијен је порозни угљенични материјал који садржи 8 wt.% азота [68]. Ови резултати показују да је могуће синтетисати порозне угљенике са високим садржајем азота на температурама преко 800 °C, при чему високе температуре могу додатно побољшати особине угљеника, као што је електрична проводљивост. На садржај азота у синтетисаном карбонском материјалу утиче структура ЈТ [73]. Јонске течности које садрже пиридинијум, имидазолијум, CN или термално стабилне C=N домене резултују у већем садржају азота. Са друге стране, алифатични амини садрже термално нестабилне C-N везе и дају знатно мањи садржај азота у финалном материјалу.

Вишеструким допирањем угљеничних материјала знатно се могу побољшати физичко-хемијске особине у поређењу са материјалом допираним једним елементом. Карбонизацијом јонских течности које у структури садрже друге атоме поред азота као што су бор, сумпор, фосфор и атоме метала, добијају се вишеструко допирани угљеници. Карбонизацијом 1-етил-3-метилимидазолијум тетрацијанобората, као прекурсора угљеника, азота и бора, синтетисан је порозни угљеник допиран азотом и бором [104]. Сумпор се може инкорпорирати у угљеничну структуру и преко анјона и преко катјона јонске течности. У првом случају подразумева се карбонизација јонских течности које садрже сумпор у анјонској структури, као што је 1-етил-3-метилимидазолијум тиоцијанат [105]. У другом случају примењују се јонске течности које садрже сумпор у катјону, нпр. 3-метил-тиазолијум дицијанамид [106]. Угљеници добијени карбонизацијом ових јонских течности су двоструко допирани азотом и сумпором. Порозни угљеници допирани азотом и фосфором синтетисани су карбонизацијом 1-бутил-3-метилимидазолијум хексафлуорофосфата [107], док се карбонизацијом јонских течности са тетрахлоридометалатним анјонима лако синтетишу угљеници допирани металом [108].

И у директној карбонизацији јонских течности, слично као код јонотермалне карбонизације, јонске течности имају вишеструку улогу. Поред улоге прекурсора угљеника и хетероатома, које омогућавају једноставну синтезу допираних угљеничних материјала, јонске течности имају и улогу темплејта у генерисању карактеристика материјала. Порозност и специфична површина материјала зависе од катјона и анјона ЈТ [73,101]. Директном карбонизацијом 1-цијанометил-3-метилимидазолијум хлорида добија се непорозни материјал специфичне површине од $4,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [101]. Заменом Cl^- анјона, великим и разгранатим бис(трифлуорометилсулфонил)имидом специфична површина се повећава на $780 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, добијени материјал показује развијену мезопорозност. Ако се 1-цијанометил-3-метилимидазолијум замени са 1,3-бис(цијанометил)-имидазолијумом, а остави исти велики и разгранати анјон, резултујући угљеник је микропорозан идентичне специфичне површине. Евидентно је да се одговарајућим избором катјона и анјона може манипулисати специфичном површином и порозношћу, без употребе методе темплирања.

Примена директне карбонизације јонских течности решава неколико недостатака које имају класичне методе синтезе угљеничних материјала. Ако се узме у обзир трострука улога ЈТ, применом ове методе може се избећи употреба компликованих метода темплирања, ограничења на нискотемпературске карбонизације како би се задржао висок садржај атома допанта и додатни пост-активациони кораци. Међутим, као и ЈТК, директна карбонизација јонских течности је нова метода и потребна су детаљнија истраживања као би се повезале особине јонских течности са особинама угљеничних материјала.

3. ПРЕДМЕТ И ЦИЉ ИСТРАЖИВАЊА

Предмет овог истраживања је испитивање могућности примене порозних угљеничних материјала у горивним ћелијама и суперкондензаторима, синтетисаних јонотермалном карбонизацијом биомасе и директном карбонизацијом јонских течности. У скаладу са тим дефинисани су следећи циљеви истраживања:

- синтеза угљеничних материјала применом глукозе као прекурсора угљеника јонотермалном карбонизацијом, хидротермалном карбонизацијом потпомогнутом јонском течношћу и хидротермалном карбонизацијом;
- синтеза угљеничних материјала директном карбонизацијом јонских течности;
- испитивање могућности рециклирања јонске течности након јонотермалне карбонизације глукозе;
- детаљна карактеризација свих синтетисаних материјала у циљу корелисања морфологије, текстуре и површинске хемије са методом синтезе и прекурсором;
- испитивање електрокаталитичке активности за синтетисаних материјала за реакцију редукције кисеоника и потенцијалне примене у горивним ћелијама као катодних материјала;
- испитивање могућности складиштења наелектрисања и корелисање капацитивних својстава са особинама испитиваних материјала.

4. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

4.1 Коришћене хемикалије и раствори

Хемикалије корићене у овом раду наведене су у табели 4.1. Обзиром да су све хемикалије одговарајуће чистоће, коришћене су у свим експериментима без даљег пречишћавања. Сви потребни раствори припремљени су ултрачистом дејонизованом водом.

| Табела 4.1. Хемикалије коришћене у експерименталном раду. | | |
|---|--------------------------|---------|
| Назив хемикалије | Произвођач | Чистоћа |
| 1-бутил-3-метил имидазолијум хлорид | Iolitec (Немачка) | 99% |
| 1-бутил-3-метил имидазолијумметансулфонат | Iolitec (Немачка) | 99% |
| Ацетонитрил | Riedel-de Haën (Немачка) | 99,9% |
| Глукоза | Sigma Aldrich (САД) | ≥ 99,5% |
| Етанол | Sani-Hem (Србија) | 96% |
| Кобалт(II) хлорид хексахидрат | Sigma Aldrich (САД) | 98% |
| Метанол | Sigma Aldrich (САД) | 99,9% |
| 5% Нафион | Sigma Aldrich (САД) | |
| Натријум хидроксид | Sigma Aldrich (САД) | ≥ 97% |
| Натријум борхидрид | Sigma Aldrich (САД) | 98% |
| Натријум сулфат | Sigma Aldrich (САД) | 99% |
| N-метил-2-пиролидон | Sigma Aldrich (САД) | 99,5% |
| Поли(винилдиен флуорид) | Sigma Aldrich (САД) | |
| Сумпорна киселина | Acros Organics (САД) | 96% |
| Холин хлорид | Acros Organics (САД) | 99% |
| Угљенично црно XC72R | Cabot Corporation (САД) | |

4.2 Синтеза [bmim]₂[CoCl₄] и [holin]₂[CoCl₄] јонских течности

Бис(1-бутил-3-метил-имидазолијум) тетрахлоридокобалтат(II), обележен даље формулом [bmim]₂[CoCl₄], синтетисан је мешањем 1-бутил-3-метил-имидазолијум хлорида (5,3801 g; 0,0308 mol) и CoCl₂·6H₂O (3,6646 g; 0,0154 mol) у молском односу 2:1, у реакционом балону у атмосфери аргона уз рефлукс 8 h. Одмах након мешања реактаната формира се плава јонска течност. Добијен [bmim]₂[CoCl₄] је сушен под сниженим притиском на око 3 mbar. Затим је додатно сушен до константне масе на температури од 80 °C (72 h).

Бис((2-хидроксиетил)триметиламонијум) тетрахлоридокобалтат(II) или бис(холинијум) тетрахлоридокобалтат(II), обележен формулом [holin]₂[CoCl₄], синтетисан је мешањем (2-хидроксиетил)триметиламонијум хлорида (5,3894 g; 0,0386 mol) и CoCl₂·6H₂O (4,5862 g; 0,0193 mol) уз рефлукс у атмосфери аргона 8h. Као и у претходној синтези, након што се помешају два чврста реактанта долази до формирања плаве јонске течности која је даље сушена под истим условима као и [bmim]₂[CoCl₄].

Такође, рађена је контролна синтеза у којој су синтетисане ЈТ [holin]₂[CoCl₄] и [bmim]₂[CoCl₄] у присуству дупло веће концентрације хлоридних јона тј. однос хлоридних јона из јонске течности и CoCl₂ је био 4:1.

Присуство [CoCl₄]²⁻ одређено је спектрофотометријом у ултраљубичастој и видљивој области (УЉ/Вид спектрофотометрија). УЉ/Вид спектрофотометрија урађена је помоћу Shimadzu UV-2600 спектрофотометра, растварањем јонске течности у ацетонитрилу. Апсорпциони спектри снимљени су у опсегу таласних дужина од 200 до 800 nm.

4.3 Синтеза угљеничних материјала

На слици 4.1 приказана је шема синтеза угљеничних материјала различитим методама које су коришћене у овом раду, као и структуре коришћених јонских течности.

У првој серији експеримената, у циљу испитивања утицаја јонске течности на физичко-хемијске особине угљеничних материјала синтетисана су три различита угљенична материјала применом метода заснованих на употреби јонске течности. За ове синтезе коришћена је јонска течност 1-бутил-3-метил имидазолиум метансулфонат ($[\text{bmim}][\text{MeSO}_3]$). Хидротермални угљеник је синтетисан хидротермалном карбонизацијом биомасе у сврху поређења.

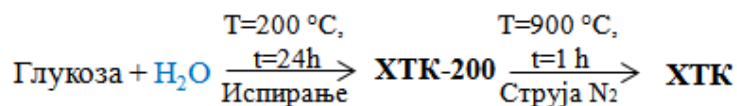
Хидротермални угљеник добијен је хидротермалном карбонизацијом воденог раствора глукозе (20 mL, 2 M) (**слика 4.1 а**). Код хидротермалне карбонизације глукозе потпомогнуте јонском течношћу, 5 g $[\text{bmim}][\text{MeSO}_3]$ је додато у 20 mL 2 M воденог раствора глукозе (**слика 4.1 б**). Јонотермална карбонизација глукозе је започета растварањем 3,75 g глукозе у 10 g $[\text{bmim}][\text{MeSO}_3]$ који игра улогу медијума за реакције карбонизације глукозе (**слика 4.1 в**). Синтеза је рађена су у челичним аутоклавима на 200 °C, током 24 h. Добијени полазни материјали обележени са ХТК-200, ХТК+ЈТ-200 и ЈТК-200, редом; испирани су са 20 mL метанола и 50 mL воде, филтрирани и сушени у сушници на 80 °C, током 24h. Сви полазни материјали су подвргнути додатном термичком третману на 900 °C у времену од 1 h, са брзином загревања 10 °C min⁻¹ до 900 °C у струји азота са брзином протока 35 mL min⁻¹. Добијени материјали обележени су са ХТК, ХТК+ЈТ и ЈТК, редом.

Четврти материјал, синтетисан методом директне карбонизације јонске течности $[\text{bmim}][\text{MeSO}_3]$, добијен је под истим условима карбонизације као што је био додатни термички третман претходно поменутих материјала, а финални порозни угљеник обележен је са S/N-C_{Bmim} (**слика 4.1 г**).

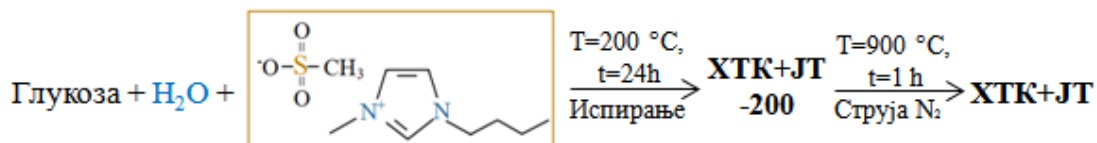
У другој серији експеримената, у циљу испитивања могућности синтезе угљеничних материјала допираних металом, као и испитивања утицаја различитих катјона на својства финалног материјала, додатна два материјала допирана кобалтом синтетисана су коришћењем јонских течности: $[\text{holin}]_2[\text{CoCl}_4]$ и $[\text{bmim}]_2[\text{CoCl}_4]$. Поступак синтезе исти је као за синтезу S/N-C_{Bmim}. Синтеза је изведена у струји азота (брзине протока 35 mL min⁻¹) са брзином грејања од 10 °C min⁻¹ до 900 °C, а затим је на тој температури материјал третиран у времену од 1 h (**слике 4.1 д и њ**). Добијени материјал синтетисан полазећи од $[\text{holin}]_2[\text{CoCl}_4]$ као

прекурсора обележен је са $\text{Co/N-C}_{\text{Ch}}$, док је материјал синтетисан применом $[\text{bmim}]_2[\text{CoCl}_4]$ обележен са $\text{Co/N-C}_{\text{Bmim}}$.

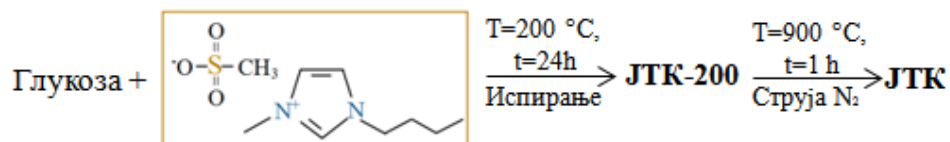
а) Хидротермална карбонизација глюкозе



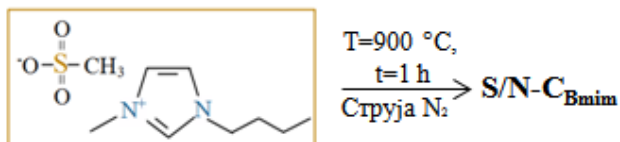
б) Хидротермална карбонизација глюкозе потпомогнута $[\text{bmim}][\text{MeSO}_3]$



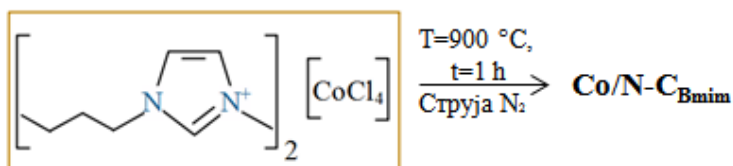
в) Јонотермална карбонизација глюкозе



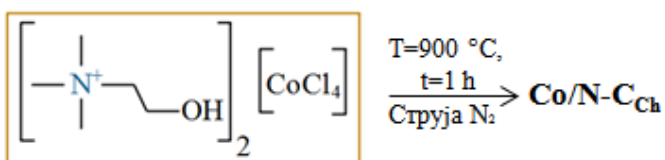
г) Директна карбонизација $[\text{bmim}][\text{MeSO}_3]$



д) Директна карбонизација $[\text{bmim}]_2[\text{CoCl}_4]$



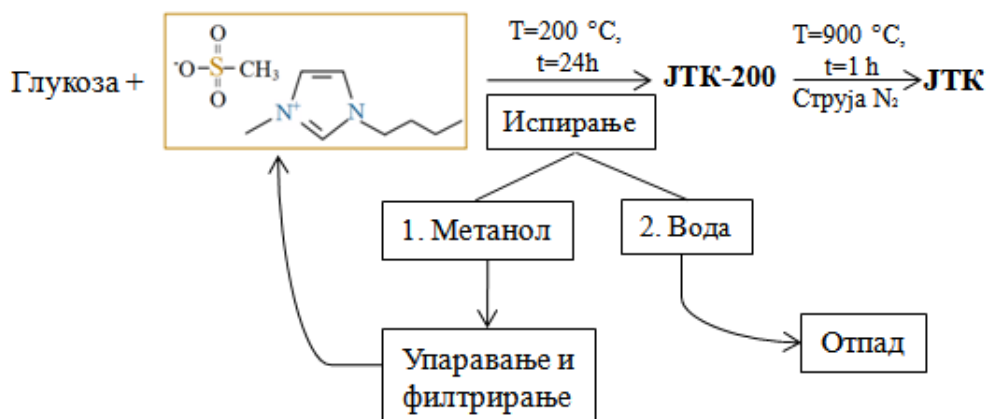
ђ) Директна карбонизација $[\text{holin}]_2[\text{CoCl}_4]$



Слика 4.1. Шема синтезе угљеничних материјала примењеним методама и структуре јонских течности.

4.4 Рециклирање [bmim][MeSO₃] након јотермалне карбонизације глюкозе

Након јотермалне карбонизације глюкозе, јонска течност [bmim][MeSO₃] је рециклирана, процес рециклирања приказан је шематски на слици 4.2.



Слика 4.2. Шематски приказ процеса рециклирања [bmim][MeSO₃] након ЈТК глюкозе.

Након ЈТК, полазни угљенични материјал је испран метанолом у циљу одвајања јонске течности, а затим водом. Метанол је упарен уз помоћ вакуума, а јонска течност је филтрирана кроз порозни мембрански филтер у циљу уклањања нечистоћа насталих током процеса карбонизације. Рециклирана и чиста јонска течност анализирани су инфрацрвеном спектроскопијом са Фуријеовом трансформацијом (Avatar 370 FTIRspectrometer, Thermo Nicolet) и Раманском спектроскопијом (DXR Raman Microscope, Thermo Scientific). Инфрацрвени спектри снимљени су у опсегу од 4000 до 400 cm⁻¹. Узорци чистог [bmim][MeSO₃] и након рециклирања, припремљени су за инфрацрвену спектроскопију мешањем са калијум бромидом и компресовањем у палете.

4.5 Карактеризација угљеничних материјала

Морфологија синтетисаних материјала испитана је применом скенирајуће електронске микроскопије (SEM), (JEOL JSM 7001F) и трансмисионе електронске микроскопије (TEM), (HITACHI H-8100).

Фотоелектронска спектроскопија урађена је у циљу карактеризације површинске хемије угљеничних материјала помоћу Kratos AXIS Ultra HAS спектрометра са VISION софтвером за аквизицију података и CASAXPS софтвером за обраду података. Анализа је изведена са монохроматским Al K α извором Рендгенског зрачења (1486.7 eV) на 15 kV (90 W) у FAT (*енг.* Fixed Analyzer Transmission) моду, са енергијом од 40 eV за регион од интереса. Прашкасти узорци угљеничних материјала су нанесени на угљеничну траку за анализу. Квантитативни састав површине узорка одређен је из површина одговарајућих пикова.

Текстуралне карактеристике материјала испитиване су N₂ и CO₂ сорпцијом (Sorptomatic 1990, Thermo Finnigan). Пре N₂ сорпције узорци су дегасирани 2 h на собној температури под вакуумом, а затим третирани на 200 °C, током 24 h. CO₂ сорпционе изотерме добијене су на 0 °C, док је процедура припреме узорка иста као и за N₂ сорпцију. Резултати добијени из N₂ и CO₂ изотерми анализирани су помоћу софтверског пакета ADP ver. 5.13 Thermo Electron.

Рамански спектри угљеничних материјала снимљени су помоћу DXR Raman Microscope, Thermo Scientific.

4.6 Електрохемијска мерења

Сва електрохемијска мерења изведена су помоћу Gamry PCI4/750 потенциостат/галаностата применом троелектродне електрохемијске ћелије.

За испитивање реакције редукције кисеоника, радна електрода је припремљена дисперговањем 5 mg угљеничног материјала у 1 mL дејонизоване воде и 0,03 mL 5% Нафиона. Добијена смеша је мешана 30 min у ултразвучном

купатилу на собној температури, у циљу добијања каталитичког мастила. 10 μL каталитичког мастила нанесено је на электроду од стакластог угљеника (5 mm пречника и геометријске површине 0,19625 cm^2), претходно исполирану и испрану дејонизованом водом и етанолом. Овако припремљена електрода осушена је на собној температури. Електрохемијска ћелија састојала се из модификоване електроде од стакластог угљеника као радне електрде, платине као контра електроде, засићене каломелске електроде (*енг.* saturated calomel electrode, SCE) као референтне електроде и 25 mL 0,1 M KOH електролита. Сви потенцијали прерачунати су у односу на реверзибилну водоничну электроду (*енг.* reversible hydrogen electrode, RHE) преко формуле: $E_{\text{RHE}} = E_{\text{SCE}} + 0.242 + 0.059 \cdot \text{pH}$. Пре мерења електролит је засићен са N_2 или O_2 . Циклична волтаметрија је изведена у одговарајућем опсегу потенцијала са брзином поларизације од 100 mV s^{-1} . Линеарна волтаметрија са методом ротирајућег диска изведена је са брзином поларизације од 5 mV s^{-1} и различитим брзинама ротације од 200 до 2000 rpm . Струја измерена у електролиту засићеном кисеоником коригована је одузимањем струје снимљене у електролиту засићеном азотом. Хроноамперметрија је рађена на константном потенцијалу од 0,5 V у времену од 3600 s. Све густине струје рачунате су у односу на геометријску површину електроде од стакластог угљеника.

За испитивање складиштења наелектрисања, радна електрода је припремљена мешањем синтетисаног угљеничног материјала, угљеничног црног и поли(винилдиен флуорида) у масеном односу 85:10:5. Добијене смеше суспендоване су у N-метил-2-пиролидону и мешане у ултразвучном купатилу 2 h. Део сваке хомогенизоване смеше нанесен је на электроду од стакластог угљеника и сушен у вакууму на 130 $^\circ\text{C}$, током 10 h.

И за ова електрохемијска мерења, цикличну волтаметрију и електрохемијску импедансну спектроскопију, коришћена је троелектродна електрохемијска ћелија са припремљеном радном електродом, платинском контра електродом и референтном засићеном каломелском електродом. Пре сваког мерења испитивани електролит (6 M KOH, 1 M H_2SO_4 или 1 M Na_2SO_4) је засићен азотом. Цикловолтамограми су снимњени у одговарајућим опсезима потенцијала и при

одговарајућим брзинама поларизације, а струје приказане на цикловолтамограмима рачунате су у односу на активну масу материјала. Специфични капацитет C ($F g^{-1}$), добијен је интеграцијом цикличног волтамограма применом једначине 4.1:

$$C = \frac{\int I \cdot V \cdot dV}{m \cdot v \cdot \Delta V} \quad (4.1)$$

где је I измерена струја, V потенцијал, m маса електроактивног материјала нанесеног на електроду од стакластог угљеника, v је брзина поларизације и ΔV интервал примењеног потенцијала.

Електрохемијска импедансна мерења рађена су у области фреквенција од 10^{-2} Hz до 10^5 Hz, побудном напону од 5 mV и потенцијалу од -1 V (према SCE), при чему је коришћена иста троелектродна ћелија као при цикличној волтаметрији.

Галваностатско пуњење и пражњење урађено је на вишеканалном циклатору Arbin BT-2042 у двоелектродној ћелији при густинама струје у опсегу од 1 A g^{-1} до 5 A g^{-1} и опсегу потенцијала од 0 до 0,95 V. Двоелектродна ћелија је конструисана на следећи начин: две електроде од нерђајућег челика (површине 50 mm^2) прекривене су танким слојем претходно направљене дисперзије синтетисаног материјала на горе поменути начин и сушене су у вакууму на 130 °C, 10 h. Након сушења, електроде су спојене лицем-у-лице са филтер папиром између њих, који је претходно натопљен са 6 M KOH. Овако спојене електроде стављене су у носач који је фиксиран помоћу завртња.

Специфични капацитет израчунат је из галваностатске криве пражњења према једначини 4.2 [68,109].

$$C = \frac{2 \cdot I \cdot \Delta t}{\Delta V \cdot m} \quad (4.2)$$

где I представља струју пражњења, Δt време пражњења, ΔV је опсег потенцијала, док је m маса активног материјала једне електроде.

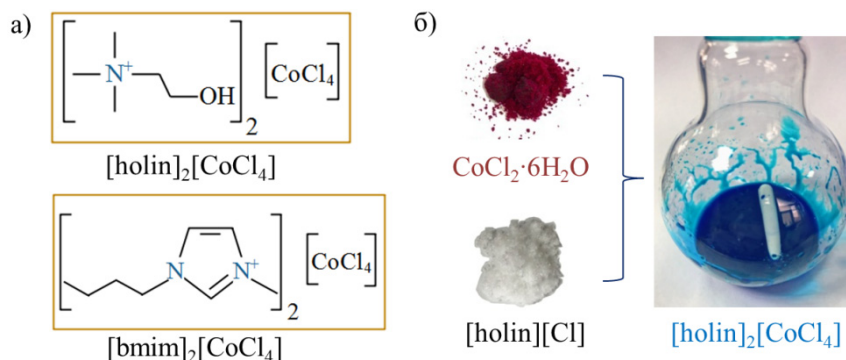
5. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Резултати и дискусија у овој докторској дисертацији подељени су на шест делова и дат је преглед добијених резултата. У првом делу су приказани резултати синтезе и карактеризације ЈТ, као и рециклирања након јонотермалне карбонизације. У трећем делу упоређени су и дискутовани приноси синтетисаних угљеничних материјала. Четврти део обухвата карактеризацију угљеничних материјал савременим методама у циљу корелисања особина материјала са особинама јонских течности. Пети и шести део докторске дисертације обухватају примену синтетисаних материјала у горивним ћелијама и суперкондензаторима. Дата је детаљна дискусија електрокатализе реакције редукције кисеоника и механизма складиштења наелектрисања на испитиваним материјалима.

5.1 Спектрофотометријско одређивање анјона јонских течности [bmim]₂[CoCl₄] и [holin]₂[CoCl₄]

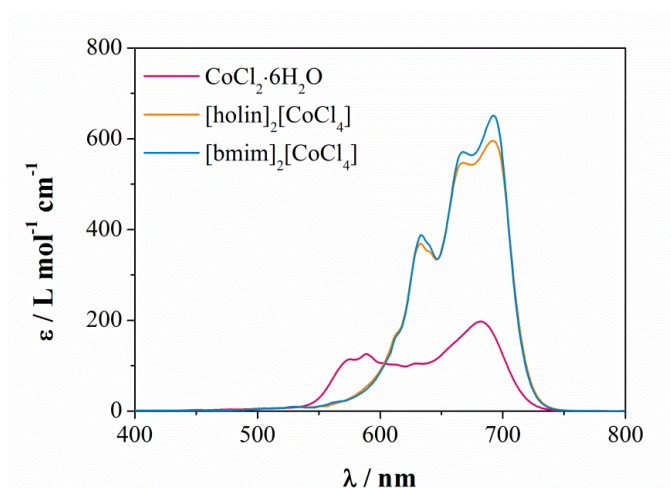
У циљу синтетисања угљеничних материјала допираних металом (кобалтом) и испитивања утицаја различитих катјона на особине угљеничних материјала, синтетисане су две ЈТ са [CoCl₄]²⁻ анјоном и различитим катјонима: холинијумом ([holin]₂[CoCl₄]) и 1-бутил-3-метил-имидазолијумом ([bmim]₂[CoCl₄]). Структурне формуле синтетисаних јонских течности приказане су на слици 5.1 а. Синтезе обе ЈТ изведене су према процедури описаној у литератури, без растварача, такозваном реакцијом из чврстих фаза (*енг.* solid-phase reaction) [110–112]. На исти начин синтетисане су и друге ЈТ са тетрахлоридометалатним анјонима [112–114]. Синтеза [bmim]₂[CoCl₄] и [holin]₂[CoCl₄] може се приказати једначинама 5.1 и 5.2, редом. А **слика 5.1 б** приказује синтезу [holin]₂[CoCl₄] реакцијом из чврстих фаза.





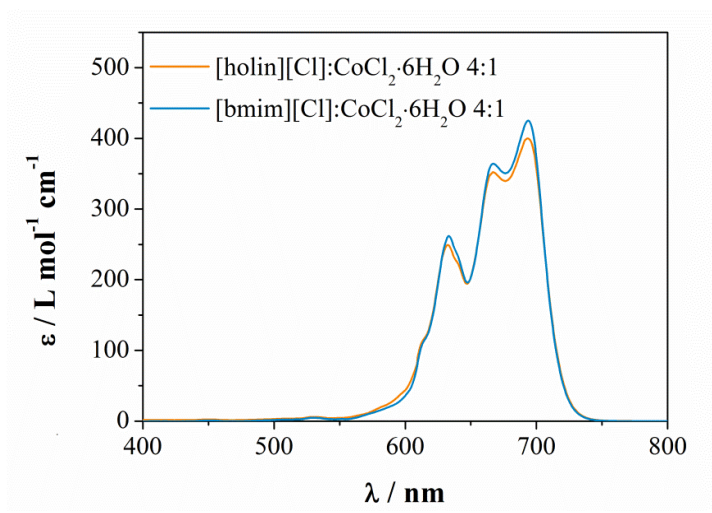
Слика 5.1. а) Структуре синтетисаних ЈТ и б) приказ синтезе $[\text{holin}]_2[\text{CoCl}_4]$.

Као прекурсор за синтезу $[\text{bmim}]_2[\text{CoCl}_4]$ и $[\text{holin}]_2[\text{CoCl}_4]$ коришћен је $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ружичасте боје. Након мешања реактаната, при додатку јонске течности ($[\text{bmim}][\text{Cl}]$ или $[\text{holin}][\text{Cl}]$) у $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, формира се тамно плава ЈТ услед грађења тетраедарског комплекса $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ из CoCl_2 и хлорида ЈТ. У циљу одређивања структуре синтетисаних ЈТ, потребно је потврдити присуство комплекса, тј. грађење $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ анјона специфичне тетраедарске геометрије и апсорпционог спектра. Присуство $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ се може потврдити УЛВ/Вид спектроскопијом на основу карактеристичног апсорпционог спектра [115,116]. Зато су за обе ЈТ, претходно растворене у ацетонитрилу, снимљени апсорпциони спектри и представљени на слици 5.2 [117].



Слика 5.2. Апсорпциони спектри $[\text{holin}]_2[\text{CoCl}_4]$, $[\text{bmim}]_2[\text{CoCl}_4]$ и $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ у ацетонитрилу.

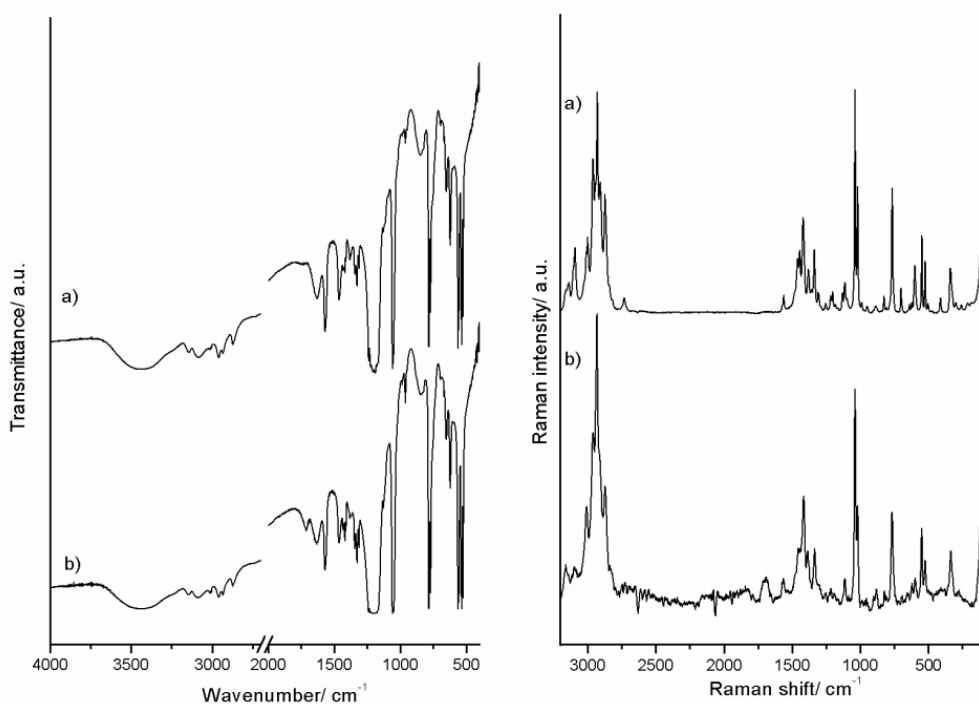
Апсорпциони спектри $[\text{bmim}]_2[\text{CoCl}_4]$ и $[\text{holin}]_2[\text{CoCl}_4]$ показују присуство три пика на таласним дужинама између 600 и 700 nm. Наиме, три апсорпционе траке у видљивој области настају због спин орбитног спрезања услед ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T(P)$ прелаза што указује на то да је формиран тетраедарски комплекс $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ [117–121]. Овај триплет представља уједно и потврду да су формиране јонске течности: $[\text{bmim}]_2[\text{CoCl}_4]$ и $[\text{holin}]_2[\text{CoCl}_4]$. Исти резултати добијени су и за друге ЈТ, на пример формирање бис(три(хексил)тетрадецил фосфонијум) тетрахлоридо-кобалтата(II) [121]. Добијене вредности моларне апсорптивности ($\varepsilon = 400 - 700 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) улазе у опсег вредности типичних за тетраедарски комплекс Co(II) које се крећу између 100 и 2000 $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [121]. **Слика 5.3** приказује апсорпционе спектре јонских течности код којих је приликом синтезе додат вишак хлоридних јона тј. однос ЈТ: $\text{CoCl}_2=4:1$. Поређењем апсорпционих спектра са **слике 5.2** и **5.3** може се закључити да са повећањем количине хлоридних јона нема промена у апсорпционом спектру (појаве нових пикова) што представља потврду да је при односу ЈТ: $\text{CoCl}_2=2:1$ формиран $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ комплекс.



Слика 5.3. Апсорпциони спектри испитиваних јонских течности по додатку четвороструке количине хлорида.

5.2 Рециклирање [bmim][MeSO₃] након јототермалне карбонизације

Као што је речено у одељку 2.4.1, јонска течност се може рециклирати након јототермалне карбонизације, што је од важности са аспекта потрошње ЈТ, али и заштите животне средине – смањењем генерисаног отпада. Рециклажа је могућа због високе термичке стабилности јонских течности. Да би ЈТ могла да се користи као медијум за јототермалну карбонизацију треба да испуни следеће услове: да раствара биомасу (глукозу) и да је термички стабилна. Из тог разлога за синтезу угљеничног материјала јототермалном карбонизацијом глукозе изабран је [bmim][MeSO₃]. Термогравиметријска анализа [bmim][MeSO₃] је потврдила високу термичку стабилност; разлагање почиње на око 260 °С, а на температурама већим од 400 °С [bmim][MeSO₃] губи масу за 90 % [122].



Слика 5.4. Инфрацрвени (лево) и Рамански спектри (десно) а) чистог [bmim][MeSO₃] и б) рециклираног након јототермалне карбонизације глукозе.

Висока термичка стабилност [bmim][MeSO₃] омогућава њено рециклирање након јототермалне карбонизације глукозе. У процесу испирања ЈТК материјала,

[bmim][MeSO₃] је елиминисан у фракцији метанола (одељак 4.4). Након упаравања метанола и након филтрирања рециклирано је 98% [bmim][MeSO₃]. Како би се потврдило да висока температура није имала утицаја на ЈТ, рециклирани и чист [bmim][MeSO₃] анализирани су инфрацрвеном спектроскопијом са Фуријеовом трансформацијом и Раманском спектроскопијом. Поређењем инфрацрвених и Раманских спектра, приказаних на **слици 5.4**, може се закључити да нема значајних разлика између спектра рециклираног и чистог [bmim][MeSO₃].

Ови подаци указују да је [bmim][MeSO₃] успешно рециклиран након јонотермалне карбонизације глукозе тј. услови јонотермалне карбонизације нису утицали на структуру јонске течности. Зато ова метода синтезе испуњава принципе зелене хемије.

5.3 Приноси угљеничних материјала

Три угљенична материјала (S/N-C_{Bmim}, ЈТК, ХТК+ЈТ) синтетисана су применом нових метода заснованим на употреби [bmim][MeSO₃] јонске течности: директна карбонизација [bmim][MeSO₃], јонотермална карбонизација глукозе и хидротермална карбонизација глукозе потпомогнута [bmim][MeSO₃]. Порозни угљеник синтетисан хидротермалном карбонизацијом глукозе је коришћен за поређења. Поред тога, синтетисана су два угљенична материјала, допирана кобалтом и азотом (Co/N-C_{Ch} и Co/N-C_{Bmim}), директном карбонизацијом [holin]₂[CoCl₄] и [bmim]₂[CoCl₄]. Детаљи синтезе су приказани на **слици 4.1**.

Индустријска примена, велика производња и цена угљеничних материјала зависе не само од перформанси добијеног материјала за специфичну примену, већ и од приноса финалног материјала након карбонизације прекурсора. У овом раду поређени су приноси полазних угљеничних материјала синтетисаних поступком на 200 °С, али и њихови финални приноси након термичког третмана на 900 °С.

Приноси добијених полазних угљеничних материјала зависе од метода синтезе и приказани су у **табели 5.1**. Приноси полазних угљеничних материјала

опадају у следећем низу: ЈТК-200 (46%) > ХТК-200 (31%) > ХТК+ЈТ-200 (29%). Највећи принос добијен за ЈТК-200 може се приписати каталитичкој активности ЈТ за дехидратацију, полимеризацију и карбонизацију прекурсора и продукцију 5-хидроксиметилфурфурала, који је неопходан у процесу карбонизације [97]. Након третмана полазних материјала на 900 °С приноси су смањени за око 50%, као последица елиминације CO, CO₂ и CH₄ [98].

| Табела 5.1. Приноси угљеничних материјала | | | | | | |
|---|--|---------|---------|-----------------------|----------------------|------------------------|
| | Приноси полазних угљеничних материјала | | | | | |
| | ХТК+ЈТ-200 | ХТК-200 | ЈТК-200 | | | |
| Принос / % | 29 | 31 | 46 | | | |
| | Приноси финалних угљеничних материјала | | | | | |
| | ХТК+ЈТ | ХТК | ЈТК | S/N-C _{Bmim} | Co/N-C _{Ch} | Co/N-C _{Bmim} |
| Принос / % | 14 | 15 | 24 | 8,5 | 13 | 7 |

Приноси угљеничних материјала синтетисанх директном карбонизацијом јонских течности зависе од избора јонских течности које имају улогу прекурсора угљеника. Принос материјала S/N-C_{Bmim}, синтетисаног директном карбонизацијом [bmim][MeSO₃], је 8,5%. Приноси за Co/N-C_{Ch} и Co/N-C_{Bmim} износе 13% и 7% редом. Двоструко већи принос добијен је за директну карбонизацију [holin]₂[CoCl₄]. Обзиром да прекурсори ових материјала имају исти анјон, а различите катјоне; може се закључити да на принос порозног угљеника битну улогу игра катјон јонске течности.

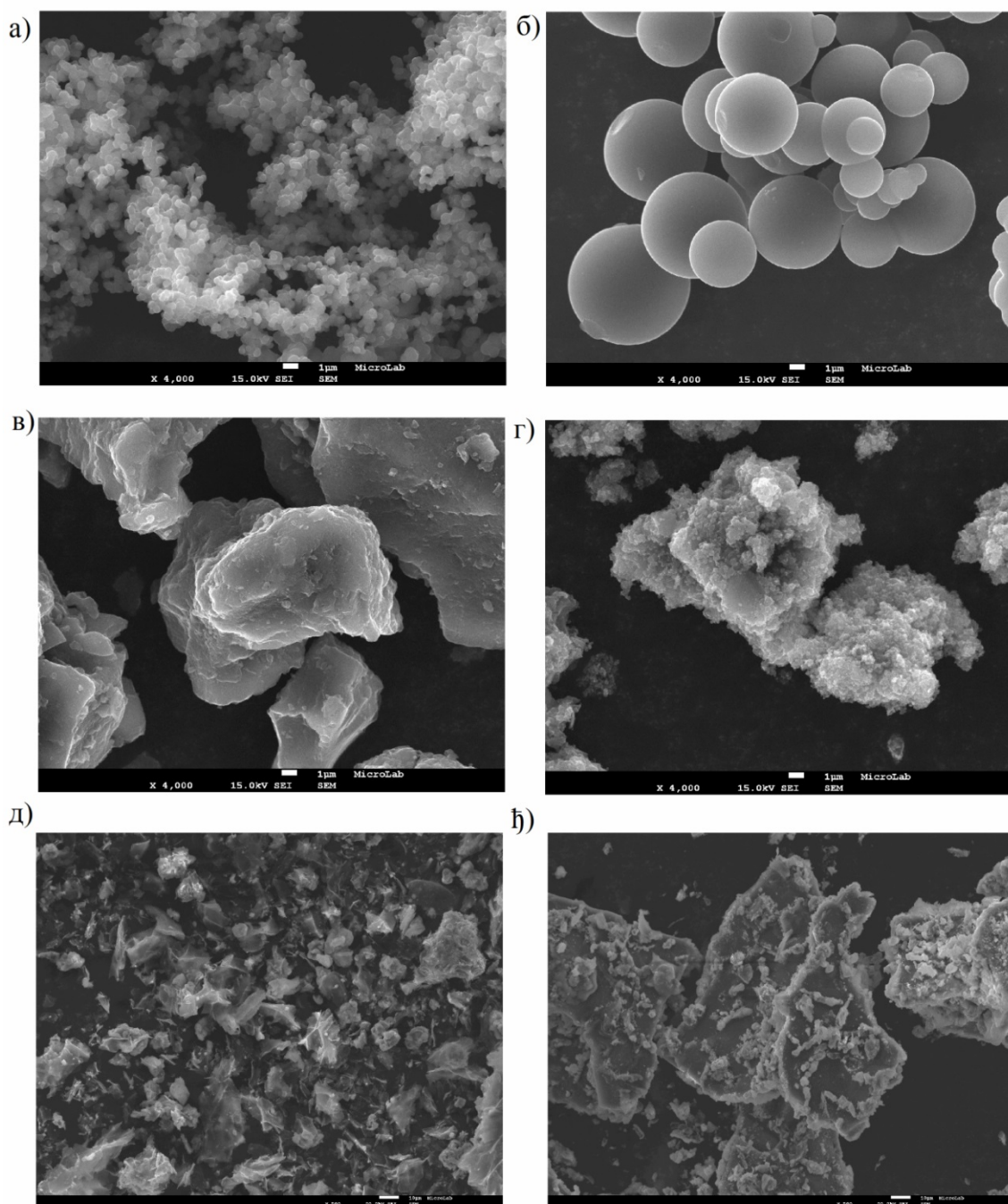
5.4 Карактеризација синтетисаних угљеничних материјала

У овом делу је приказана карактеризација синтетисаних порозних угљеничних материјала. Главни фокус је испитивање утицаја различитих метода заснованих на примени јонских течности на особине синтетисаних материјала. Утицај јонске течности на морфологију, структуру и површинску хемију материјала испитан је скенирајућом и трансмисион електронском микроскопијом, N_2 и CO_2 сорпцијом, Раманском и фотоелектронском спектроскопијом.

5.4.1 Морфологија синтетисаних угљеничних материјала

Морфологија синтетисаних материјала испитана је скенирајућом (СЕМ) и трансмисионом (ТЕМ) електронском микроскопијом. СЕМ микрографи, испитиваних материјала (**слика 5.5**), указују да морфологија добијених угљеничних материјала зависи од методе синтезе и од прекурсора. ХТК материјал (**слика 5.5а**) састоји се од агломерисаних сфера $<1 \mu m$. Оваква морфологија је типична за порозне угљенике добијене хидротермалном карбонизацијом глукозе [76]. ХТК+ЈТ састоји се такође од сфера (**слика 5.5б**), али дијаметра око 5-10 μm и у овом случају јонска течност игра улогу агенса за стварање специфичне морфологије.

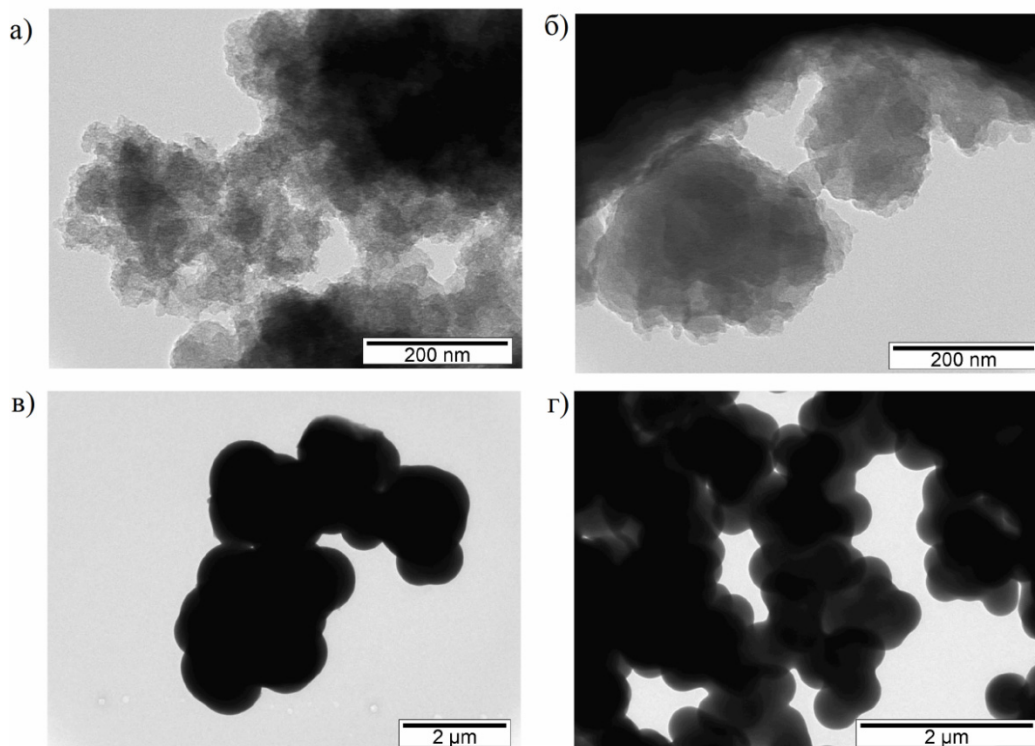
Морфологија ЈТК материјала (**слика 5.5в**) се разликује у поређењу са морфологијама угљеника добијених хидротермалним поступцима. Другачија морфологија је очекивана, обзиром да је као медијум за синтезу материјала коришћена јонска течност. Код јонотермалне карбонизације глукозе, морфологија као и порозност финалног материјала је резултат интеракције формиране угљеничне мреже током процеса карбонизације и ЈТ [123]. Наиме, ЈТ игра улогу агенса за формирање карактеристичне морфологије и темплејта, стога се добијена морфологија може приписати структури $[bmim][MeSO_3]$ и интеракцији са угљеничним прекурсором (тј. глукозом).



Слика 5.5. SEM микрографи а) ХТК, б) ХТК+ЈТ, в) ЈТК, г) S/N-C_{Bmim}, д) Co/N-C_{Ch} и њ) Co/N-C_{Bmim}. Бели бар на сликама а), б), в) и г) означава 1 µm, док на сликама д) и њ) означава 10 µm.

SEM микрографи S/N-C_{Bmim} (слика 5.5г) показују такозвану „сунђерасту“ морфологију. Са друге стране, материјали Co/N-C_{Ch} и Co/N-C_{Bmim} (слика 5.5д и 5.5њ) чији прекурсори су ЈТ које садрже два катјона везана за један анјон су знатно другачије морфологије, неправилних облика и у случају Co/N-C_{Bmim} знатно

већих димензија. Обзиром да је за сваки материјал синтетисан директном карбонизацијом ЈТ добијена потпуно различита морфологија, може се закључити да ЈТ игра улогу темплејта за генерисање карактеристичне морфологије. Према томе, морфологија зависи од структуре јонских течности које су коришћени као прекурсори угљеника.



Слика 5.6. ТЕМ микрографи за а) S/N-C_{Bmim}, б) ЈТК, в) ХТК+ЈТ и г) ХТК

ТЕМ микрографи S/N-C_{Bmim}, ЈТК, ХТК+ЈТ и ХТК приказани на слици 5.6 показују сличан резултат као и СЕМ микрографи. **Слике 5.6 а и б** јасно показују да синтетисани угљенични материјали S/N-C_{Bmim} и ЈТК, имају 3-димензионалну архитектуру. Оваква архитектура може настати услед додатне кондензације и графитизације угљеничне мреже [42]. 3-димензионална архитектура S/N-C_{Bmim} може бити и последица различите оријентације молекула ЈТ током процеса карбонизације.

5.4.2 Одређивање текстуралних карактеристика - N₂ и CO₂ сорпциона мерења

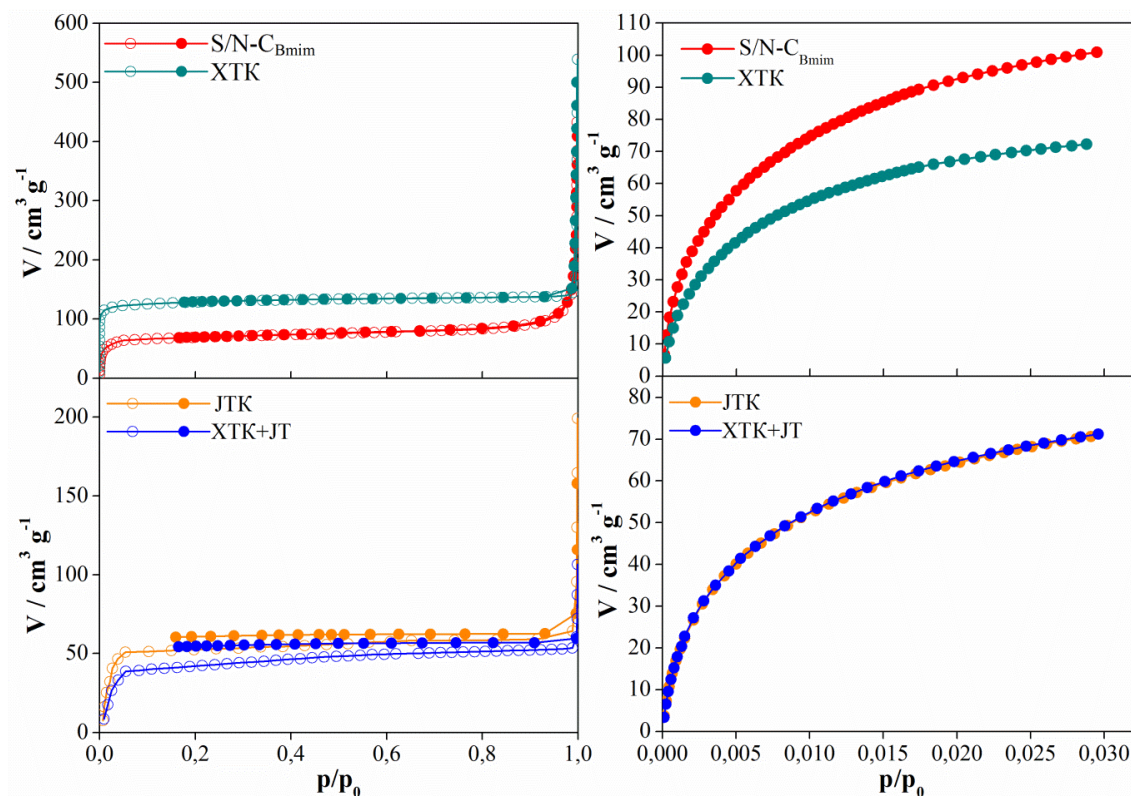
Као што је поменуто у одељцима 2.4.1 и 2.4.2, једна од битних улога ЈТ је улога темплејта за формирање специфичне текстуре. Стога, су N₂ и CO₂ сорпциона мерења за S/N-C_{Bmim}, ЈТК, ХТК+ЈТ и ХТК; и N₂ мерења за Co/N-C_{Bmim} и Co/N-C_{Ch} урађена у циљу одређивања текстуралних карактеристика.

N₂ и CO₂ сорпционе изотерме за S/N-C_{Bmim}, ЈТК, ХТК+ЈТ и ХТК приказане су на **слици 5.7**, а текстуралне карактеристике одређене из ових изотерми су дате у **табели 5.2**. N₂ сорпциона мерења показала су разлике у специфичној површини (S_{BET}) одређене применом Браунер-Емет-Талер методе (*Brunauer-Emmet-Teller*). Одређене вредности S_{BET} су 147, 195, 278 и 509 m² g⁻¹ за ХТК+ЈТ, ЈТК, S/N-C_{Bmim} и ХТК, редом [123]. Најмање вредности S_{BET} добијене су за ХТК+ЈТ и ЈТК, овакве вредности су очекиване обзиром да величина и симетрија ањона ЈТ игра доминантну улогу у развоју специфичне површине. Познато је да ЈТ са великим и разгранатим ањонима дају угљеничне материјале, добијене јонотермалном карбонизацијом, са већим специфичним површинама [98]. Метансулфонат, као мали ањон даје угљенични материјал са малом специфичном површином. Мања S_{BET} вредност (160 m² g⁻¹) добијена је и за угљенични материјал синтетисан јонотермалном карбонизацијом глукозе применом 1-бутил-3-метилимидазолијум тетрафторидоферата(III), где је ањон мањи у поређењу са метансулфонатним ањоном [97].

Табела 5.2. Текстуралне карактеристике S/N-C_{Bmim}, ЈТК, ХТК+ЈТ и ХТК

| Материјал | S _{BET} | S _{K,CO2} | V _{me,N2-DH} | V _{mi,CO2-DR} | D _{mi,N2-HK} | D _{mi,CO2-HK} |
|-----------------------|------------------|--------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|
| S/N-C _{Bmim} | 278 | 627 | 0,077 | 0,207 | 0.61 | 0.59 |
| ЈТК | 195 | 537 | 0,018 | 0.177 | 1.11 | 0.59 |
| ХТК+ЈТ | 147 | 556 | 0,027 | 0.183 | 1.07 | 0.59 |
| ХТК | 509 | 528 | 0,028 | 0.174 | 0.50 | 0.59 |

S_{BET} – m² g⁻¹; S_{K,CO2} – m² g⁻¹; V_{me/mi} – cm³ g⁻¹; D_{mi} – nm



Слика 5.7. N_2 (лево) и CO_2 (десно) изотерме за $S/N-C_{Bmim}$, XTK, XTK+JT и JTK.

Релативно велика S_{BET} вредност добијена је за $S/N-C_{Bmim}$, али мања него за XTK. Као и на морфологију $S/N-C_{Bmim}$, структура JT тј. катјон и анјон утичу на развој специфичне површине угљеничног материјала синтетисаног директном крабонизацијом JT [73]. Познато је да катјони са ароматичним аминима, као што је имидазолијумов прстен, дају порозне угљенике са већим специфичним површинама. Насупрот томе, катјони са незасићеним или $C=C$ везама резултују у угљеничним материјалима са мањом специфичном површином [73]. Анјон JT такође има улогу порогена или темплејта за развој великог броја пора. Тако да угљенични материјали добијени из JT са великим, разгранатим анјонима имају велике вредности S_{BET} [101]. Заједнични ефекат катјона и анјона у $[bmim][MeSO_3]$ даје $S/N-C_{Bmim}$ материјал са S_{BET} вредношћу од $278 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Само на основу S_{BET} вредности није могуће дати детаљан увид у текстуалне карактеристике материјала, стога је потребно одредити запремине мезо и микропора и њихове дијаметре. Облици добијених N_2 изотерми (слика 5.7)

за S/N-C_{Bmim} и ХТК одговарају Типу-1 према IUPAC класификацији, што је карактеристика микропорозних материјала. Такође брза сатурација на малим парцијалним притисцима, постојање дугачког платоа и комплетна реверзибилност десорпционог дела индукују десорпцију у микропорама за све материјале [68,124]. Међутим, N₂ изотерме за ЈТК и ЈТК+ЈТ не достижу адсорпциону-десорпциону равнотежу због дифузионих проблема [125].

Присуство ултрамикропора не може бити детектовано адсорпцијом N₂ молекула, због њихове отежане дифузије у поре мање од 0,7 nm [126]. Из тог разлога, CO₂ адсорпција је коришћена за боље и јасније детерминисање ултрамикропора синтетисаних угљеничних материјала. CO₂ молекули се адсорбују на вишој температури и стога су кинетичке енергије CO₂ молекула веће што им омогућава да улазе у уске поре, па запремина микропора као и специфична површина микропорозних угљеничних материјала може да се израчуна прецизније [124,126]. Текстурални параметри за S/N-C_{Bmim}, ЈТК, ХТК+ЈТ и ХТК израчунати из N₂ и CO₂ сорпција приказани су у **табели 5.2**.

Расподела величине пора у микропорозном региону (**Прилог А**) одређена је применом методе коју су предложили Хорват и Кавазое (*Horvath, Kawazoe*). Максимални дијаметар микропора одређен из N₂ мерења (D_{mi,N₂}-НК) и расте у следећем редоследу: ХТК (0,5 nm) < S/N-C_{Bmim} (0,61 nm) < ХТК+ЈТ (1,07 nm) < ЈТК (1,1 nm). Треба напоменути да је максималан дијаметар микропора одређен из CO₂ мерења (D_{mi,CO₂}-НК) сличан за све материјале и износи 0,59 nm.

Запремине микропора одређене из CO₂ мерења (V_{mi,CO₂}-DR) методом предложеном од стране Дубинин и Радускевича (*Dubinina, Raduskevich*) расту у следећем низу: ХТК (0,174 cm³ g⁻¹) < ЈТК (0,177 cm³ g⁻¹) < ХТК+ЈТ (0,183 cm³ g⁻¹) < S/N-C_{Bmim} (0,207 cm³ g⁻¹). Из CO₂ мерења такође је одређена и специфична површина микропора по Каганеру (S_{k,CO₂}) и вредности прате следећи редослед: S/N-C_{Bmim} (627 m² g⁻¹) > ХТК+ЈТ (556 m² g⁻¹) > ЈТК (537 m² g⁻¹) > ХТК (528 m² g⁻¹). Додатно, добијени угљенични материјали разликују се у запремини мезопора (V_{me,N₂}-DH) одређеној из N₂ мерења Долимор и Хеал методом (*Dollimore, Heal*). S/N-C_{Bmim} има највећу запремину мезопора, док ЈТК има најмању запремину мезопора.

На основу добијених резултата, јасно је да постоје значајне разлике у запремини мезо и микропора испитиваних угљеничних материјала које се могу приписати методи синтезе и улоге ЈТ као темплејта. Током јонотермалне карбонизације биомасе, утицај ЈТ као темплејта у развоју карактеристичне структуре пора није систематски и довољно испитан. Претпоставка је да током јонотермалне карбонизације глукозе због специфичних интеракција ЈТ и молекула глукозе, хидрофилни анјон може да координише кисеоник из глукозе, и такође да интерагује са формираном угљеничном мрежом и тако има улогу темплејта уводећи карактеристичну структуру пора [97].

Са друге стране код директне карбонизације ЈТ, катјон и анјон ЈТ играју улогу у развоју микропорозности или мезопорозности [101,104,127]. Ароматични катјон и дужина алкил ланца такође утичу на развој порозности угљеничних материјала добијених из ЈТ. Катјони са кратким алкил ланцима показали су Тип-IV изотерме и присуство мезопорозности; док катјони са дужим алкил ланцима као што је бутил, дају претежно микропорозни материјал [101]. Поред тога, познато је да велики и разгранати ајони као што су бис(пентафлуороетилсулфонил)имид и бис(трифлуорометилсулфонил)имид дају микропорозне материјале [127]. Зато карбонизација [bmim][MeSO₃] са имидазолијум катјоном и бутил групом и метансулфонатом као анјоном даје микропорозни материјал са делимично развијеном мезопорозношћу без употребе темплејта.

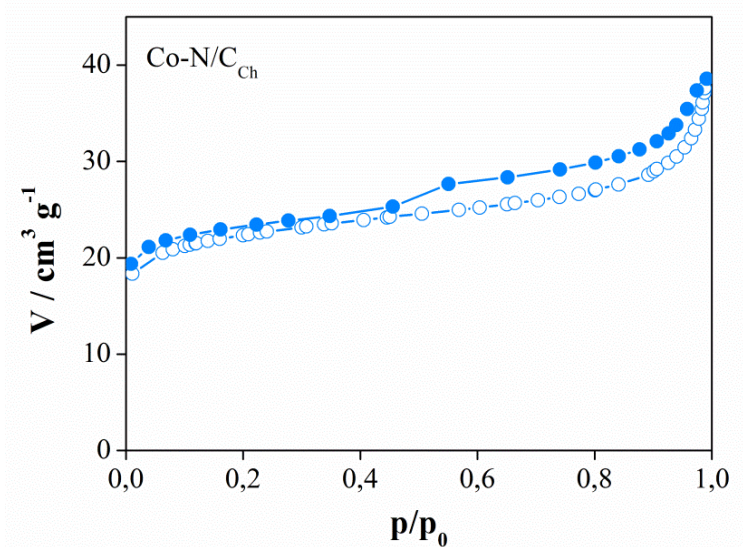
Текстуралне карактеристике материјала Co/N-C_{Ch} и Co/N-C_{Bmim} одређене су N₂ сорпцијом и резултати су приказани у **табели 5.3** и N₂, а изотерма за Co/N-C_{Ch} на **слици 5.8** (у **Прилог Б** су представљене укупна запремина и расподела величине пора)¹. Обзиром да су у овом случају материјали синтетисани из јонских течности са малим металним анјоном, за који су везана два катјона (бис(1-бутил-3-метил-имидазолијум) или бис(холинијум)), текстуралне карактеристике синтетисаних материјала су значајно различите у поређењу са S/N-C_{Bmim}.

¹ Изотерма за Co/N-C_{Bmim} узорак неће бити приказана. Због мале вредности специфичне површине сви остали подаци су у овом случају су непоуздани. Једини релевантан податак у таквом случају је само вредност специфичне површине.

| Табела 5.3. Текстуралне карактеристике Co/N-C _{Bmim} и Co/N-C _{Ch} | | | | |
|---|------------------|-----------------------------------|---|--------------------------------|
| Материјал | S _{БЕТ} | V _{ме,N₂-ВЈН} | V _{ми,N₂-α_S} | D _{маx,N₂} |
| Co/N-C _{Bmim} | 17,9 | - | - | - |
| Co/N-C _{Ch} | 68,7 | 0,0323 | 0,0319 | 4,2 |

S_{БЕТ} – m² g⁻¹; V_{ме/ми} – cm³ g⁻¹; D_{маx,N₂} – nm

Из табеле 5.3 је јасно да се специфичне површине (S_{БЕТ}) ових материјала разликују. Специфична површина Co/N-C_{Ch} (68,7 m² g⁻¹) је око четири пута већа од Co/N-C_{Bmim} (17,9 m² g⁻¹). Овај резултат показује да значајан утицај на развој порозности материјала игра катјон јонске течности.



Слика 5.8. N₂ изотерма за Co/N-C_{Ch}; ○ - адсорпција N₂, ● - десорпција N₂.

Запремина микропора (V_{ми,N₂-α_S}) одређена је применом методе Алфа плот (енг. Alphas-plot) и износи 0,0319 cm³ g⁻¹, док је запремина мезопора (V_{ме,N₂-ВЈН}) одређена методом Берет-Џојнер-Халенда (*Barrett, Joyner, Halenda*) и износи 0,0323 cm³ g⁻¹. Пречник пора (D_{маx,N₂}) које заузимају највећи део запремине је 4,2 nm. Ови резултати указују на присуство микро и мезопора, али слабо развијених.

Добијени резултати показују могућност контроле морфологије и текстуралних карактеристика угљеничних материјала применом јонске течности [bmim][MeSO₃] као адитива у хидротермалној карбонизацији, медијума и прекурсора угљеника без додатних супстанци и темплејта. Са друге стране, материјали синтетисани директном карбонизацијом [cholin]₂[CoCl₄] и [bmim]₂[CoCl₄] показују значајан утицај катјона ЈТ на развој специфичне површине угљеничних материјала; што представља још једну потврду о улози ЈТ као темплејта за развој специфичних текстуралних карактеристика материјала.

5.4.3 Одређивање површинске хемије - фотоелектронска спектроскопија Рендгенског зрачења

Површинска хемија угљеничних материјала игра битну улогу како у електрокаталитичкој активности за реакцију редукције кисеоника, тако и код складиштења наелектрисања. Стога је анализа површинске хемије од изузетног значаја за њихову даљу примену. Површинска хемија синтетисаних порозних угљеничних материјала испитана је фотоелектронском спектроскопијом Рендгенског зрачења (слика 5.9, табеле 5.4 и 5.5).

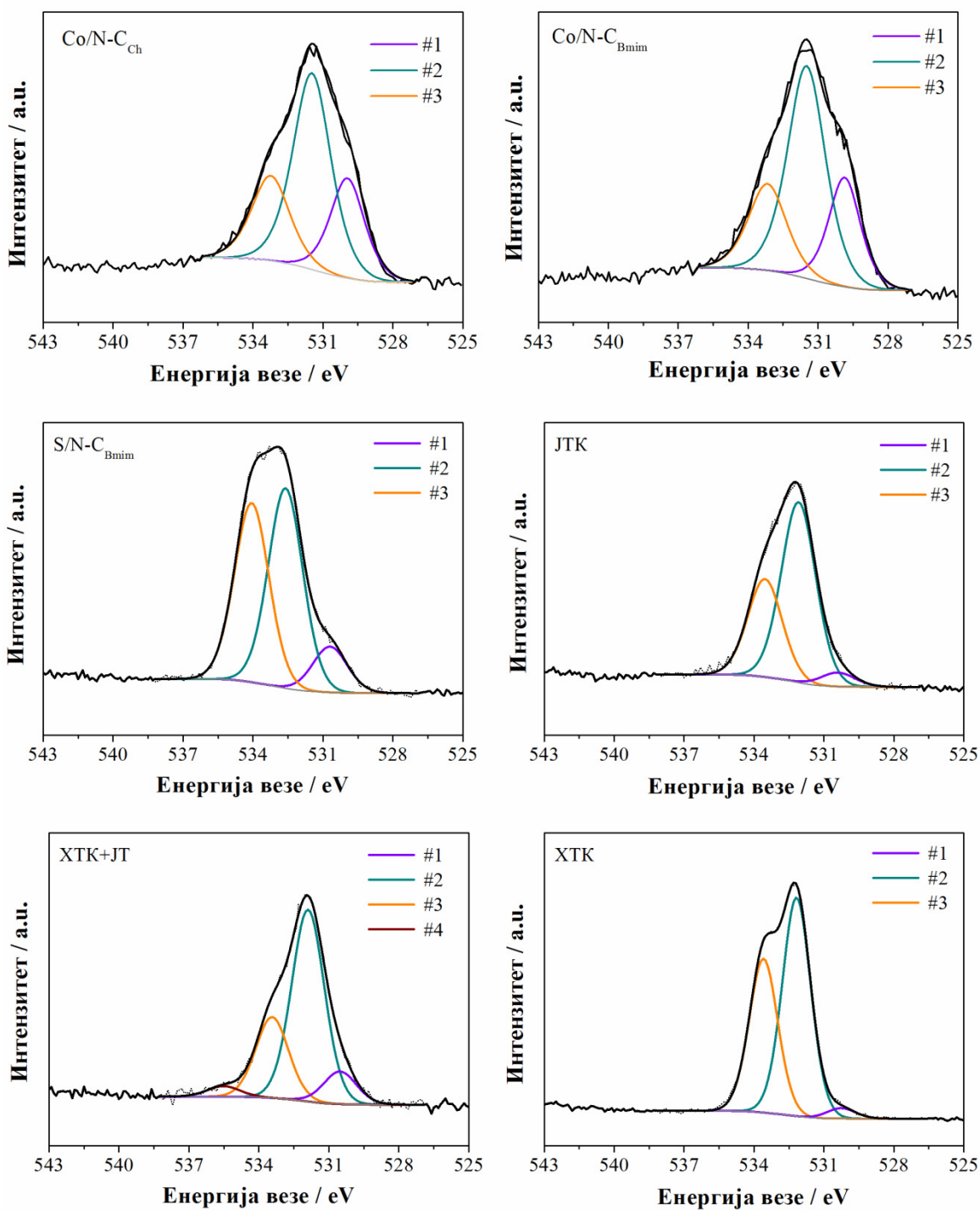
У свим материјалима потврђено је присуство угљеника и кисеоника (табела 5.4). Независно од методе синтезе, угљеник је најзаступљенија компонента, увек присутан преко 80 wt.%. Затим следи кисеоник који у зависности од материјала опада у следећем низу: 17,2 wt.% (ХТК), 14,9 wt.% (S/N-C_{Bmim}), 9,9 wt.% (ЈТК), 9,6 wt.% (ХТК+ЈТ), 9,8 wt.% (Co/N-C_{Ch}) и 8,3 wt.% (Co/N-C_{Bmim}).

Код ЈТК и ХТК+ЈТ није нађено присуство азота и сумпора, иако је [bmim][MeSO₃] коришћена током синтезе. Резултат је очекиван, обзиром да су полазни материјали ЈТК-200 и ХТК+ЈТ-200 испирани пре термичког третмана (одељак 4.3). Осим тога треба узети у обзир и високу термичку стабилност [bmim][MeSO₃], одељак 5.2.

Поред угљеника и кисеоника у случају материјала S/N-C_{Bmim} нађено је присуство азота и сумпора (3,2 wt.% N и 0,5 wt.% S). А азот и кобалт је нађен код Co/N-C_{Ch} (5,2 wt.% N и 4,3 wt.% Co) и Co/N-C_{Bmim} (5,0 wt.% N и 6,6 wt.% Co). Садржај азота и кобалта код Co/N-C_{Ch} и Co/N-C_{Bmim} може се сматрати високим, обзиром да су материјали синтетисани на 900 °C.

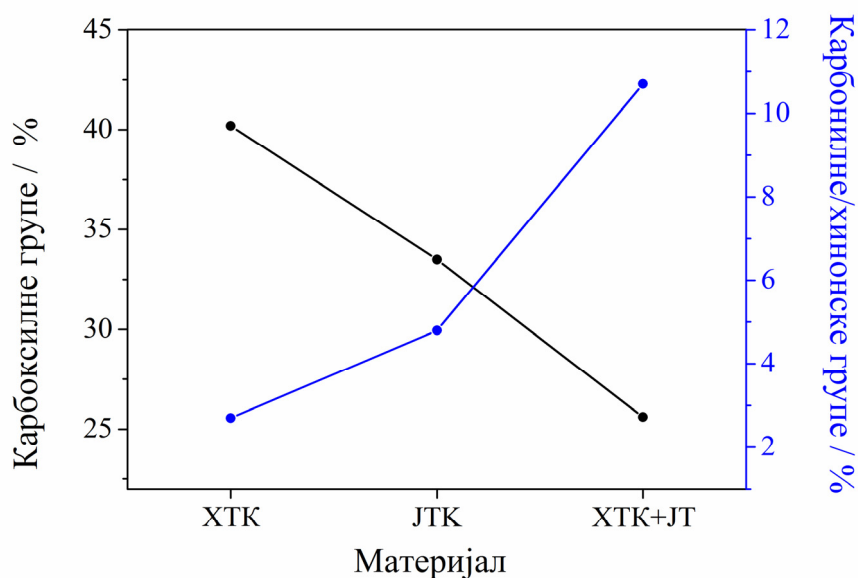
| Табела 5.4. Површински састав одређен за Co/N-C _{Ch} , Co/N-C _{Bmim} , S/N-C _{Bmim} , ЈТК, ХТК+ЈТ и ХТК | | | | | |
|---|--------------------------|------|-----|-----|-----|
| Материјал | Површински састав / wt.% | | | | |
| | C | O | N | Co | S |
| Co/N-C _{Ch} | 80,7 | 9,8 | 5,2 | 4,3 | - |
| Co/N-C _{Bmim} | 80,1 | 8,3 | 5,0 | 6,6 | - |
| S/N-C _{Bmim} | 82,8 | 14,9 | 3,2 | - | 0,5 |
| ЈТК | 90,1 | 9,9 | - | - | - |
| ХТК+ЈТ | 90,4 | 9,6 | - | - | - |
| ХТК | 82,8 | 17,2 | - | - | - |

| Табела 5.5. Позиције и садржај пикова добијени деконволуцијом O1s спектара | | | | | | | | |
|---|-------|------|-------|------|-------|------|-------|-----|
| Материјал | #1 | | #2 | | #3 | | #4 | |
| | eV | % | eV | % | eV | % | eV | % |
| Co/N-C _{Ch} | 529,8 | 24,3 | 531,5 | 52,8 | 533,2 | 22,9 | - | - |
| Co/N-C _{Bmim} | 529,8 | 23,5 | 531,5 | 54,3 | 533,2 | 22,1 | - | - |
| S/N-C _{Bmim} | 530,7 | 10,7 | 532,6 | 47,1 | 534,1 | 42,2 | - | - |
| ЈТК | 530,4 | 4,8 | 532,1 | 61,7 | 533,5 | 33,5 | - | - |
| ХТК+ЈТ | 530,5 | 10,3 | 531,9 | 60,7 | 533,4 | 25,6 | 535,5 | 3,4 |
| ХТК | 530,2 | 2,7 | 532,2 | 57,1 | 533,6 | 40,2 | - | - |



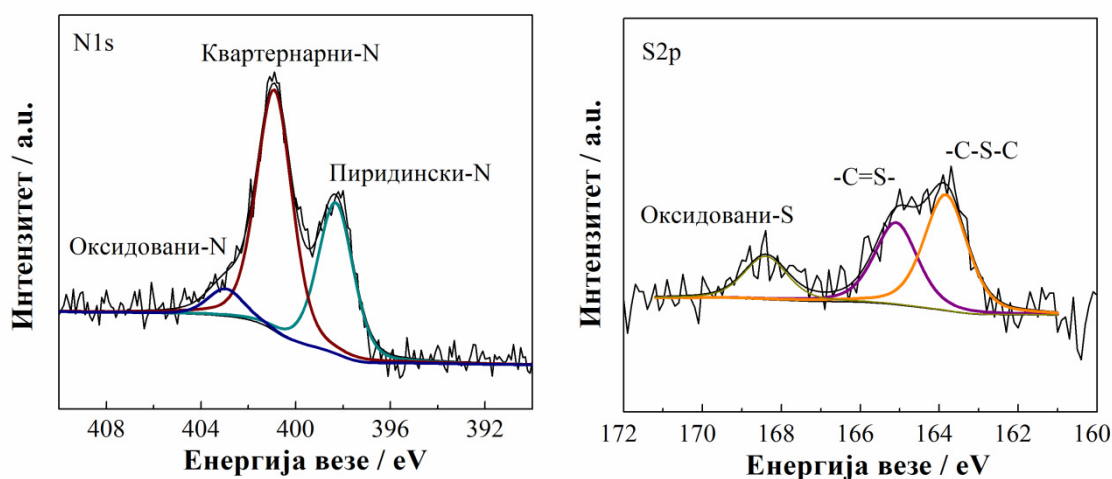
Слика 5.9. Деконволуција O1s спектра Co/N-C_{Ch}, Co/N-C_{Bmim}, Co/N-C_{Ch} и S/N-C_{Bmim} JTK, XTK+JT и XTK материјала.

Како би се дао детаљан увид у природу кисеоничних функционалних група урађена је деконволуција O1s спектра, **слика 5.9** и **табела 5.5**. Облик O1s спектра сугерише присуство преклапајућих пикова, који се могу приписати различитим кисеоничним групама, па је деконволуција изведена узимајући у обзир минимални број пикова који могу описати сваки профил. Три зајдничка пика налазе се у свим спектрима: карбонил/хинон (#1), анхидриди/хидроксилне групе (#2) и карбоксилне групе (#3) на позицијама 530,2-530,7 eV; 531,5-532,6 eV и 533,2-534,1 eV, редом [128–133]. У случају ХТК+ЈТ узорка, додатни пик на 535,5 eV се може приписати хемисорбованој води [129]. Без обзира на методу синтезе, најзаступљеније кисеоничне функционалне групе су анхидриди/хидроксилне групе са око 50% од укупног садржаја кисеоника, а затим карбоксилне групе. Код материјала допираних кобалтом, Co/N-C_{Ch} и Co/N-C_{Bmim}, пик на 529,8 eV (#1) може се приписати кисеоничним врстама везаним за метал као што су кобалт(II)-оксиди [134].



Слика 5.10. Садржај карбоксилних група и карбонилних/хинонских функционалних група код ХТК, ЈТК и ХТК+ЈТ материјала; синтетисаних различитим методама применом глукозе као перкурсора угљеника.

Слика 5.10 приказује садржај карбоксилних група и карбонилних/хинонских функционалних група код материјала синтетисаних различитим методама применом глукозе као прекурсора. Садржај карбонилних/хинонских група расте према следећем редоследу ХТК, ЈТК и ХТК+ЈТ; док у истом низу садржај карбоксилних група опада (**слика 5.10**). Са ове слике се такође види да примена глукозе као прекурсора у хидротермалној или јототермалној методи, где се само вода или ЈТ користи као медијум за реакције карбонизације, даје материјал са већим садржајем карбоксилних група и малим садржајем карбонилних/хинонских група. Насупрот томе, коришћење смеше ЈТ и воде у хидротермалној карбонизацији потпомогнутој ЈТ даје ХТК+ЈТ материјал са већим садржајем карбонил/хинонских група и мањим садржајем карбоксилних група у поређењу са ЈТК и ХТК.



Слика 5.11. N1s спектар (лево) и S2p спектар (десно) S/N-C_{Bmim} материјала са одговарајућом деконволуцијом.

Поред кисеоничних функционалних група, код S/N-C_{Bmim} нађено је и присуство азотних и сумпорних функционалних група. N1s и S2p спектри материјала S/N-C_{Bmim} приказани су на **слици 5.11**. Присуство азота и сумпора је директно повезано са присуством азота и сумпора код јонске течности [bmim][MeSO₃]. Током полимеризације ЈТ на средњим температурама долази до формирања азотових графитних микро-области [135]. Током декомпозиције ЈТ на високој температури, заједнички ефекат на формирање површинских

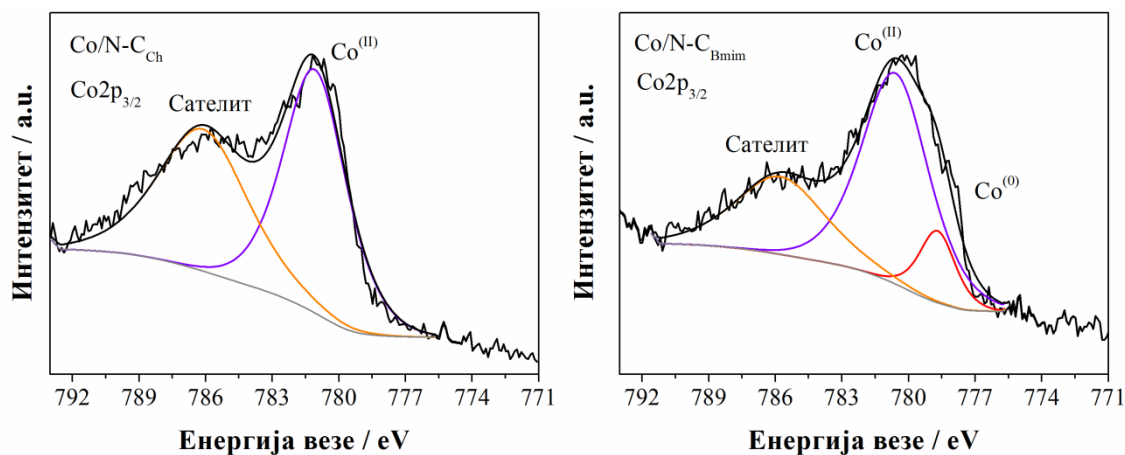
функционалних група имају и катјон и анјон јонске течности [97,102,135–137]. Како већина ЈТ садрже азот, азот се неизбежно уграђује у финални угљенични материјал, тако да се лако могу синтетисати угљенични материјали допирани азотом директном карбонизацијом ЈТ. И у случају S/N-C_{Bmim}, присуство азота је повезано са имидазолијумовим катјоном.

Деконволиција N1s спектра S/N-C_{Bmim} (**слика 5.11а**) показује присуство азотових површинских функционалних група, доминантно везаних као пиридински-N (на 398,3 eV) и кватернарни-N (на 400,9 eV) у проценту од 36% и 57% у односу на укупни азот садржај, редом [102,135]. У мањој мери (7%) нађено је и присуство оксидованих азотових врста (на 403,0 eV). Ови резултати су у сагласности са објављеним резултатима базираним на директној карбонизацији имидазолијумских ЈТ, где је показано да се азот претежно уграђује у угљеничну структуру у облику пиридинског и кватернарног азота [136].

Присуство сумпора код S/N-C_{Bmim} материјала директно је повезано са метансулфонантним анјоном. Могућа конфигурација сумпора који је инкорпориран у угљенични материјал зависи од услова синтезе, и стога су неке групе фаворизоване док су друге елиминисане. Због тога је деконволуција S2p спектра, урађена узимајући у обзир следеће претпоставке: на ниским и средњим температурама (<400 °C) се могу формирати сулфонске групе, тиолне и дисулфиди; са порастом температуре карбонизације формирање тиофенских врста је фаворизовано као резултат трансформације сулфидних, тиолних и сулфонских група. Као што се може видети са **слике 5.11б**, код S2p спектра присутан је пик на 163,8 eV што одговара карактеристичној енергији везе тиофенске групе која чине 48% од укупног садржаја сумпора. Присуство -C=S- (34%) је детектовано на 165,1 eV, док се пик на 168,4 eV приписује оксидованим S групама (C-SO_x) [138,139].

Као и у случају директне карбонизације [bmim][MeSO₃], материјали синтетисани директном карбонизацијом [holin]₂[CoCl₄] и [bmim]₂[CoCl₄] су двоструко допирани и то азотом и кобалтом. Присуство азота повезује се са катјонима обе ЈТ, док је присуство кобалта повезано са анјоном ЈТ. Инкорпорација атома из катјона и анјона у угљеничну структуру представља

доказ да приликом карбонизације јонских течности активно учествује и катјон и анјон.

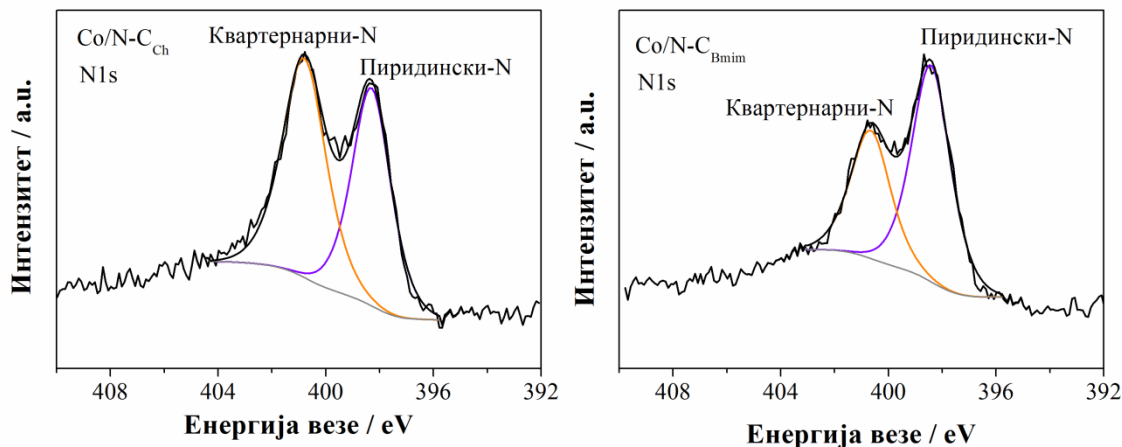


Слика 5.12. Co₂p_{3/2} спектри Co/N-C_{Ch} (лево) и Co/N-C_{Bmim} (десно) материјала.

На **слици 5.12** приказани су Co₂p_{3/2} спектри за Co/N-C_{Ch} и Co/N-C_{Bmim}. Оба Co₂p_{3/2} спектра показују присуство „сателит“ пика на 786 eV [134]. Други пик са максимумом на 781 eV код Co/N-C_{Ch} и 780,6 eV код Co/N-C_{Bmim} може се приписати кобалту у 2+ оксидационом стању односно присуству оксида CoO, обзиром да су енергије везе за CoO у опсегу 780,0-780,9 eV [134]. То је даље у сагласности са O1s спектром (**слика 5.9**) и приписивањем пика на 529,8 eV кисеоничним врстама везаним за метал. Код Co/N-C_{Ch}, то је уједно и једини пик у спектру, док је код Co/N-C_{Bmim} ова врста присутна у проценту од 84,6% у односу на укупан кобалтов садржај. У спектру Co/N-C_{Bmim} појављује се и трећи пик са максимумом на 778,7 eV (15,4%), овај пик се може приписати металном кобалту (Co⁰) [134].

N1s спектри Co/N-C_{Ch} и Co/N-C_{Bmim} приказани су на **слици 5.13**. У спектрима оба материјала јављају се два пика. Први пик са максимумом на 400,8 eV код Co/N-C_{Ch} и 400,7 eV код Co/N-C_{Bmim} приписује се присуству кватернарног-N [135]. Док се други пик са максимумом на 398,3 eV код Co/N-C_{Ch} и 398,4 eV код Co/N-C_{Bmim} приписује пиридинском-N [135]. Код Co/N-C_{Ch} кватернарни азот је претежно присутна функционална група (53% у односу на укупан садржај азота),

док је пиридински-N присутан у проценту од 47%. У случају Co/N-C_{Bmim} пиридински-N је доминантно присутан (62,3%) у односу на кватернарни-N (37,7%).



Слика 5.13. N1s спектри Co/N-C_{Ch} (лево) и Co/N-C_{Bmim} (десно) материјала.

Ови резултати јасно показују да се [bmim][MeSO₃] може користити у циљу контроле површинске хемије угљеничних материјала било као медијум за карбонизацију глукозе или као адитив у хидротермалној карбонизацији глукозе. Са друге стране, директна карбонизација јонских течности [bmim][MeSO₃], [holin]₂[CoCl₄] и [bmim]₂[CoCl₄] даје двоструко допирани порозне угљеничне материјале (азотом и сумпором или азотом и кобалтом) што указује на то да коришћене ЈТ задовољавају све захтеве за једноставну синтезу двоструко допираних угљеничних материјала.

5.4.4 Раманска спектроскопија

Раманска спектроскопија као једна од кључних техника за карактеризацију угљеничних материјала даје информације о различитим угљеничним наноструктурама и степену структурне неуређености [140]. Типичан Рамански спектар угљеничних материјала показује две траке: G и D траку [141]. G трака или графитна трака (позиционирана на таласним бројевима између 1580-1600 cm⁻¹) одговара вибрацијама у равни sp² графитних атома, док D трака (позиционирана

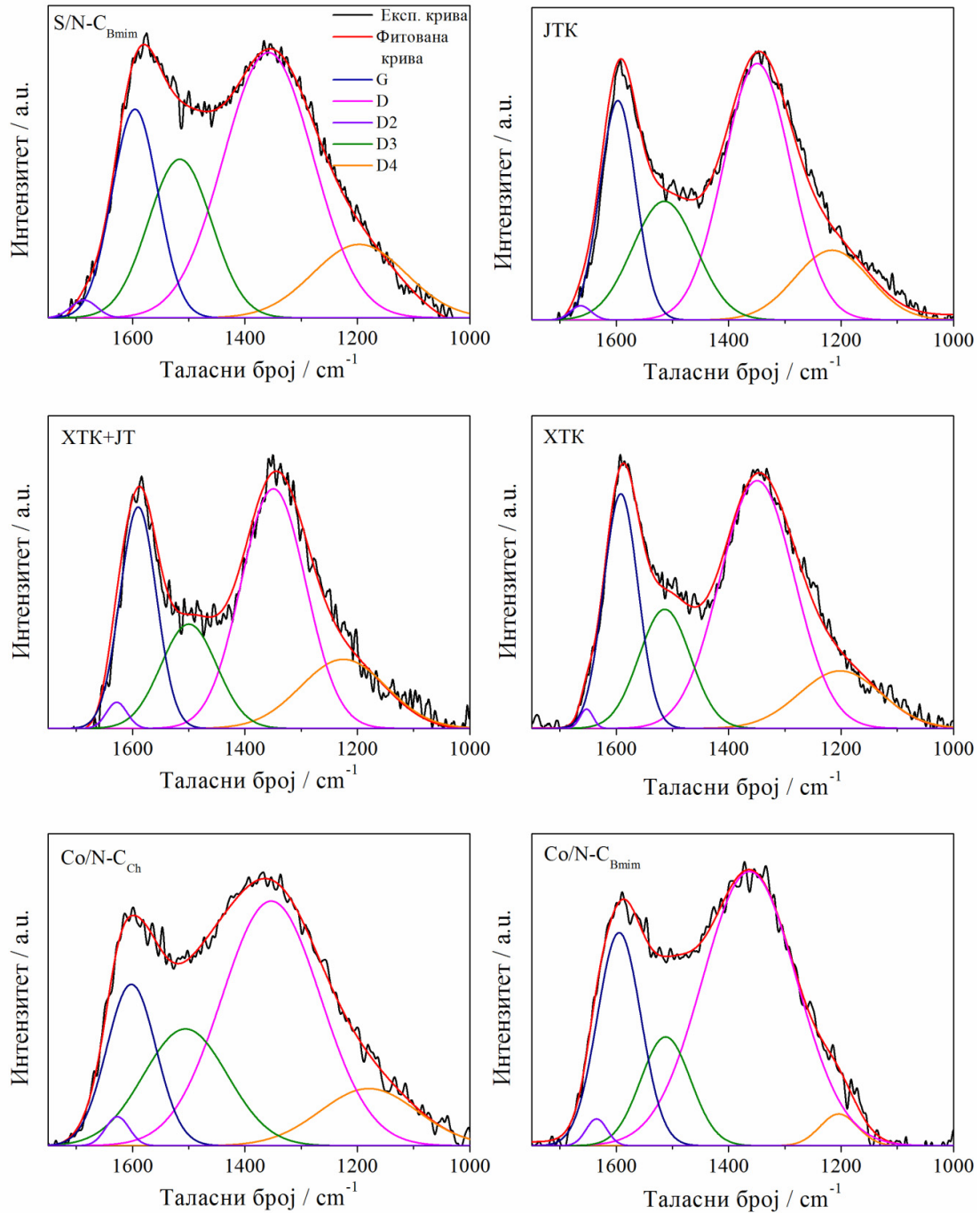
на око 1350 cm^{-1}) потиче од неуређене структуре и даје информације о дефектима [141]. Међутим, у спектралном региону између $1000\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ уочене су још три додатне траке повезане са D траком које морају да се деконволуирају и узму у разматрање у циљу добијања праве вредности I_D/I_G односа као параметара за процењивање степена неуређености у угљеничном материјалу [142–145]. Трака позиционирана на око 1620 cm^{-1} (D2 трака), која се може приметити као раме G траке, приписује се фононском моду индукованом неуређеношћу који потиче од кристалне неуређености [142]. Друге две траке, широка трака на $1500\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$ (D3) и знатно мања трака на $1150\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ (D4), су слабо истражене и њихово порекло није потпуно јасно [142]. Сматра се да D3 трака потиче од аморфне угљеничне фракције, обзиром да интензитет D3 траке опада са порастом кристалности. D4 трака се може приписати неуређеној графитној решетки која потиче од $sp^2\text{--}sp^3$ веза на ивицама угљеничне мреже [142–146].

Табела 5.6. Позиције D и G пикова и I_D/I_G однос израчунат из Раманских спектра.

| | Материјал | | | | | |
|----------------------|-----------|------|------|-----------------------|----------------------|------------------------|
| | ХТК+ЈТ | ХТК | ЈТК | S/N-C _{Bmim} | Co/N-C _{Ch} | Co/N-C _{Bmim} |
| D / cm^{-1} | 1349 | 1349 | 1349 | 1358 | 1353 | 1357 |
| G / cm^{-1} | 1589 | 1592 | 1597 | 1596 | 1602 | 1595 |
| I_D/I_G | 1,9 | 2,3 | 2,2 | 2,5 | 3 | 2,8 |

На **слици 5.14** приказани су деконволуирани Рамански спектри за све испитиване материјале, а резултати сумирани у **табели 5.6**. Добијени Рамански спектри синтетисаних материјала, поред две типичне G и D траке, показују присуство и додатне три траке: D2, D3 и D4. Нађено је да у синтетисаним угљеничним материјалима I_D/I_G однос има вредности између 1,9 и 3 и опада према следећем редоследу: $\text{Co/N-C}_{\text{Ch}} > \text{Co/N-C}_{\text{Bmim}} > \text{S/N-C}_{\text{Bmim}} > \text{ХТК} > \text{ЈТК} > \text{ХТК+ЈТ}$. Високе вредности I_D/I_G односа указују на то да је код синтетисаних угљеничних материјала присутна угљенична структура са великим бројем дефеката. Већи I_D/I_G однос, нађен за $\text{Co/N-C}_{\text{Ch}}$, $\text{Co/N-C}_{\text{Bmim}}$ и $\text{S/N-C}_{\text{Bmim}}$ материјале синтетисане применом директне карбонизације ЈТ и указује на присуство већег броја дефеката које су последица двоструког допирања поменутих материјала хетероатомима: у случају $\text{S/N-C}_{\text{Bmim}}$ допирања сумпором и азотом; док у случају $\text{Co/N-C}_{\text{Ch}}$ и Co/N-

S_{Bmim} допирања азотом и кобалтом [147]. Наиме, показано је да увођење хетероатома у угљеничну структуру доводи до развоја дефектних места и пораста вредности I_D/I_G односа [100,148–150].



Слика 5.14. Деконволуирани Рамански спектри $S/N-C_{\text{Bmim}}$, JTK, XTK+JT, XTK, $Co/N-C_{\text{Ch}}$ и $Co/N-C_{\text{Bmim}}$ материјала.

5.5 Примена синтетисаних материјала за реакцију редукције кисеоника у горивним ћелијама

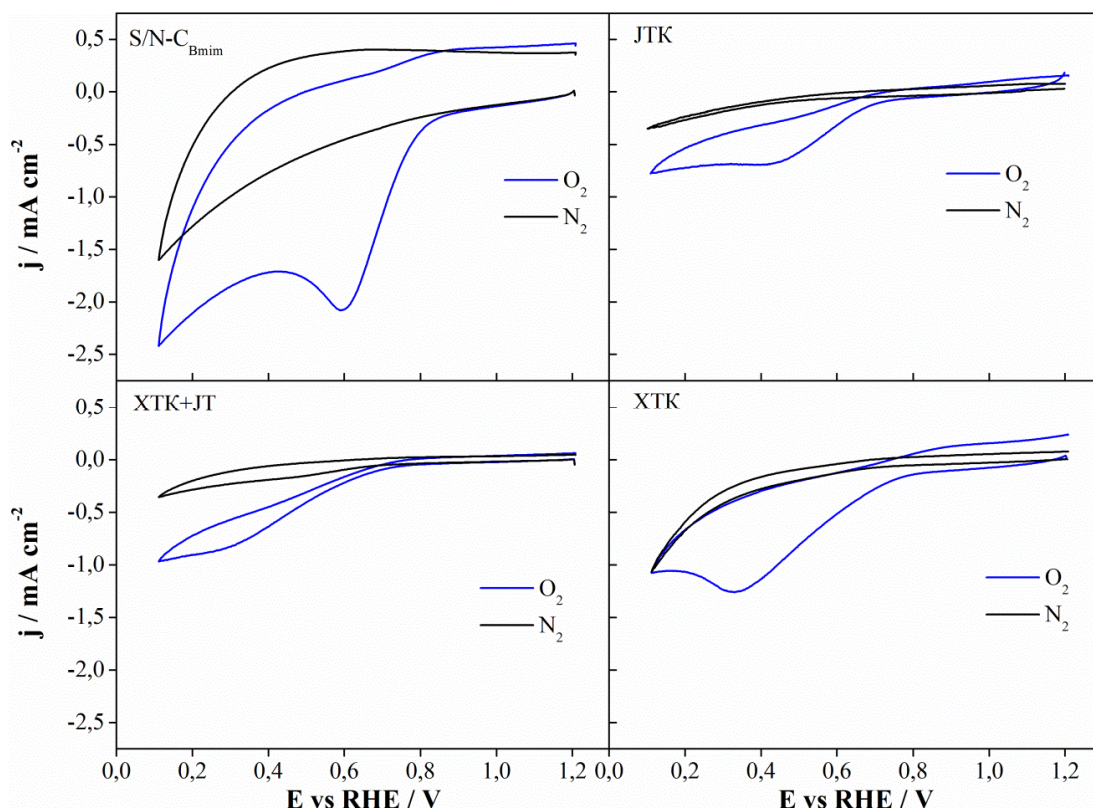
У циљу евалуације електрокаталитичке активности за реакцију редукције кисеоника (РРК) и потенцијалне примене у горивним ћелијама као катодних материјала испитано је свих шест синтетисаних угљеничних материјала. У овом делу електрокаталитичка активност испитана је цикличном волтаметријом, линеарном волтаметријом са методом ротирајућег диска и хроноамперметријом. Одређени су кинетички параметри редукције кисеоника, представљена Тафелова анализа и испитана је стабилност у условима типичним за директне метанол, етанол и борхидридне горивне ћелије.

5.5.1 Испитивање електрокаталитичке активности методом цикличне волтаметрије

Циклична волтаметрија представља први корак у испитивању електрокаталитичке активности материјала. За испитивање РРК циклична волтаметрија је рађена у 0,1 М КОН електролиту који је претходно засићен са азотом или кисеоником, брзином поларизације од 100 mV s^{-1} .

На слици 5.15 приказани су цикловолтамограми за синтетисане угљеничне материјале S/N-C_{Bmim}, ЈТК, ХТК+ЈТ и ХТК. Са слике се види да контролни циклични волтамограми за све материјале снимљени у електролиту засићеном са азотом не показују оксидо-редукционе пикове. Код електролита засићеног кисеоником, катодни пик у цикловолтамограму јавља се код свих материјала. Јасно изражен катодни пик код S/N-C_{Bmim} и ХТК, док се слабије изражен катодни пик појављује код ЈТК и ХТК+ЈТ. Појава катодног пика код засићеног електролита са кисеоником сугерише да су поменута четири испитивана материјала електроактивни за РРК. Катодни пикови јављају се на потенцијалима 0,33 V; 0,30 V; 0,44 V и 0,6 V за ХТК, ХТК+ЈТ, ЈТК и S/N-C_{Bmim}, редом. Треба нагласити да потенцијал пика S/N-C_{Bmim}, који је померен ка позитивним вредностима, указује на знатно већу електрокаталитичку активност за

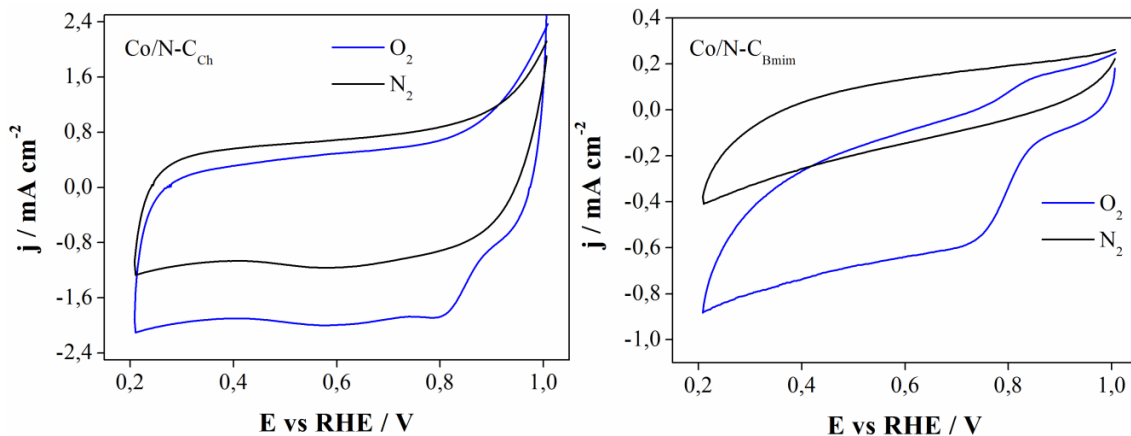
РРК материјала добијеног директном карбонизацијом ЈТ у поређењу са три синтетисана материјала применом глукозе као прекурсора.



Слика 5.15. Цикловолтамограми за S/N-C_{Bmim}, JTK, XTK+JT и XTK снимљени у 0,1 М КОН електролиту, засићен са азотом или кисеоником.

Слични резултати са катодним пиком на око 0,6 V за РРК добијени су за графен допирани сумпором и нанокмозит Mn₃O₄/угљеничне нанотубе [151,152]. Док је потенцијал пика редукције кисеоника S/N-C_{Bmim} померен ка позитивнијим вредностима у односу на потенцијал добијен за графитни угљен-нитрид (0,48 V) и нанокмозит паладијум-графитни угљен-нитрид (0,54 V) [153].

Очекивано је да угљенични материјали допирани металом показују знатно бољу електрокаталитичку активност за РРК у поређењу са електрокатализаторима допираним азотом, сумпором, бором, итд. Стога су додатно тестирана још два материјала, Co/N-C_{Ch} и Co/N-C_{Bmim}, двоструко допирани кобалтом и азотом.



Слика 5.15. Цикловолтамограми за $\text{Co/N-C}_{\text{Ch}}$ и $\text{Co/N-C}_{\text{Bmim}}$ снимљени у 0,1 М КОН електролиту, засићен са азотом или кисеоником.

Са **слике 5.15** се види да је потенцијал редукције кисеоника за $\text{Co/N-C}_{\text{Bmim}}$ 0,72 V, а за $\text{Co/N-C}_{\text{Ch}}$ има још позитивнију вредност и износи 0,8 V. Може се закључити да је потенцијал редукције кисеоника, за оба материјала, померен у позитивну страну у поређењу са $\text{S/N-C}_{\text{Bmim}}$. Овај резултат сугерише изузетну електрокаталитичку активност за редукцију кисеоника материјала синтетисаног директном карбонизацијом $[\text{holin}]_2[\text{CoCl}_4]$. $\text{Co/N-C}_{\text{Ch}}$ катализатор показао је позитивнији потенцијал редукције кисеоника у поређењу са другим угљеничним материјалима допираних кобалтом: хибридном композитом Co -наночестица са N -допираним угљеником (0,73 V), Co/N -допираним угљеничним нанотубама (0,78 V) и Co/CoO наночестицама на графену (0,76 V) [154–156]. Такође овај електрокатализатор има и позитивније потенцијале у односу на материјале допирание другим металима као што су Fe/N -допиран угљеник синтетисан из гвожђе трипиридил триазин комплекса (0,7 V), Fe/N -допирана мезопорозна угљенична нановлакна (0,76 V) [157,158]. $\text{Co/N-C}_{\text{Ch}}$ електрокатализатор има сличну, али нешто нижу вредност потенцијала катодног пика у поређењу са FeNi-N -угљеничним катализатором (0,82 V), хибридном материјалом $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{N}$ -допиран графен (~0,85 V) и Cu/N -угљеничним материјалом (~0,85 V) [159–161].

5.5.2 Линеарна волтаметрија са ротирајућом диск електродом

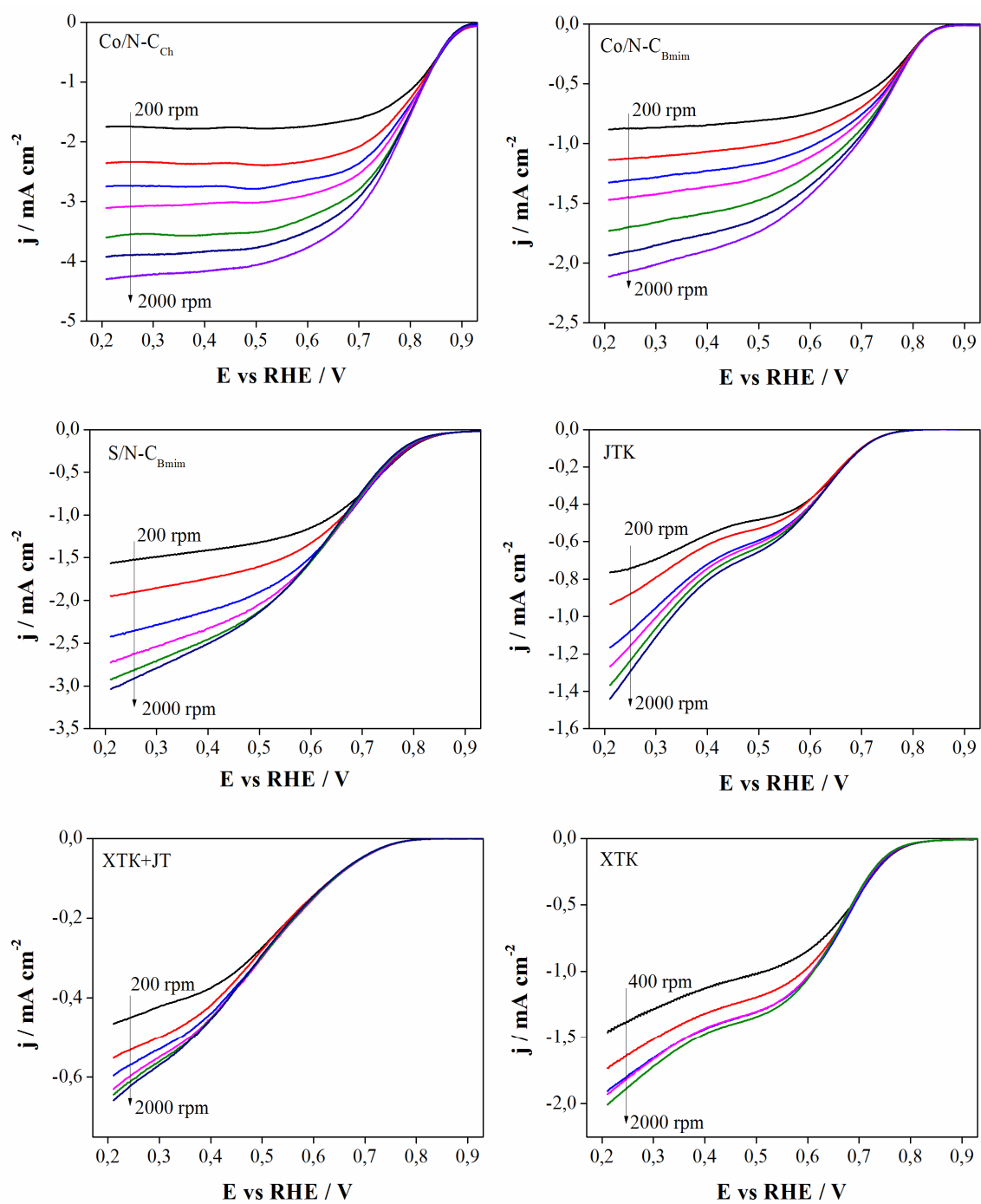
Линеарна волтаметрија са ротирајућом диск електродом је примењена за детаљније испитивање РПК на синтетисаним електрокатализаторима. Применом ове методе могуће је одредити неколико кинетичких параметара који су од изузетног значаја приликом испитивања РПК на новосинтетисаним материјалима као што су број размењених електрона по молекулу O_2 , кинетичка густина струје и гранична дифузиона струја.

Метода ротирајућег диска изведена је при различитим брзинама ротације од 200 до 2000 rpm. За тумачење ових података и израчунавање броја размењених електрона (n) по молекулу O_2 , као и густина струја коришћена је Кутеки-Левичева (*Koutecky-Levich*) једначина (једначина 5.3):

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{0,62 \cdot n \cdot F \cdot D_o^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot C_o \cdot \omega^{1/2}} \quad (5.3)$$

где j , j_k и j_d представљају измерену, кинетичку и граничну дифузиону струју, редом; F је Фарадејева константа (96485 C mol^{-1}), D_o је дифузиони коефицијент кисеоника ($1,9 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), ν је кинематичка вискозност електролита ($0,01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), C_o је растворљивост кисеоника ($1,21 \cdot 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$) и ω је брзина ротације електроде [162]. Број размењених електрона се израчунава из нагиба Кутеки-Левичеве праве, тј. зависности $j^{-1} = f(\omega^{-1/2})$ која се добија из података линеарне волтаметрије при различитим брзинама ротације.

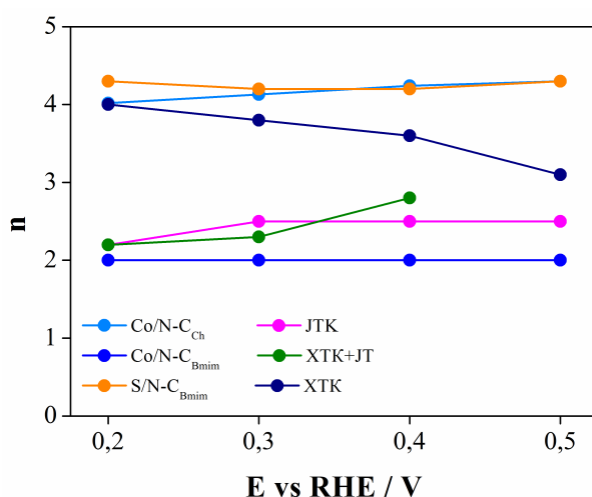
На слици 5.16 приказани су резултати линеарне волтаметрије са ротирајућом диск електродом за све синтетисане материјале: Co/N-C_{Ch}, Co/-N_{Bmim}, S/N-C_{Bmim}, ЈТК, ХТК+ЈТ и ХТК. Одговарајуће Кутеки-Левичеве праве за све материјале су представљене у Прилогу В.



Слика 5.16. Линеарна волтаметрија са ротирајућом диск електродом за $\text{Co/N-C}_{\text{Ch}}$, $\text{Co/N-C}_{\text{Bmim}}$, $\text{S/N-C}_{\text{Bmim}}$, JTK , XTK+JT и XTK .

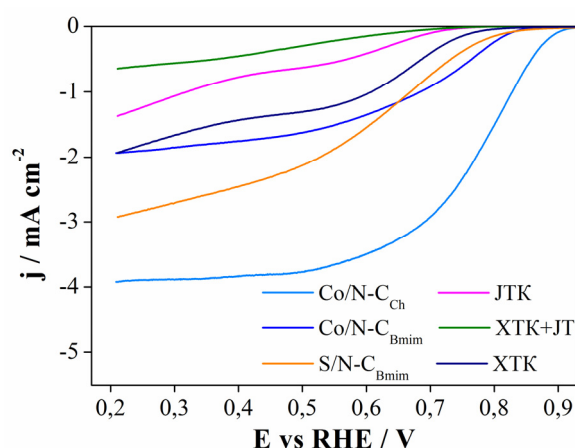
Резултати су показали да се РРК у случају $\text{Co/N-C}_{\text{Ch}}$ и $\text{S/N-C}_{\text{Bmim}}$ одиграва преко директне $4e^-$ редукције кисеоника према једначини 1.4 у базној средини. Наиме, оба материјала дала су сличне n вредности у целом опсегу испитиваног потенцијала од 0,2 V до 0,5 V (слика 5.17). У оба случаја број размењених електрона има нешто већу вредност од 4. Овакав резултат није неуобичајен и забележен је у литератури и може се приписати нехомогеној и неравној површини каталитичког слоја на електроди [163–165]. Сличан резултат добијен је и код других угљеничних материјала допираних прелазним металима и азотом, али и на би-металним платинским катализаторима (PtCoPtPt) [164–166].

Насупрот $\text{Co/N-C}_{\text{Ch}}$ и $\text{S/N-C}_{\text{Bmim}}$, вредности n мењају се са променом потенцијала за три материјала: расту од 3 до 4 за ХТК; опадају од 2,8 до 2,2 за ХТК+ЈТ и од 2,5 до 2,2 за ЈТК са померањем потенцијала ка нижим вредностима (Слика 5.17). Број размењених електрона током РРК на ХТК+ЈТ и ЈТК указује да је доминанта серијска $2e^-$ редукција према једначинама 1.5 и 1.6. Број размењених електрона добијен за ХТК између 3 и 4 може се приписати присуству серијске $2e^-$, али и директне $4e^-$ редукције, односно мешаној кинетици [166,167]. У случају $\text{Co/N-C}_{\text{Bmim}}$ број размењених електрона износи 2 у целом испитиваном опсегу потенцијала, што указује да је овај материјал погодан за синтезу водоник пероксида.



Слика 5.17. Број електрона размењених (n) током РРК у зависности од потенцијала.

За даље поређење каталитичких особина испитиваних материјала, кинетичка густина струје (j_k) израчуната је из одсечка Кутеки-Левичевих прави (Прилог В) на потенцијалу од 0,2 V. Двоструко допирани материјал кобалтом и азотом синтетисан применом ЈТ са катјоном на бази холинијума Co/N-C_{Ch} показао је највећу вредност кинетичке густине струје од 12,9 mA cm⁻². Дупло ниже вредности j_k добијене су за друга два материјала синтетисана директном карбонизацијом ЈТ: 5,5 mA cm⁻² за S/N-C_{Bmim} и 5,4 mA cm⁻² за Co/N-C_{Bmim}. Најниже вредности j_k 2,9; 2,4 и 0,9 mA cm⁻² добијене су за ХТК, ЈТК и ХТК+ЈТ, редом. Вредности кинетичких густина струје S/N-C_{Bmim} и Co/N-C_{Bmim} веће су него за графен допиран азотом синтетисан на 600 °C (2,5 mA cm⁻²), азотом и сумпором 3D допиран графен (3,9 mA cm⁻²), а упоредиве са вредношћу за S-допиран графен синтетисан на 900 °C (5,3 mA cm⁻²) [168,169]. Поред тога, j_k вредности S/N-C_{Bmim} и Co/N-C_{Bmim} су скоро два пута веће него вредности за недопирани угљеничне наноцеви и графен (2,65 и 2,63 mA cm⁻²) [170]. Треба истаћи да вредност j_k за Co/N-C_{Ch} (12,9 mA cm⁻²) знатно премашује вредности кинетичких густина струје добијене за угљеничне материјале допирани азотом и/или сумпором. Co/N-C_{Ch} електрокатализатор показао је сличну j_k вредност као Co/N-допиран угљеник синтетисан карбонизацијом полианилина применом Со-модификованог монтморилонита као темплејта (~13,8 mA cm⁻²) [171]. Тако да се може закључити да Co/N-C_{Ch} показује изузетно велику електрокаталитичку активност за РРК.



Слика 5.18. Линеарна волтаметрија при брзини ротације од 1600 rpm за све испитиване материјале.

Поред броја размењених електрона и кинетичке густине струје, за поређење каталитичких особина електроодних материјала користи се и гранична дифузиона струја (j_d). Вредност j_d за све материјале расте како брзина ротирања електроде расте (**слика 5.16**), обзиром да се дифузионо растојање O_2 засићеног електролита смањује на великим брзинама ротације [172]. Такође, са исте слике се види да је само $Co/N-C_{Ch}$ електрокатализатор показао јасно дефинисан плато граничне дифузионе струје на свим брзинама ротирања електроде. Поларизационе криве осталих синтетисаних материјала испитиваних у овом раду не показују добро дефинисан плато граничне дифузионе струје на свим брзинама ротације, што је у сагласности са литературним подацима за угљеничне електрокатализаторе допирани хетероатомима [173–175]. Са порастом брзине ротације, плато постаје све мање изражен и указује да комплетна дифузиона контрола није успостављена и овакво понашање може се приписати неуниформној расподели активних места на електрокатализатору [173,176,177].

Гранична дифузиона струја одређена је са линеарног волтамограма снимљеног при брзини ротације од 1600 rpm (**слика 5.18**). Највећу j_d вредност имају материјали $Co/N-C_{Ch}$ ($3,9 \text{ mA cm}^{-2}$) и $S/N-C_{Bmim}$ ($2,9 \text{ mA cm}^{-2}$). Вредност граничне дифузионе струје $Co/N-C_{Ch}$ електрокатализатора мања је у односу на вредност за Pt/C катализатор ($5,2 \text{ mA cm}^{-2}$), азотом и сумпором допиран 3D редуковани графен оксид ($5,23 \text{ mA cm}^{-2}$), сумпором допиран графен (5 mA cm^{-2}), азотом допирани угљеничне нанолитове ($5,45 \text{ mA cm}^{-2}$) [172,178–180]. Такође, $Co/N-C_{Ch}$ има незнатно мању j_d вредност у поређењу са другим угљеничним материјалима допираним кобалтом и азотом као што су: Co_3O_4/N -графен (5 mA cm^{-2}), Co/N -допиран угљеник ($5,26 \text{ mA cm}^{-2}$), Co/N -допирани угљеничне нанотубе ($5,1 \text{ mA cm}^{-2}$) [154,155,160].

Интересантно је да $S/N-C_{Bmim}$ и $Co/N-C_{Ch}$ имају мању j_d вредност у поређењу са поменутиим угљеничним материјалима допираним азотом и/или сумпором и кобалтом и азотом. Познато је да густине струје зависе од специфичне површине материјала, али и од избора везивног средства. Показано је да висока концентрација Нафиона има негативни утицај на густине струје [181]. Такође, разлика у j_d вредности у поређењу са поменутиим материјалима може бити

објашњена и разликом у специфичној површини. S/N-C_{Bmim} и Co/N-C_{Ch} имају мању специфичну површину и самим тим мање активних места за електронски транспорт и дифузију, супротно наведеним материјалима, што резултује у малој j_d вредности [179,182]. Иако Co/N-C_{Ch} има мању специфичну површину у поређењу са S/N-C_{Bmim}, показао је већу j_d вредност. То се може приписати већој електрокаталитичкој активности метала - кобалта.

Поред тога, неопходно је и поменути да су j_d вредности и за S/N-C_{Bmim} и за Co/N-C_{Ch} знатно веће у поређењу са екслолираним графеном (око 1,55 mA cm⁻²), графитним угљен-нитридом (око 0,9 mA cm⁻²), чак и у поређењу са угљеничним материјалима допираним племенитим металима као што је нанокмозит паладијум-графитни угљен-нитрид (1,6 mA cm⁻²) [153,183]. Сличне j_d вредности (између 3,3 и 4,5 mA cm⁻²) показали су материјали допирани азотом и кобалтом, али синтетисани применом различитих темплејта и знатно компликованијом процедуром у односу на директну карбонизацију ЈТ [184]. Угљеник допиран азотом и кобалтом синтетисан карбонизацијом полианилина применом Со-модификованог монтморилонита као темплејта такође је показао сличну j_d од око 4,5 mA cm⁻² [171].

Активност електрокатализатора може бити процењена и на основу потенцијала почетка редукције кисеоника (E_{onset}). Међутим, иако се E_{onset} сматра врло једноставним параметром за процену активности не постоји опште прихваћена дефиница о поступку његовог одређивања [185]. За E_{onset} се узима потенцијал на којем мерена струја визелно одступа од позадинске струје или потенцијал на којем је достигнута одређена мала вредност струје која је различита од нуле [185]. Поред тога, према новијој препоруци E_{onset} за РРК се дефинише као електродни потенцијал на густини струје од -3 $\mu\text{A cm}^{-2}$ [186,187]. Са **слика 5.16** и **5.18** може се закључити да E_{onset} има најпозитивнију вредност за Co/N-C_{Ch} катализатор и износи 0,91 V према RHE; што представља још једну потврду о супериорности овог катализатора за редукцију кисеоника.

Добијена вредност E_{onset} за Co/N-C_{Ch} слична је са другим угљеничним катализаторима као што су S,N-допиран мезопорозни графен (0,9 V) и Co/N-допиране хиралне угљеничне нанотубе (0,9 V) и упоредива је са вредношћу која је

добијена за комерцијални Pt/C катализатор (0,93 V) [155,188]. E_{onset} за Co/N-C_{Ch}, добијен у овом раду позитивнији је у поређењу са другим угљеничним материјалима допираним кобалтом и азотом: Co/N-допиран угљеник синтетисан солвотермалним поступком (0,83 V) и Co/N-допиране угљеничне нанотубе (~0,87 V) [154,189]. E_{onset} вредност за Co/N-C_{Ch} представља још једну потврду о великој електрокаталитичкој активности за РРК овог катализатора.

Литературни подаци показују да и други угљенични материјали синтетисани карбонизацијом ЈТ имају слично понашање у погледу потенцијала почетка редукције кисеоника и механизма редукције. На пример, E_{onset} од око 0,9 V и директна 4e⁻ редукција добијена је за угљенике синтетисане директном карбонизацијом 1-бутил-1-метил-пиролидинијум бис((трифлуорометил)-сулфонил)имида заједно са еутектичком соли која има улогу темплејта и 1-етил-3-метилимидазолијум дицијанамида са темплејтом на бази силицијума [190,191]. У овом докторату, процедура синтезе угљеничног материјала је знатно једноставнија у поређењу са две поменуте процедуре базиране на примени различитих темплејта. Предложена процедура омогућава синтезу Co/N-C_{Ch} материјала у једном кораку, без темплејта и додатних супстанци, стога представља погодну процедуру за индустријску производњу електрокатализатора.

5.5.3 Тафелова анализа

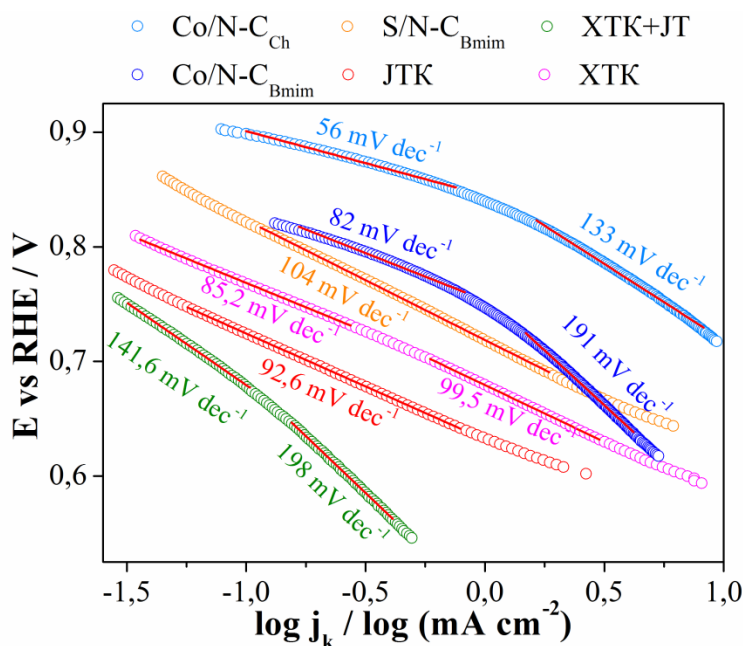
Додатни начин поређења активности електрокатализатора је Тафелова анализа, односно одређивање Тафелових нагиба. Тафелов нагиб је семи-емпиријски параметар и успоставља семи-квантитативну везу између својстава катализатора и њихових активности [192]. Велики Тафелови нагиби доводе до брзог пораста наднапона са густином струје; стога, да би се добиле велике струје на малом наднапону електрохемијска реакција мора да има мале Тафелове нагибе [193].

Како би се упоредиле активности и на овај начин одређени су Тафелови нагиби за све материјале и представљени на **слици 5.19**. Приказани Тафелови

нагиби добијени из линеарних волтамограма при брзини ротације од 1600 rpm, кориговани су на трансфер масе. Наиме, измерене густине струје кориговане су на трансфер масе помоћу једначине 5.4:

$$j_k = \frac{j \cdot j_d}{(j_d - j)} \quad (5.4)$$

где је $j_d/(j_d - j)$ корекциони фактор за трансфер масе.



Слика 5.19. Тафелови нагиби за све испитиване материјале добијени са линеарне волтаметрије на 1600 rpm.

Са **слике 5.19** се види да су два Тафелова региона/нагиба (зависно од потенцијала) нађена за: Co/N-C_{Ch} (56 и 133 mV dec⁻¹), Co/N-C_{Bmim} (82 и 191 mV dec⁻¹), XTK (85,2 и 99,5 mV dec⁻¹) и XTK+JT (141,6 и 198 mV dec⁻¹). Насупрот томе, један Тафелов регион/нагиб показали су материјали S/N-C_{Bmim} (104 mV dec⁻¹) и JTK (92,6 mV dec⁻¹). Тафелови нагиби, са вредностима које су веће од S/N-C_{Bmim} и JTK добијени су за Pt₃Ni (125 mV dec⁻¹) и Pt₃Co (118 mV dec⁻¹) (у 0,5 M H₂SO₄ електролиту), мезопорозне графенске мреже (124 mV dec⁻¹) и N-допиране мезопорозне графенске мреже (115 mV dec⁻¹) [194,195].

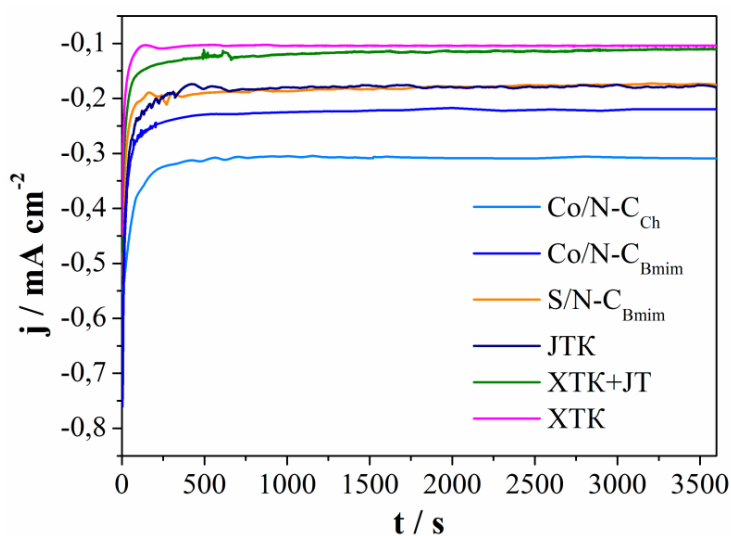
Са друге стране, потребно је поменути да Тафелови нагиби за катализаторе на бази Pt имају вредности око 60 и 120 mV dec⁻¹, при чему најмање Тафелове нагибе и најприближније вредности Pt катализатору има Co/N-C₆H₆. Најмањи Тафелов нагиб од 56 mV dec⁻¹ на малим наднапонима добијен за РРК на Co/N-C₆H₆ потврђује још једном изузетну електрокаталитичку активност овог материјала за РРК. И други угљенични материјали допирани металима показали су мале Тафелове нагибе на малим наднапонима, као на пример хибрид гвожђе нитрид/N-допирани графен са нагибом од 52 mV dec⁻¹ [196].

Варијације у покривености адсорбованим кисеоничним врстама могу се описати Тафеловим нагибом. Веће вредности добијених Тафелових нагиба у опсегу од 82 до 198 mV dec⁻¹, за остале испитиване материјале, могу се објаснити недовољном покривеношћу површине електроде адсорбованим интермедијерима [197].

5.5.4 Хроноамперметрија - стабилност електрокатализатора

Поред кинетичких параметара електрокатализатора за РРК одређених из линеарне волтаметрије, стабилност електрокатализатора је још један кључни параметар у потврђивању њихове активности и могућности примене у реалним системима [198]. Стабилност свих шест катализатора испитана је хроноамперметријом на константном потенцијалу у времену од 3600 s, без ротације и представљена је на **слици 5.20**.

Након 500 s, сви материјали постижу стабилност и густина струје се даље не мења са временом (**слика 5.20**). Насупрот томе, познато је да Pt/C електрода показује постепени губитак струје са временом. Овај резултат показује да сви испитивани материјали имају бољу стабилност у односу на Pt/C электроду за РРК у алкалном медијуму.

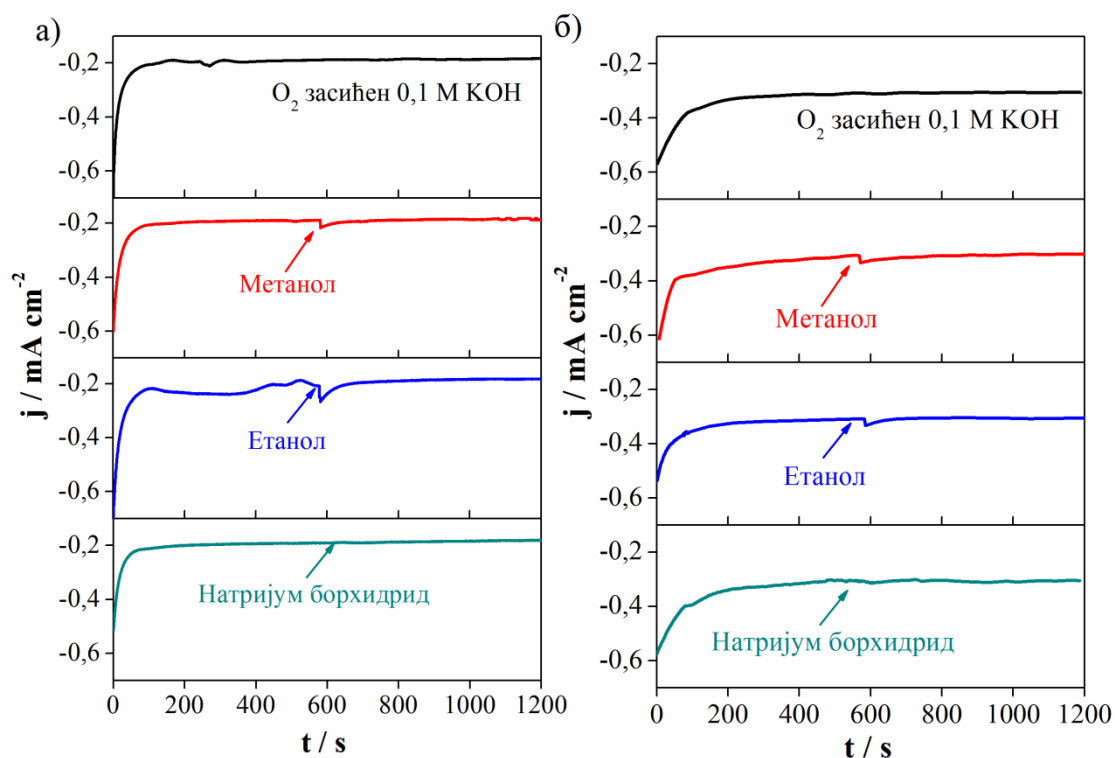


Слика 5.20. Хроноамперметријски одговор за $\text{Co/N-C}_{\text{Ch}}$, $\text{Co/N-C}_{\text{Bmim}}$, $\text{S/N-C}_{\text{Bmim}}$, JTK, XTK+JT и XTK у O_2 -засићеном 0,1 М КОН електролиту на потенцијалу од 0,5 V током 3600 s, без ротације.

Због велике електрокаталитичке активности $\text{S/N-C}_{\text{Bmim}}$ и $\text{Co/N-C}_{\text{Ch}}$, директне $4e^-$ редукције и потенцијалне примене у горивним ћелијама, даље је тестирана селективност ових катализатора за редукцију кисеоника. Генерални проблем у горивним ћелијама са протонским проводним мембранама је прелазак (односно дифузија) горива из анодног дела, кроз мембрану, у катодни део. На тај начин, гориво које прође кроз мембрану која би требало да је пропусна само за протоне и дође до катоде доводи до негативних утицаја на целокупне перформансе горивне ћелије [199]. Овај проблем је посебно изражен у директним метанол горивним ћелијама због велике дифузије метанола кроз типичне перфлуоросулфонске мембране. Један од начина да се спречи овај ефекат дифузије је развој катодних електрокатализатора који су високоселективни само за редукцију кисеоника. Стога, оба катализатора тестирана су у условима типичним за директне метанол, директне етанол и директне борхидридне горивне ћелије. Наиме, метанол, етанол и натријум борхидрид додати су у 0,1 М КОН симулирајући њихов прелазак (дифузију) из анодног у катодни део.

Као што се може видети са **слике 5.21**, оригинална катодна струја оба катализатора остаје скоро непромењена након додатка метанола, етанола и

натријум борхидрида у раствор електролита. Насупрот томе, у случају Pt/C катализатора долази до нагле промене густине струје након додатка метанола; што се манифестује са даљом променом густине струје са временом у односу на оригиналну густину струје [200].



Слика 5.21. Хроноамперметријски одговор за а) S/N-C_{Bmim} и б) Co/N-C_{Ch} у 0,1 М КОН који је засићен кисеоником приликом додатка 3 М метанола, 3 М етанола и 5 mg натријум борхидрида на око 600s.

Ови резултати указују на високу селективност S/N-C_{Bmim} и Co/N-C_{Ch} катализатора за редукцију кисеоника и њихову потенцијалну примену као катодних материјала у директним метанол, етанол и борхидридним горивним ћелијама. Узимајући у обзир приносе материјала и цене јонских течности, процењена цена S/N-C_{Bmim} катализатора, синтетисаног директном карбонизацијом [bmim][MeSO₃], за 1 m² катоде износи око 100\$. Са друге стране, узимајући у обзир цену реактанта за синтезу [holin]₂[CoCl₄] и принос финалног материјала, цена Co/N-C_{Ch} катализатора износи свега 10\$. Обе цене су драстично ниже у односу на цену Pt/C катализатора (око 2700\$ за 1 m² катоде).

5.5.5 Веза између функционалних група материјала и РРК

Из резултата приказаних у претходним деловима следи да материјали допирани хетератомима, $\text{Co/N-C}_{\text{Ch}}$ и $\text{S/N-C}_{\text{Bmim}}$, показују знатно побољшање кинетике редукције кисеоника у поређењу са недопираним угљеницима ЈТК, ХТК+ЈТ и ХТК. Повећање електрокаталитичке активности може се приписати присутним хетероатомима и њиховим функционалним групама на испитиваним материјалима.

У случају $\text{S/N-C}_{\text{Bmim}}$ двоструко допирање азотом и сумпором доводи до побољшања каталитичке активности. Угљеник, сумпор и азот су атоми који имају различиту електронегативност: 2,55, 2,58 и 3,04, редом [151]. Већа електронегативност азота у поређењу са угљеником индукује позитивну густину наелектрисања на суседном угљениковом атому што је повољно за РРК [151,201]. Електронегативност сумпора и угљеника је слична и стога је трансфер наелектрисања између њих занемарљив [188]. Двоструко допирање угљеничног материјала са сумпоровим и азотовим атомима доводи до пораста спинске густине индукујући боље каталитичке перформансе за РРК [188]. Атом сумпора има већи атомски радијус (100 pm) у поређењу са атомом азота и угљеника (65 и 70 pm) тако да атоми сумпора уводе веће дефекте у угљеничну структуру у поређењу са N-допираним угљеницима и стога олакшавају хемисорпцију кисеоника [42]. Са друге стране атомски радијус кобалта већи је него сумпора и износи 135 pm, те се стога јављају већи дефекти, и у складу са претходним објашњењем, боља електрокаталитичка активност за РРК.

Такође треба обратити пажњу на функционалне групе присутне на материјалима. Обзиром да су материјали $\text{Co/N-C}_{\text{Ch}}$, $\text{Co/N-C}_{\text{Bmim}}$ и $\text{S/N-C}_{\text{Bmim}}$ допирани азотом акценат ће бити на азотовим функционалним групама. Најзаступљеније азотне функционалне групе у поменута три материјала су кватернарни-N и пиридински-N, стога оне могу бити одговорне за електрокаталитичку активност. Међутим, једна група аутора тврди да пиридински-N има тенденцију да буде најактивнија азотова функционална група за РРК; обзиром да се формирање ове функционалне групе запажа на ивицама графенске равни и присутан слободни електронски пар игра улогу активног места

за редукцију кисеоника [202,203]. Са друге стране, Луо са сарадницима [204] потврдио је серијску $2e^-$ редукцију на угљеничном материјалу који садржи само пиридински-N. Овај резултат сугерише да пиридински-N не може бити једини одговоран за побољшану кинетику редукције кисеоника. У случају Co/N-C_{Ch} и S/N-C_{Bmim} количина кватернарног-N је већа у поређењу са пиридинским-N и може се закључити да кватернарни-N игра доминантну улогу у побољшању активности за редукцију кисеоника, што је у сагласности са резултатима из литературе [205,206]. Материјал Co/N-C_{Bmim} са већим садржајем пиридинског-N показао је серијску $2e^-$ редукцију, што је даље у сагласности са истраживањем Луо и сарадника [204].

У случају S/N-C_{Bmim} у разматрање је потребно узети у обзир и сумпорне функционалне групе. Електрокаталитичка активност за редукцију кисеоника може бити побољшана тиофенским функционалним групама, које су присутне у највећем проценту у односу на укупан сумпоров садржај [43,45,207]. Поред азота, допринос каталитичкој активности код Co/N-C_{Ch} има и кобалт. Познато је да метал-кисеоничне групе имају ограничен допринос каталитичкој активности за РРК у киселој средини, иако метал-кисеоничне групе присутне на материјалу имају значајну позитивну активност за РРК у базној средини [184]. Из тог разлога може се сматрати да СоО има битну улогу у каталитичкој активности Co/N-C_{Ch}.

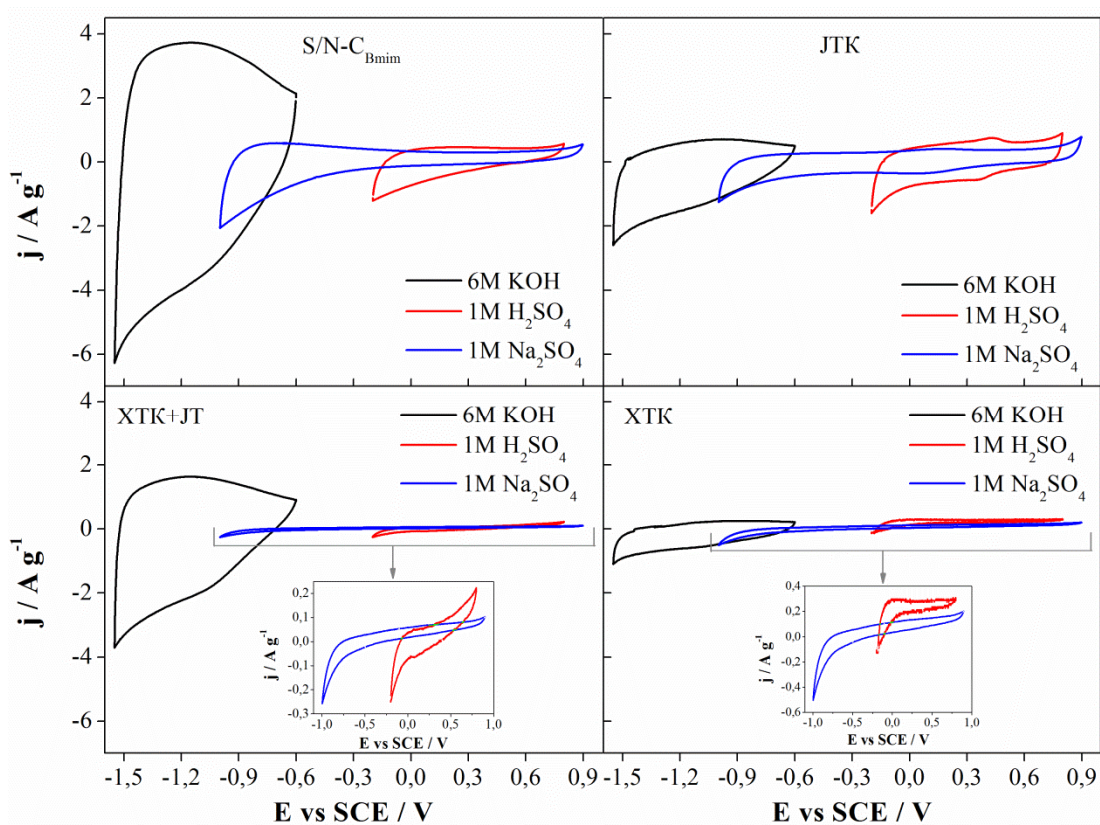
Остали материјали, ЈТК, ХТК+ЈТ и ХТК, такође су показали активност за РРК, али знатно нижу него претходно поменути. Обзиром да су ова три материјала недопирана, њихова активност може да потиче од присутног кисеоника на материјалима [208]. Поред кисеоника, велика специфична површина ХТК такође може имати доприноса у активности овог материјала за РРК [209].

5.6 Примена синтетисаних материјала за складиштење енергије у електрохемијским суперкондензаторима

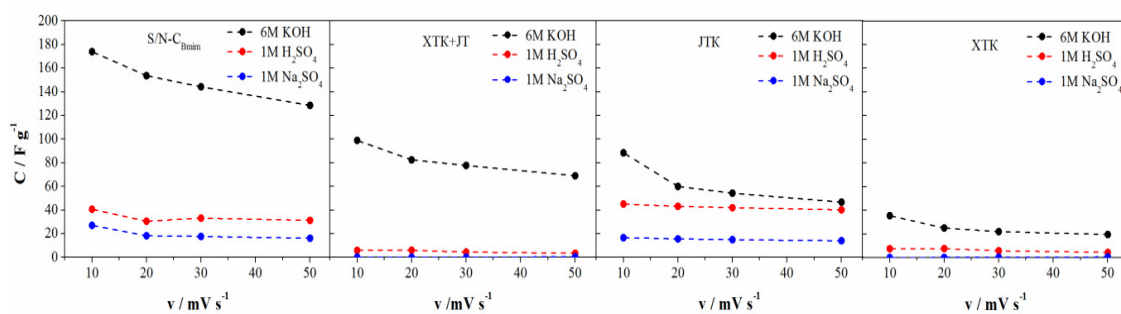
У циљу испитивања складиштења наелектрисања испитана су четири синтетисана угљенична материјала (S/N-C_{Bmim}, ЈТК, ХТК+ЈТ и ХТК), са различитим садржајем, али истом врстом кисеоничних функционалних група и микропорозном текстуром која је детаљно карактерисана CO₂ сорпцијом. Испитивања капацитивних особина су урађена цикличном волтаметријом, електрохемијском импедансном спектроскопијом и галваностатским пуњењем и пражњењем. Дат је детаљан увид у капацитивно понашање испитиваних материјала и применом Трасатијеве анализе раздвојени су и упоређени доприноси псеудокапацитета и капацитета двојног електричног слоја.

5.6.1 Испитивање методом цикличне волтаметрије

Складиштење наелектрисања угљеничних материјала испитано је у 6 М КОН, 1 М H₂SO₄ и 1 М Na₂SO₄ електролиту, претходно засићеном са азотом, методом цикличне волтаметрије у одговарајућем опсегу потенцијала (слика 5.22). Поређењем цикловолтамограма, при брзини поларизације од 20 mV s⁻¹, може се закључити да складиштење наелектрисања зависи од рН воденог раствора електролита. Складиштење наелектрисања је највише изражено у базном електролиту, док је знатно слабије у неутралном и киселом раствору. Ова разлика је посебно изражена за ХТК+ЈТ и ХТК који су показали комплетну неактивност у неутралном и киселом електролиту. Према томе може се претпоставити да су киселе групе доминантно присуте на испитиваним материјалима. Цикловолтамограми снимљени при различитим брзинама поларизације дати су у Прилогу Г, док су одговарајуће вредности специфичног капацитета при различитим брзинама поларизације представљене на слици 5.23.

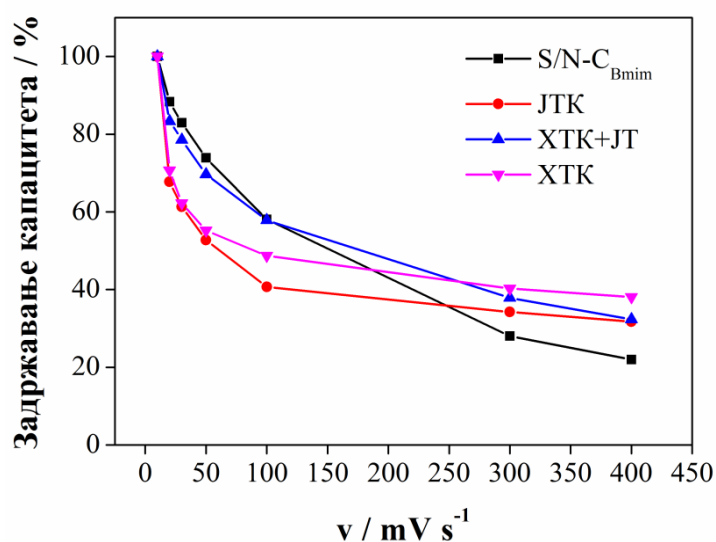


Слика 5.22. Цикловолтамограми за S/N-C_{Bmim}, JTK, XTK+JT и XTK у 6 М KOH, 1 М H₂SO₄ и 1 М Na₂SO₄ електролиту (засићен азотом) снимљени брзином поларизације 20 mV s⁻¹.



Слика 5.23. Вредности специфичних капацитета при различитим брзинама поларизације за све материјале.

Највећи капацитет добијен је у 6 М КОН за S/N-C_{Bmim} и износи 187 F g⁻¹ на 5 mV s⁻¹ и 174 F g⁻¹ на 10 mV s⁻¹. За друга три материјала капацитети су значајно нижи и на 10 mV s⁻¹ износе 99 F g⁻¹; 88,5 F g⁻¹ и 35 F g⁻¹ за ХТК+ЈТ, ЈТК и ХТК, редом. Вредност капацитета за S/N-C_{Bmim} већа је у поређењу са вредношћу која је добијена за угљеничне материјале синтетисане карбонизацијом других ЈТ (око 150 F g⁻¹) [127]. Веће вредности капацитета од 210 F g⁻¹ и 225 F g⁻¹ добијене су за угљенике синтетисане карбонизацијом 1-бутил-3-метил имидазолијум дицијанамида са мезопорозним силицијумом као темплејтом и полимеризоване ЈТ, редом [210,211]. Такође, како брзина поларизације расте до 50 mV s⁻¹ вредност капацитета S/N-C_{Bmim} и даље остаје највећа у односу на остале материјале (слика 5.23).



Слика 5.24. Процент задржавања капацитета у зависности од брзине поларизације за све испитиване материјале.

На слици 5.24 представљен је проценат задржавања капацитета у зависности од брзине поларизације. Пораст брзине поларизације резултује у опадању капацитета, што је карактеристика реалних кондензатора. Овакво понашање може се приписати спором процесу пуњења/пражњења и отпору микропора што ограничава трансфер масе ка површини електроде [133,212]. На малим брзинама поларизације јони имају довољно времена да продиру у

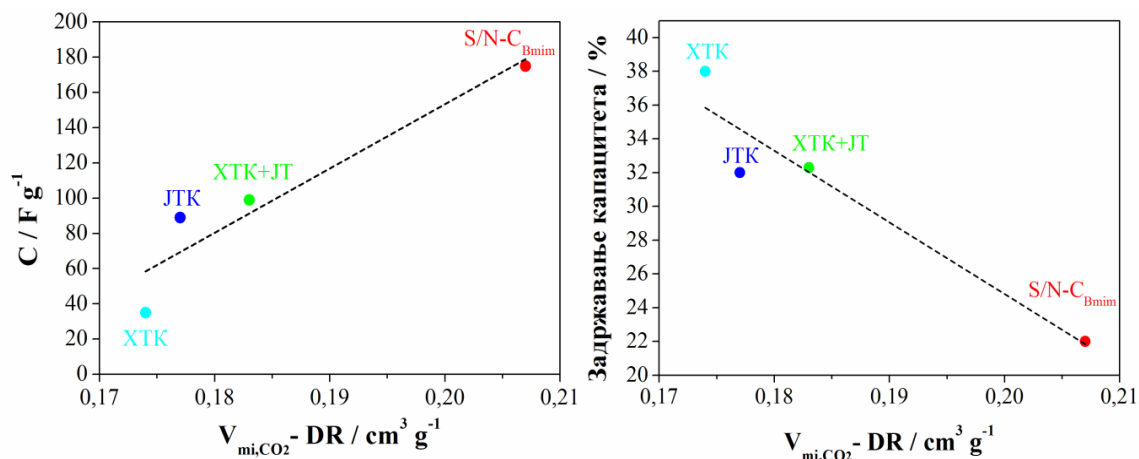
микропоре материјала, док на великим брзинама поларизације јони могу продирати у велике спољашње поре [213].

Облик цикловолтамограма (**слика 5.22**) зависи од типа угљеничног материјала и избора електролита. Не-правоугани и асиметрични облици могу се приметити за све испитиване материјале, што указује на одступање од идеалног кондензатора са двојним електричним слојем [214]. Ово одступање може се приписати псеудофарадејским ефектима који су повезани са фарадејским редокс реакцијама између електролита и активног материјала електроде, услед присуства површинских функционалних група угљеничних материјала [215]. Из тог разлога, добијене вредности капацитета могу се објаснити само ако се узме у разматрање текстуралне карактеристике и површинска хемија испитиваних материјала. Обзиром да су вредности капацитета занемарљиве у 1 М H_2SO_4 и 1 М Na_2SO_4 електролитима, акценат ће бити на резултатима добијеним у 6 М КОН електролиту.

5.6.2 Трасатијева анализа - псеудокапацитет и капацитет двојног електричног слоја

На капацитивне особине материјала утичу њихове текстуралне карактеристике и површинска хемија. Развој специфичне површине и порозности угљеничних материјала је основни захтев за брзо формирање двојног електричног слоја [216]. Многи аутори корелишу специфичну површину материјала (обично процењену Браунер-Емет-Талер методом) са капацитивним својствима материјала. Са друге стране, корелација између специфичне површине и капацитета не може бити стриктно дефинисана. Једна група аутора потврдила је да велика специфична површина може бити корисна за складиштење наелектрисања [217]. Насупрот томе, друга група аутора заступа супротну корелацију између специфичне површине и капацитивних особина материјала [133]. Потребно је поменути да S/N- C_{Bmim} ($S_{\text{BET}}=278 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) има већу вредност капацитета него ХТК ($S_{\text{BET}}=509 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), иако има мању специфичну површину. Из тог разлога јасна корелација између S_{BET} и вредности капацитета не може бити

дата у овом случају. Ово се може приписати чињеници да процена специфичне површине, израчунате применом Браунер-Емет-Талер методе, није довољно поуздана због немогућности процене микропорозности N_2 сорпцијом (поглавље 5.3.2). Стога су у даљем раду коришћени резултати добијени CO_2 сорпцијом.



Слика 5.25. Специфични капацитет (лево) и задржавање капацитета при брзини поларизације од $400 mV s^{-1}$ у односу на брзину од $10 mV s^{-1}$ (десно) у зависности од запремене микропора (V_{mi,CO_2-DR}) за све испитиване материјале у 6 М КОН.

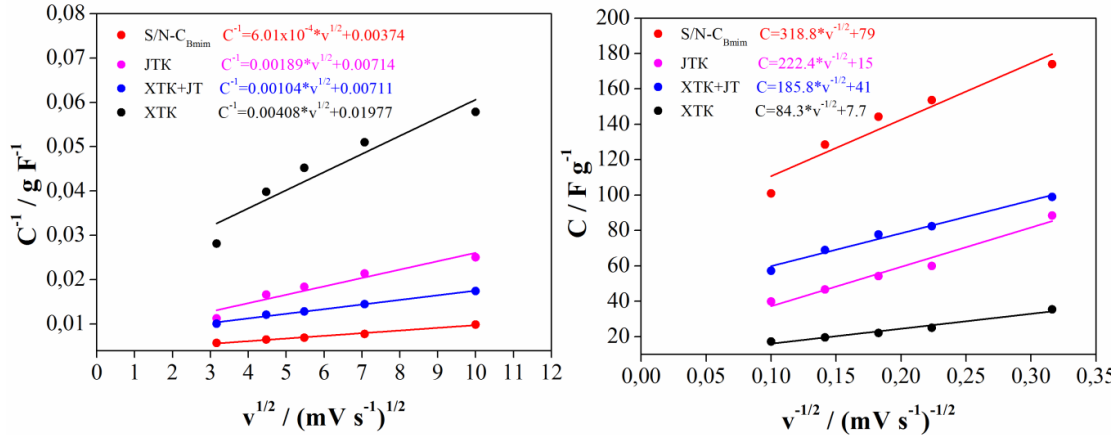
Специфични капацитет у 6 М КОН електролиту расте са порастом запремене микропора (V_{mi,CO_2-DR}) као што је приказано на **слици 5.25**. Највећа вредност капацитета добијена је за S/N-C_{Bmim} материјал са највећом запремином микропора, док је најмањи капацитет добијен за XTK који има најмању запремину микропора. Ови резултати потврдили су концепт да је микропорозна текстура материјала погодна за складиштење наелектрисања. Заправо, потврђено је да су микропоре мање од 0,8 nm одговорне за складиштење наелектрисања код испитиваних материјала. Материјали за које су добијене мале вредности капацитета показали су боље задржавање капацитета (при брзини поларизације од $400 mV s^{-1}$ у односу на $10 mV s^{-1}$), **слика 5.24**. Може се закључити да ултрамикропоре нису изложене јонима електролита при великим брзинама поларизације и стога највећи губитак капацитета ($400 mV s^{-1}$ у односу на $10 mV s^{-1}$) нађен је за S/N-C_{Bmim} са највећом запремином микропора (**слика 5.25**).

Главно питање које се поставља овде је зашто K^+ и OH^- јони имају бољу доступност микропорама него јони у H_2SO_4 и Na_2SO_4 електролитима? Познато је да величина хидратисаних јона прати следећи редослед $OH^- < K^+ \approx H_3O^+$ (0,36-0,42 nm) $< SO_4^{2-}$ (0,53 nm) [126]. Имајући у виду да се величине H_3O^+ и SO_4^{2-} јона сличне са радијусом микропора (0,59 nm, **Табела 5.2**) (што је погодно за добијање високих капацитета), значајна разлика у специфичном капацитету између KOH и H_2SO_4 (**слика 5.23**) не може бити објашњена различитим величинама јона електролита. Може се претпоставити да проблем не лежи у чињеници да SO_4^{2-} јони не могу ући у микропоре (тј. ултрамикропоре) током циклирања, већ у чињеници да не могу доћи до микропора. То је и потврђено константном зависношћу капацитета у функцији од брзине поларизације (**слика 5.23**). Познато је да неке киселе функционалне групе, укључујући $COOH$, представљају препреку за сулфатне јоне због величине функционалне групе [218].

Детаљно разматрање поменуте разлике капацитета је урађено анализом површинске хемије и дискутовањем улоге кисеоничних функционалних група испитиваних материјала у три електролита различите рН вредности. Површинске функционалне групе уводе киселинско-базне особине угљеничним материјалима и доводе до пораста Фарадејских псеудокапацитивних реакција [215]. Стога је битно раздвојити и поредити допринос псеудокапацитета и капацитета двојног електричног слоја за све испитиване материјале. Трасати (*Trasatti*) је предложио процедуру, која се заснива на цикличној волтаметрији, за процену наелектрисања у спољашњој и унутрашњој угљеничној површини [219,220]. Ова процедура је коришћена за раздвајање псеудокапацитета и капацитета двојног слоја код угљеничних материјала, под претпоставком да је наелектрисање двојног слоја (као бржи процес него псеудо-процес) веома слично спољашњем волтаметријском наелектрисању [221]. У првом кораку Трасатијеве анализе израчунава се максимални капацитет (C_T) према једначини 5.4.

$$C^{-1} = const \cdot v^{\frac{1}{2}} + C_T^{-1} \quad (5.4)$$

где су C и v специфични капацитет и брзина поларизације, редом. Максимални капацитет представља суму псеудокапацитета и капацитета двојног слоја и једнак је реципрочној вредности одсечка на у-оси функције $C^{-1}=f(v^{1/2})$, слика 5.26.



Слика 5.26. Трасатијева анализа за испитиване материјале у 6 М КОН.

У другом кораку, зависност $C=f(v^{1/2})$ такође даје линеарну корелацију описану једначином 5.5.

$$C = const \cdot v^{-\frac{1}{2}} + C_{dv.sloja} \quad (5.5)$$

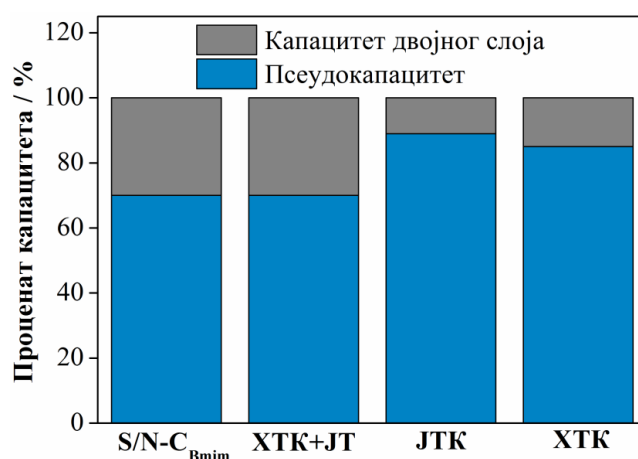
где су C , v и $C_{dv.sloja}$ специфични капацитет, брзина поларизације и максимални капацитет двојног електричног слоја. $C_{dv.sloja}$ добија се из одсечка на у-оси функције $C=f(v^{1/2})$, слика 5.26. Одузимањем вредности $C_{dv.sloja}$ од C_T добија се вредност максималног псеудокапацитета (C_{pseudo}).

Допринос појединачног капацитета $C_{dv.sloja}$ и C_{pseudo} израчунава се према једначинама 5.6 и 5.7:

$$C_{dv.sloja,\%} = \frac{C_{dv.sloja}}{C_T} \cdot 100\% \quad (5.6)$$

$$C_{pseudo,\%} = \frac{C_{pseudo}}{C_T} \cdot 100\% \quad (5.7)$$

где $C_{dv.sloja,\%}$ и $C_{pseudo,\%}$ представљају проценат капацитета двојног електричног слоја и псеудокапацитета.



Слика 5.27. Процентуални допринос псеудокапацитета и капацитета двојног електричног слоја укупном капацитету у 6 М КОН за све материјале, процењен на основу Трасатијеве анализе.

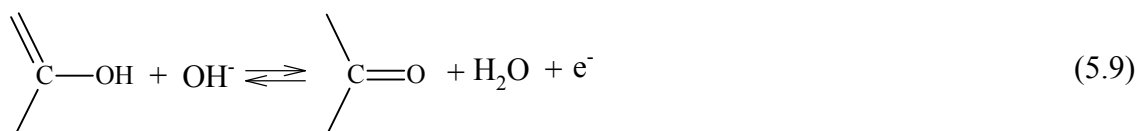
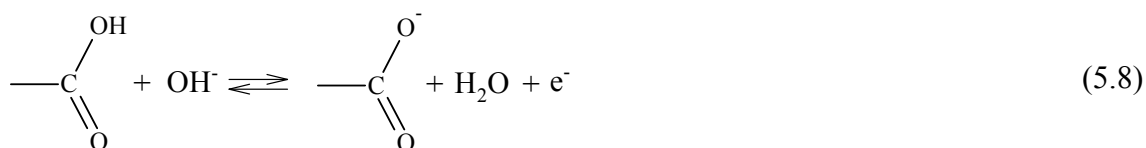
Трасатијева анализа је показала да је капацитет свих материјала присутан претежно у облику псеудокапацитета (слике 5.26 и 5.27), што је последица велике количине присутних кисеоничних функционалних група на материјалима (посебно киселих група). Допринос псеудокапацитета код ЈТК и ХТК достиже 89% и 85% од укупног капацитета, редом (слика 5.27). Док допринос псеудокапацитета код S/N-C_{Bmim} и ХТК+ЈТ износи око 70% од укупног капацитета. Највећи допринос капацитета двојног слоја укупном капацитету нађен је за S/N-C_{Bmim} и ХТК+ЈТ и може се приписати већим запреминама микропора. Са друге стране, ХТК и ЈТК имају мање запремине микропора и стога допринос капацитета двојног слоја је мањи. Како запремина микропора (V_{mi,CO_2-DR}) опада, допринос двојног слоја укупном капацитету такође опада и ово је у доброј сагласности са поменутом претпоставком да је микропорозност материјала одговорна и значајна за складиштење наелектрисања и формирање двојног електричног слоја.

Такође је битно поменути да најбоље задржавање капацитета није у корелацији са највећим доприносом капацитета двојног слоја. Иако S/N-C_{Bmim} има највећи допринос двојног слоја, показао је највеће опадање капацитета на 400 mV s^{-1} (слика 5.24). Ово такође потврђује да микропоре/ултрамикропоре, укључене у формирање двојног слоја током пуњења/пражњења на малим брзинама

поларизације, постају недоступне за јоне електролита на великим брзинама поларизације (јони електролита немају довољно времена да улазе у ултрамикропоре).

Обзиром да је код свих материјала доминантан псеудокапацитет, да би се објасниле разлике капацитета потребно је дати детаљан увид у псеудокапацитивне реакције повезане са кисеоничним функционалним групама. Анализом кисеоничних функционалних група показано је да су СОН и СООН функционалне групе доминантно присутне на материјалима (од 47-62 % за СОН и 25-42 % за СООН; зависно од материјала), док су С=О/хинонске групе присутне у знатно мањој концентрацији (од 2,7 до 10,7 %).

Киселе функционалне групе као што су карбоксилне и фенолне, могу реаговати са хидроксилним анјонима у алкалном електролиту према једначинама 5.8 и 5.9 [222].



Познато је да присуство СОН група може имати повољан утицај на капацитивна својства не само у алкалној средини, већ и у киселој средини [222,223]. Елиминација СООН група са материјала показала је повољан утицај на побољшање складиштења наелектрисања у киселом електролиту [223]. Због величине функционалне СООН групе делују као препрека за сулфатне јоне да дођу до микропора и тиме доводе до слабијег капацитивног понашања у киселом и неутралном раствору [218]. Насупрот томе, редокс особине ових група побољшавају капацитет у КОН електролиту.

Имајући у виду проценат ових функционалних група, могло би се закључити да СООН групе контролишу капацитивне особине испитиваних

материјала и дају високу активност у алкалном електролиту и ниску активност у киселом и неутралном електролиту. Разлика између капацитета у јаком алкалном (6 М КОН) и јако киселом електролиту (1 М H₂SO₄) расте како садржај COOH група расте и прати следећи редослед ЈТК, ХТК и S/N-C_{Bmim}. ХТК+ЈТ материјал је показао одступање од овог тренда и упркос најмањем садржају COOH група има скоро исту разлику капацитета у два поменута електролита као и S/N-C_{Bmim} и занемарљив капацитет у 1 М H₂SO₄. Из тог разлога, није могуће стриктно тврдити да су COOH групе једине одговорне за различито складиштење наелектрисања у овим електролитима.

Са друге стране, како садржај C=O група расте разлика између капацитета у алкалном и киселом електролиту постаје израженија. У алкалном електролиту, ХТК+ЈТ и S/N-C_{Bmim} су показали исти допринос псеудокапацитета и капацитета двојног слоја (**слика 5.27**), али и сличан садржај C=O функционалних група. Осим тога, поред могућих реакција у КОН, ове функционалне групе су укључене у формирање двојног електричног слоја због нуклеофилног напада хидроксил анјона. Супротно, у киселом електролиту сулфатни анјон је слаб нуклеофил и не доводи до формирања двојног електричног слоја. Разлике у складиштењу наелектрисања у алкалном и киселом електролиту су највеће за S/N-C_{Bmim} и ХТК+ЈТ, који имају скоро двоструко већи садржај C=O група у поређењу са ХТК и ЈТК. Из тога се може закључити да су C=O функционалне групе одговорне за поменуту разлику.

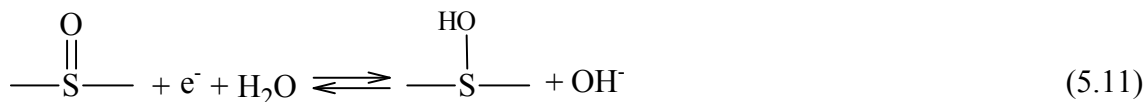
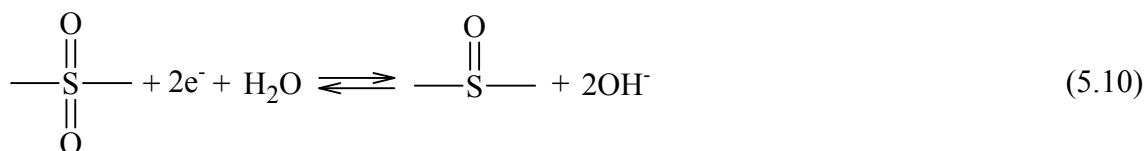
S/N-C_{Bmim} материјал је показао највећу вредност капацитета у поређењу са ЈТК, ХТК+ЈТ и ХТК. Стога се поставља питање због чега S/N-C_{Bmim} има највећу вредност капацитета и двоструко већу вредност у поређењу са ХТК+ЈТ? Као што је поменуто, велики садржај киселих кисеоничних група има велики допринос капацитивним својствима. Стога разлог може бити у различитом садржају C=O група и већем садржају COOH група у поређењу са остала три материјала.

Међутим, потребно је поменути да S/N-C_{Bmim} садржи још и азотове (око 3 wt.%) и сумпорове (0,5 wt.%) функционалне групе. Ослањајући се на многобројну литературу која се односи на редокс активност ових функционалних група, претпоставља се да поред кисеоничних група, азотове и сумпорове функционалне

групе доприносе псеудокапацитету, тј. разлици између капацитета $S/N-C_{\text{Bmim}}$ и ХТК+ЈТ. $S/N-C_{\text{Bmim}}$ материјал садржи азотове групе везане као пиридински-N, кватернарни-N и оксидоване азотне врсте. Док су сумпорне групе везане као тиофенске, $-C=S-$ и $C-SO_x$ (одељак 5.4.3).

Псеудокапацитет N-допираних угљеничних материјала потиче од негативно наелектрисаних група лоцираних на ивицама графенских слојева као што су пиридински-N и пиролски-N и од позитивно наелектрисаних група као што су кватернарни-N и оксидоване азотне врсте [224–226]. Пиридински-N, као активна функционална група азота, утиче на локалну електронску структуру и повећава интеракцију N атома и K^+ јона из КОН електролита и на тај начин доприноси псеудокапацитету [227]. Немогућност негативно наелектрисаних пиридинских-N група да реагују са H^+ јонима из киселог раствора, и на тај начин да доприносу псеудокапацитету, последица је протонације у киселој средини [225,228]. Кватернарни-N, који је присутан у највећем проценту у односу на укупан азотов садржај, доприноси псеудокапацитету интерагујући са анјонима у базном електролиту [225,228]. Такође, кватернарни-N има најповољнију позицију за побољшање електронске структуре угљеничних материјала тако што смањује енергетски процеп између највише и најниже попуњене молекулске орбитале [229]. Донорске особине су одговорне за попуњавање проводне зоне електронима и стога више јона може бити сорбовано у двојном електричном слоју [229]. Кватернарни-N и пиридински-N имају велики диполни моменат и могу побољшати влажење електроде што резултује у побољшању псеудокапацитета [230].

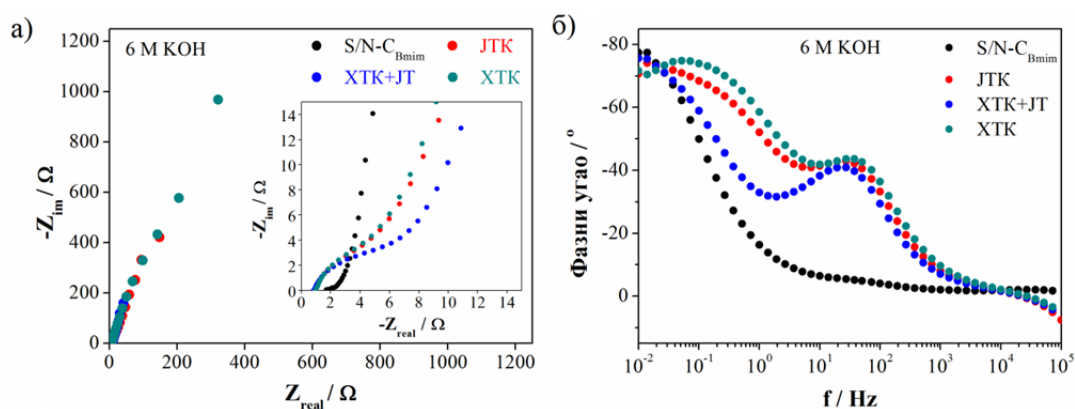
Допирање угљеничних материјала сумпором, због присуства ароматичних сулфида доводи до пораста електронске густине лоциране на површини угљеничног материјала, што даље повећава диелектричну константу електролита и олакшава процесе трансфера наелектрисања [231]. Такође, серије редокс реакција у КОН које су повезане са оксидованим сумпоровим врстама доприносе псеудокапацитету и представљене су једначинама 5.10 и 5.11.



Може се закључити да капацитивно понашање угљеничних материјала у овом случају зависи првенствено од површинских функционалних група. Одговарајућа комбинација микропорозности и кисеоничних, азотни и сумпорних функционалних група показује да материјал припремљен једноставном директном карбонизацијом [bmim][MeSO₃] има побољшано капацитивно понашање у базном електролиту у поређењу са осталим испитаним материјалима.

5.6.3 Електрохемијска импедансна спектроскопија

Капацитивне особине материјала додатно су испитане електрохемијском импедансном спектроскопијом у 6 М КОН на потенцијалу од -1 V. На **слици 5.28** представљено је импедансно мерење са одговарајућим дијаграмима.



Слика 5.28. Електрохемијска импедансна спектроскопија за све испитиване материјале у 6 М КОН на потенцијалу од -1 V: а) Најквистов дијаграм и б) Бодев дијаграм.

Најквистов (*Nyquist*) дијаграм испитиваних материјала (**слика 5.28а**) састоји се од полукруга у региону високих фреквенција и вертикалне линије у региону ниских фреквенција. У случају S/N-C_{Bmim} дијаметар полукруга у региону високих фреквенција, који се односи на отпор трансфера наелектрисуња, показао је најмању вредност (0,5 Ω) у односу на остала три материјала. Овако мала вредност имплицира да је дифузија јона електролита у порозну структуру S/N-C_{Bmim} материјала олакшана у поређењу са остала три материјала [232]. Капацитивно понашање електроде може бити описано имагинарним делом импедансног спектра у региону ниских фреквенција [216]. Поређењем вертикалне линије у региону ниских фреквенција код Најквистовог дијаграма (**слика 5.28а**) може се закључити да S/N-C_{Bmim} има боље капацитивне особине у поређењу са остала три материјала, обзиром да је раван део линије S/N-C_{Bmim} у овом региону веома близак вертикалној линији дуж имагинарне осе.

Бодев дијаграм (**слика 5.28б**) је показао одступање од фазног угла од -90°, који је карактеристичан за идеално капацитивно понашање [233]. S/N-C_{Bmim} је показао највећу вредност фазног угла, али ипак мању од -90°. Мањи фазни угао од -90° вероватно потиче због специфичних интеракција између електролита и површине угљеничног материјала [233,234].

Комплексна капацитивна анализа изведена је у циљу поређења реалног (C_{real}) и имагинарног (C_{im}) дела капацитета као и временске константе (τ_0). Комплексна импедансна анализа урађена је према једначинама 5.12-5.14 [232]. Комплексни капацитет ($C(\omega)$) може бити дефинисан према једначини 5.12.

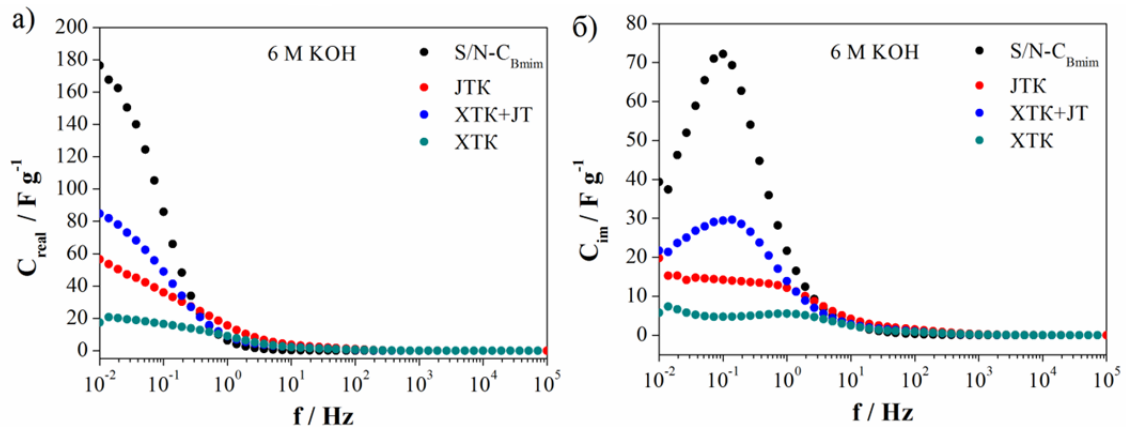
$$C(\omega) = C_{real}(\omega) - j \cdot C_{im}(\omega) \quad (5.12)$$

где су $C_{real}(\omega)$ и $C_{im}(\omega)$ дати једначинама 5.13 и 5.14.

$$C_{real}(\omega) = -Z_{im}(\omega)/[\omega|Z(\omega)|^2] \quad (5.13)$$

$$C_{im}(\omega) = Z_{real}(\omega)/[\omega|Z(\omega)|^2] \quad (5.14)$$

$C_{real}(\omega)$ је реални део комплексног капацитета $C(\omega)$. Њене вредности на ниским фреквенцијама одговара капацитету електродног материјала који може бити измерен цикличном волтаметријом. $C_{im}(\omega)$ представља имагинарни део комплексног капацитета.



Слика 5.29. Комплексна импедансна анализа: а) дијаграм реалног дела капацитета у функцији фреквенције и б) дијаграм имагинарног дела капацитета у функцији фреквенције.

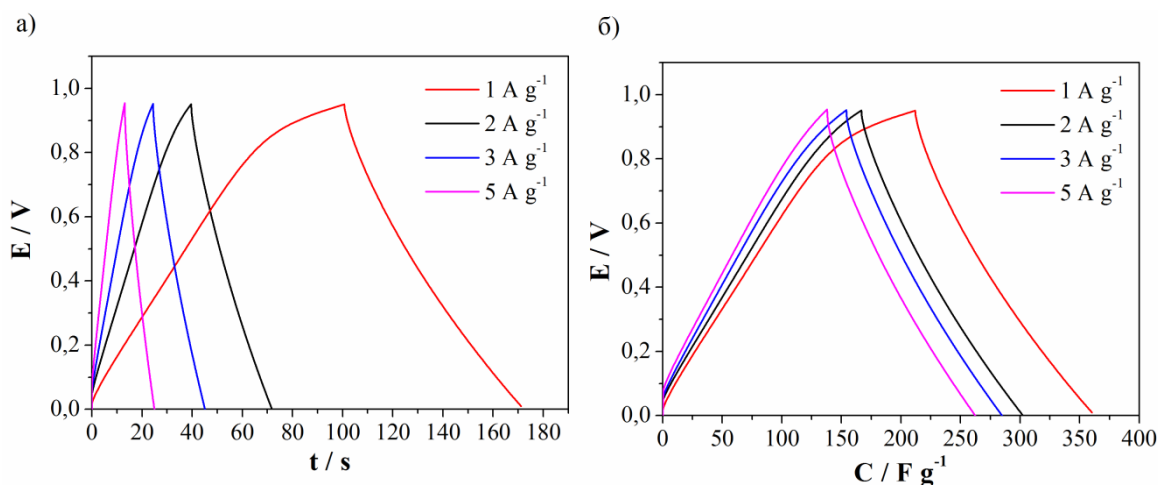
Слике 5.29а и **5.29б** показују зависност реалног и имагинарног дела комплексног капацитета од фреквенције за све материјале у базном електролиту. Промена капацитета у региону ниских фреквенција прати исти тренд који је нађен цикличном волтаметријом: $S/N-C_{Bmim} > XTK+JT > JTK > XTK$. Како фреквенција опада, вредност реалног дела капацитета расте, **слика 5.29а**. Оваково понашање може се приписати пенетрацији јона у поре. На малим фреквенцијама јони електролита имају довољно времена да дифундују у поре угљеничног материјала, док на великим фреквенцијама јони могу једино достићи спољашње поре и тиме долази до опадања капацитета [234].

Са друге стране, зависност C_{im} од фреквенције (**слика 5.29б**) показује присуство максимума који одговара карактеристичној фреквенцији (f_0). Карактеристична фреквенција представља тачку где су резистивна и капацитивна импеданса једнаке, а одговарајућа временска константа $\tau_0 = 1/f_0$ дефинише границу између резистивног и капацитивног понашања [235]. $S/N-C_{Bmim}$, $XTK+JT$, JTK и

ХТК показали су вредност f_0 од 0,1 Hz; 0,14 Hz; 0,9 Hz и 1,43 Hz, редом. Ове фреквенције одговарају временској константи τ_0 од 10 s за S/N- C_{Bmim} , затим 7,1 s за ХТК+ЈТ, 1,1 s за ЈТК и 0,7 s за ХТК. Тренд који прати временска константа грубо одговара тренду задржавања капацитета. Најбоље задржавање капацитета добијено је за ХТК који уједно има и најмању вредност временске константе, док је највећа вредност τ_0 нађена за S/N- C_{Bmim} са најмањим задржавањем капацитета.

5.6.4 Галваностатско пуњење и пражњење

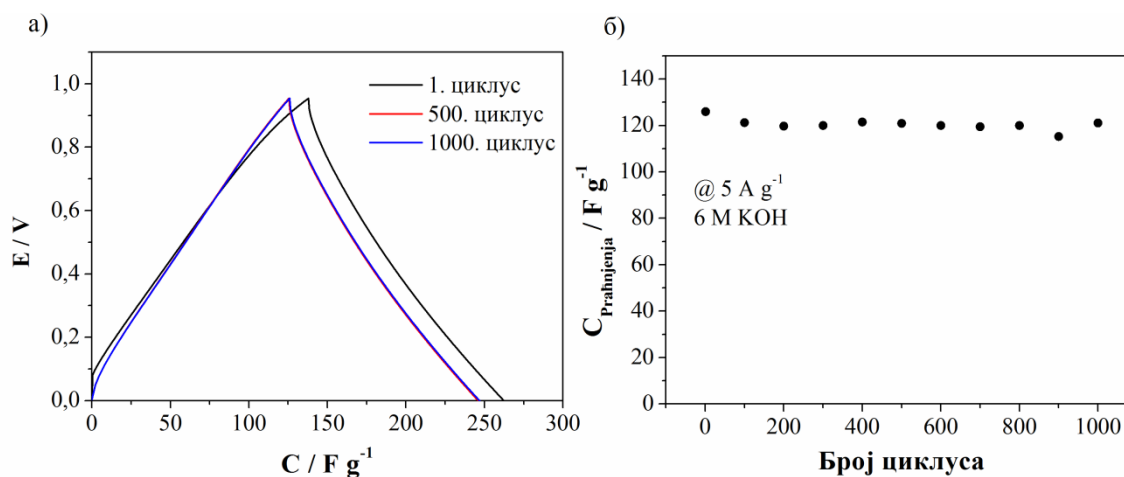
Обзиром да је S/N- C_{Bmim} показао најбоље перформансе у 6 М КОН за електрохемијске суперкондензаторе, у односу на остала три материјала, даље је тестиран галваностатским пуњењем и пражњењем у дво-електродној конфигурацији. Познато је да тро-електродна мерења дају веће вредности специфичних капацитета у односу на дво-електродна мерења, дво-електродна мерења су погоднија за процену перформанси у реалним уређајима [236].



Слика 5.30. Галваностатске криве пуњења и пражњења за S/N- C_{Bmim} на различитим густинама струје а) у функцији времена и б) у функцији капацитета.

Слика 5.30а показује галваностатске криве пуњења и пражњења на различитим густинама струје од 1 A g⁻¹ до 5 A g⁻¹. Нађено је да специфични капацитет пражњења износи 148 F g⁻¹ на 1 A g⁻¹. Пораст густине струје резултује у опадању капацитета пражњења на око 126 F g⁻¹ на густини струје од 5 A g⁻¹ (**слика**

5.306). Стабилност материјала је тестирана кроз 1000 циклуса на 5 A g^{-1} , **слике 5.31a** и **5.31b**. Као што се може приметити са **слике 5.31a** вредности капацитета на 500. и 1000. циклусу опадају у односу на први циклус. Након 1000 циклуса, вредност капацитета опада на око 121 F g^{-1} што значи да се задржава 96% капацитета у односу на први циклус. Поред тога са **слике 5.31a** и **5.31b** може закључити да између 500. и 1000. циклуса нема разлика у капацитету и сматра се да материјал достиже стабилност. Обзиром да је материјал показао одличну стабилност након 1000 циклуса пуњења/пражњења, ови резултати подржавају примену S/N- C_{Bmim} материјала као електродног материјала у електрохемијским суперкондензаторима.



Слика 5.31. а) Галваностатске криве пуњења и пражњења за S/N- C_{Bmim} на 5 A g^{-1} на 1., 500. и 1000. циклусу и б) зависност капацитета пражњења од броја циклуса на 5 A g^{-1} .

6. ЗАКЉУЧАК

У овој докторској дисертацији порозни угљенични материјали су синтетисани применом три методе засноване на употреби јонских течности: хидротермалном карбонизацијом глукозе потпомогнутој јонском течношћу (ХТК+ЈТ), јототермалном карбонизацијом глукозе (ЈТК) и директном карбонизацијом јонских течности (S/N-C_{Bmim}, Co/N-C_{Bmim} и Co/N-C_{Ch}). За поређење је коришћен порозни угљеник синтетисан хидротермалном карбонизацијом глукозе (ХТК).

Након јототермалне карбонизације глукозе успешно је рециклирано 98% јонске течности. Раманском и инфрацрвеном спектроскопијом потврђено је да услови карбонизације немају утицаја на јонску течност и стога она представља медијум који се лако може рециклирати након сваке карбонизационе реакције и поново користити.

Морфологија угљеничних материјала синтетисаних полазећи од глукозе као прекурсора угљеника зависи од избора реакционог медијума. Материјали синтетисани директном карбонизацијом различитих јонских течности (S/N-C_{Bmim}, Co/N-C_{Bmim} и Co/N-C_{Ch}) показали су потпуно различиту морфологију и закључено је да јонска течност служи као темплејт за стварање карактеристичне морфологије.

Угљенични материјали синтетисани методама заснованим на употреби [bmim][MeSO₃] су микропорозни, са различитим вредностима запремине микропора и специфичне површине. Порозни угљеник синтетисан карбонизацијом јонске течности са холинијумом као катјоном (Co/N-C_{Ch}) има око три пута већу специфичну површину у поређењу са материјалом синтетисаним карбонизацијом ЈТ са 1-бутил-3-метилимидазолијумом (Co/N-C_{Bmim}). Тиме је потврђено да катјон јонске течности игра велику улогу у развоју специфичне површине.

Код материјала синтетисаних применом глукозе нађена је корелација између метода синтезе и карбонилних/хинонских и карбоксилних група. Стога се избором реакционог медијума за карбонизацију може утицати на садржај поменутих кисеоничних група. Директна карбонизација јонских течности дала је двоструко допирание угљеничне материјале. Присуство допанта потиче од катјона и ањона јонских течности и може се закључи да код директне карбонизације јонских течности активно учествују и катјон и ањон. Директном карбонизацијом јонских течности [bmim]₂[CoCl₄] и [holin]₂[CoCl₄] добијени су порозни угљеници са различитим садржајем пиридинског и квартернарног азота, што зависи од катјона јонске течности.

Раманском спектроскопијом, из односа I_D/I_G , је показано присуство угљеничних структура са великим бројем дефеката. Ово је посебно изражено код двоструко допираних материјала (S/N-C_{Bmim}, Co/N-C_{Bmim} и Co/N-C_{Ch}) због увођења страних атома у угљеничну структуру.

Реакција редукције кисеоника (РПК) испитана је на свим синтетисаним материјалима. Потенцијал пика редукције кисеоника за двоструко допирание угљеничне материјале умерен је у позитивнију страну у поређењу са недопираним материјалима. Најпозитивнију вредност катодног пика (0,8 V) показао је Co/N-C_{Ch} што указује на велику активност за РПК. Број измењених електрона по молекулу O₂ износи 4 у целом опсегу испитиваног потенцијала за S/N-C_{Bmim} и Co/N-C_{Ch}. Код осталих материјала број измењених електрона варира са променом потенцијала и указује да је углавном присутна серијска 2e⁻ редукција. Највећа вредност кинетичке густине струје добијена је за Co/N-C_{Ch} и износи 12,9 mA cm⁻². Такође, материјал Co/N-C_{Ch} има најпозитивнију вредност потенцијала почетка редукције кисеоника (0,91 V) и најмање Тафелове нагибе (56 mV dec⁻¹ и 133 mV dec⁻¹) чиме је потврђена велика електрокаталитичка активност овог материјала за РПК. Због директне 4e⁻ редукције и потенцијалне примене у горивим ћелијама S/N-C_{Bmim} и Co/N-C_{Ch} су додатно тестирани у условима рада типичним за директне метанол, етанол и борхидридне горивне ћелије. Оба материјала показала су велику селективност за редукцију кисеоника, што отвара могућност њихове примене као катодних материјала у поменутих горивним ћелијама.

Складиштење наелектрисања испитано је за четири материјала (ХТК, ХТК+ЈТ, ЈТК и S/N-C_{Bmim}) чија је микропорозна текстура детаљно окарактерисана CO₂ сорпцијом и који имају исте кисеоничне функционалне групе. Показано је да капацитивно понашање зависи од рН електролита. Највећи капацитет добијен је у базном електролиту за S/N-C_{Bmim} и износи 187 F g⁻¹ на 5 mV s⁻¹. Зависност специфичног капацитета расте са порастом запремине микропора и тиме је потврђен концепт да је микропорозна текстура погодна за складиштење наелектрисања у воденим електролитима. Применом Трасатијеве методе нађено је да је код свих материјала доминантан псеудокапацитет. Разлици капацитета у киселом и базном електролиту доприносе С=О функционалне групе, али овој разлици могу додатно доприносити и СООН функционалне групе. Поред тога, капацитету код S/N-C_{Bmim} доприносе и азотне и сумпорне функционалне групе. S/N-C_{Bmim} материјал је додатно испитан галваностатским пуњењем и пражњењем и капацитет пражњења износи 148 F g⁻¹ на 1 A g⁻¹. Материјал је показао одличну стабилност након 1000 циклуса пуњења/пражњења и ови резултати подржавају примену S/N-C_{Bmim} као електродног материјала у електрохемијским суперкондензаторима.

Овом дисертацијом је отворена могућност примене угљеничних материјала, синтетисаних методама заснованим на употреби јонских течности, у горивним ћелијама и електрохемијским суперкондензаторима. Потребно је нагласити да је примена јонских течности у синтези угљеничних материјала још увек у истраживачкој фази развоја. Из тог разлога, даља истраживања треба да буду фокусирана на повезивању особина угљеничних материјала са особинама јонских течности, али и на развој нових јонских течности.

7. ЛИТЕРАТУРА

- [1] B. Bose, Global Warming: Energy, Environmental Pollution, and the Impact of Power Electronics, *IEEE Ind. Electron. Mag.* 4 (2010) 6–17.
- [2] Z. Hong, Q. Li, Y. Han, W. Shang, Y. Zhu, W. Chen, An energy management strategy based on dynamic power factor for fuel cell/battery hybrid locomotive, *Int. J. Hydrogen Energy.* 43 (2018) 3261–3272.
- [3] S. Wang, G. Li, C. Fang, Urbanization, economic growth, energy consumption, and CO₂ emissions: Empirical evidence from countries with different income levels, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 81 (2018) 2144–2159.
- [4] K. Amasyali, N.M. El-Gohary, A review of data-driven building energy consumption prediction studies, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 81 (2018) 1192–1205.
- [5] H. Hou, H. Chen, H. Cai, F. Yang, D. Li, F. Wang, CO₂ and N₂O emissions from Lou soils of greenhouse tomato fields under aerated irrigation, *Atmos. Environ.* 132 (2016) 69–76.
- [6] C. Hofer, G. Jäger, M. Füllsack, Large scale simulation of CO₂ emissions caused by urban car traffic: An agent-based network approach, *J. Clean. Prod.* 183 (2018) 1–10.
- [7] Y. Wu, Q. Zhu, B. Zhu, Decoupling analysis of world economic growth and CO₂ emissions: A study comparing developed and developing countries, *J. Clean. Prod.* 190 (2018) 94–103.
- [8] H.D. Yoo, E. Markevich, G. Salitra, D. Sharon, D. Aurbach, On the challenge of developing advanced technologies for electrochemical energy storage and conversion, *Mater. Today.* 17 (2014) 110–121.
- [9] S.F. Tie, C.W. Tan, A review of energy sources and energy management system in electric vehicles, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 20 (2013) 82–102.
- [10] B.C.H. Steele, A. Heinzl, Materials for fuel-cell technologies, *Nature.* 414 (2001) 345–352.
- [11] Fuel Cell Technologies Market Report 2015, (2016). https://www.energy.gov/sites/prod/files/2016/10/f33/fcto_2015_market_report.pdf (accessed June 5, 2018).
- [12] E4tech Fuel Cell Industry Review 2017, (n.d.). <http://www.fuelcellindustryreview.com/> (accessed June 5, 2018).
- [13] V. Das, S. Padmanaban, K. Venkitesamy, R. Selvamuthukumar, F. Blaabjerg,

- P. Siano, Recent advances and challenges of fuel cell based power system architectures and control – A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 73 (2017) 10–18.
- [14] M. Ehsani, Y. Gao, S. Longo, K. Ebrahimi, *Modern Electric, Hybrid Electric, and Fuel Cell Vehicles*, Third Edition, CRC Press, 2018.
- [15] B.G. Pollet, I. Staffell, J.L. Shang, Current status of hybrid, battery and fuel cell electric vehicles: From electrochemistry to market prospects, *Electrochim. Acta.* 84 (2012) 235–249.
- [16] J. Wu, X.Z. Yuan, J.J. Martin, H. Wang, J. Zhang, J. Shen, S. Wu, W. Merida, A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies, *J. Power Sources.* 184 (2008) 104–119.
- [17] M. Winter, R.J. Brodd, What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4245–4270.
- [18] G.F. McLean, T. Niet, S. Prince-Richard, N. Djilali, An assessment of alkaline fuel cell technology, *Int. J. Hydrogen Energy.* 27 (2002) 507–526.
- [19] M. Rahimnejad, A. Adhami, S. Darvari, A. Zirepour, S.-E. Oh, Microbial fuel cell as new technology for bioelectricity generation: A review, *Alexandria Eng. J.* 54 (2015) 745–756.
- [20] A.B. Stambouli, E. Traversa, Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 6 (2002) 433–455.
- [21] E. Antolini, The stability of molten carbonate fuel cell electrodes: A review of recent improvements, *Appl. Energy.* 88 (2011) 4274–4293.
- [22] S. Trasatti, Electrocatalysis: Understanding the success of DSA®, *Electrochim. Acta.* 45 (2000) 2377–2385.
- [23] S. Trasatti, Electrochemistry and environment: The role of electrocatalysis, *Int. J. Hydrogen Energy.* 20 (1995) 835–844.
- [24] B. Šljukić, C.E. Banks, R.G. Compton, An overview of the electrochemical reduction of oxygen at carbon-based modified electrodes, *J. Iran. Chem. Soc.* 2 (2005) 1–25.
- [25] X. Ren, S.S. Zhang, D.T. Tran, J. Read, Oxygen reduction reaction catalyst on lithium/air battery discharge performance, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 10118–10125.
- [26] L. Zhang, J. Zhang, D.P. Wilkinson, H. Wang, Progress in preparation of non-noble electrocatalysts for PEM fuel cell reactions, *J. Power Sources.* 156 (2006) 171–182.

- [27] K.G.C. Senarathna, H.M.S.P. Randiligama, R.M.G. Rajapakse, Preparation, characterization and oxygen reduction catalytic activities of nanocomposites of Co(II)/montmorillonite containing polypyrrole, polyaniline or poly(ethylenedioxythiophene), *RSC Adv.* 6 (2016) 112853–112863.
- [28] F. Jaouen, E. Proietti, M. Lefèvre, R. Chenitz, J.-P. Dodelet, G. Wu, H.T. Chung, C.M. Johnston, P. Zelenay, Recent advances in non-precious metal catalysis for oxygen-reduction reaction in polymer electrolyte fuelcells, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 114–130.
- [29] T.J. Schmidt, U.A. Paulus, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, The oxygen reduction reaction on a Pt/carbon fuel cell catalyst in the presence of chloride anions, *J. Electroanal. Chem.* 508 (2001) 41–47.
- [30] W. Xia, A. Mahmood, Z. Liang, R. Zou, S. Guo, Earth-abundant nanomaterials for oxygen reduction, *Angew. Chemie Int. Ed.* 55 (2016) 2650–2676.
- [31] C. Wang, N.M. Markovic, V.R. Stamenkovic, Advanced platinum alloy electrocatalysts for the oxygen reduction reaction, *ACS Catal.* 2 (2012) 891–898.
- [32] Z. Tang, W. Wu, K. Wang, Z. Tang, W. Wu, K. Wang, Oxygen reduction reaction catalyzed by noble metal clusters, *Catalysts.* 8 (2018) 65.
- [33] E. Antolini, T. Lopes, E.R. Gonzalez, An overview of platinum-based catalysts as methanol-resistant oxygen reduction materials for direct methanol fuel cells, *J. Alloys Compd.* 461 (2008) 253–262.
- [34] L. Yang, Y. Zhao, S. Chen, Q. Wu, X. Wang, Z. Hu, A mini review on carbon-based metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction, *Chinese J. Catal.* 34 (2013) 1986–1991.
- [35] N. Daems, X. Sheng, I.F.J. Vankelecom, P.P. Pescarmona, Metal-free doped carbon materials as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction, *J. Mater. Chem. A.* 2 (2014) 4085–4110.
- [36] Z. Chen, D. Higgins, Z. Chen, Nitrogen doped carbon nanotubes and their impact on the oxygen reduction reaction in fuel cells, *Carbon* 48 (2010) 3057–3065.
- [37] D. Geng, Y. Chen, Y. Chen, Y. Li, R. Li, X. Sun, S. Ye, S. Knights, High oxygen-reduction activity and durability of nitrogen-doped graphene, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 760–764.
- [38] N. Alexeyeva, E. Shulga, V. Kisand, I. Kink, K. Tammeveski, Electroreduction of oxygen on nitrogen-doped carbon nanotube modified glassy carbon electrodes in acid and alkaline solutions, *J. Electroanal. Chem.* 648 (2010) 169–175.
- [39] M. Li, L. Zhang, Q. Xu, J. Niu, Z. Xia, N-doped graphene as catalysts for oxygen reduction and oxygen evolution reactions: Theoretical considerations, *J. Catal.* 314 (2014) 66–72.

- [40] L. Yu, X. Pan, X. Cao, P. Hu, X. Bao, Oxygen reduction reaction mechanism on nitrogen-doped graphene: A density functional theory study, *J. Catal.* 282 (2011) 183–190.
- [41] Z. Wu, M. Song, J. Wang, X. Liu, Z. Wu, M. Song, J. Wang, X. Liu, Recent progress in nitrogen-doped metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction, *Catalysts*. 8 (2018) 196.
- [42] S.-A. Wohlgemuth, R.J. White, M.-G. Willinger, M.-M. Titirici, M. Antonietti, A one-pot hydrothermal synthesis of sulfur and nitrogen doped carbon aerogels with enhanced electrocatalytic activity in the oxygen reduction reaction, *Green Chem.* 14 (2012) 1515–1523.
- [43] C. You, S. Liao, H. Li, S. Hou, H. Peng, X. Zeng, F. Liu, R. Zheng, Z. Fu, Y. Li, Uniform nitrogen and sulfur co-doped carbon nanospheres as catalysts for the oxygen reduction reaction, *Carbon* 69 (2014) 294–301.
- [44] C.H. Choi, S.H. Park, S.I. Woo, Phosphorus–nitrogen dual doped carbon as an effective catalyst for oxygen reduction reaction in acidic media: effects of the amount of P-doping on the physical and electrochemical properties of carbon, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 12107–12115.
- [45] D.-H. Kwak, S.-B. Han, Y.-W. Lee, H.-S. Park, I.-A. Choi, K.-B. Ma, M.-C. Kim, S.-J. Kim, D.-H. Kim, J.-I. Sohn, K.-W. Park, Fe/N/S-doped mesoporous carbon nanostructures as electrocatalysts for oxygen reduction reaction in acid medium, *Appl. Catal. B Environ.* 203 (2017) 889–898.
- [46] C. Zhong, Y. Deng, W. Hu, J. Qiao, L. Zhang, J. Zhang, A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 7484–7539.
- [47] G. Wang, L. Zhang, J. Zhang, A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 797–828.
- [48] K. Naoi, S. Ishimoto, J. Miyamoto, W. Naoi, Second generation ‘nanohybrid supercapacitor’: Evolution of capacitive energy storage devices, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 9363–9373.
- [49] C. Zhao, W. Zheng, A review for aqueous electrochemical supercapacitors, *Front. Energy Res.* 3 (2015) 23.
- [50] L. Hao, X. Li, L. Zhi, Carbonaceous electrode materials for supercapacitors, *Adv. Mater.* 25 (2013) 3899–3904.
- [51] B.K. Kim, S. Sy, A. Yu, J. Zhang, *Handbook of Clean Energy Systems*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2015.
- [52] L.L. Zhang, X.S. Zhao, Carbon-based materials as supercapacitor electrodes, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 2520–2531.

- [53] O. Barbieri, M. Hahn, A. Herzog, R. Kötz, Capacitance limits of high surface area activated carbons for double layer capacitors, *Carbon* 43 (2005) 1303–1310.
- [54] D. Qu, H. Shi, Studies of activated carbons used in double-layer capacitors, *J. Power Sources*. 74 (1998) 99–107.
- [55] J. Chmiola, G. Yushin, R. Dash, Y. Gogotsi, Effect of pore size and surface area of carbide derived carbons on specific capacitance, *J. Power Sources*. 158 (2006) 765–772.
- [56] J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, P.L. Taberna, Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer., *Science*. 313 (2006) 1760–1763.
- [57] J. Chmiola, C. Largeot, P.-L. Taberna, P. Simon, Y. Gogotsi, Desolvation of ions in subnanometer pores and its effect on capacitance and double-layer theory, *Angew. Chemie Int. Ed.* 47 (2008) 3392–3395.
- [58] C. Largeot, C. Portet, J. Chmiola, P.-L. Taberna, Y. Gogotsi, P. Simon, Relation between the ion size and pore size for an electric double-layer capacitor, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 2730–2731.
- [59] Y. Kumar, S. Rawal, B. Joshi, S.A. Hashmi, Background, fundamental understanding and progress in electrochemical capacitors, *J. Solid State Electrochem.* (2019). doi:10.1007/s10008-018-4160-3.
- [60] Chi-Chang Hu, Kuo-Hsin Chang, A. Ming-Chang Lin, Y.-T. Wu, Design and tailoring of the nanotubular arrayed architecture of hydrous RuO₂ for next generation supercapacitors, *Nano Lett.* 6 (2006) 2690–2695.
- [61] Z. Fan, J. Yan, T. Wei, L. Zhi, G. Ning, T. Li, F. Wei, Asymmetric supercapacitors based on graphene/MnO₂ and activated carbon nanofiber electrodes with high power and energy density, *Adv. Funct. Mater.* 21 (2011) 2366–2375.
- [62] I.-H. Kim, K.-B. Kim, Ruthenium oxide thin film electrodes for supercapacitors, *Electrochem. Solid-State Lett.* 4 (2001) A62–A64.
- [63] G.A. Snook, P. Kao, A.S. Best, Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes, *J. Power Sources*. 196 (2011) 1–12.
- [64] R. Ramya, R. Sivasubramanian, M.V. Sangaranarayanan, Conducting polymers-based electrochemical supercapacitors—Progress and prospects, *Electrochim. Acta.* 101 (2013) 109–129.
- [65] J. Gamby, P. Taberna, P. Simon, J. Fauvarque, M. Chesneau, Studies and characterisations of various activated carbons used for carbon/carbon supercapacitors, *J. Power Sources*. 101 (2001) 109–116.
- [66] L.L. Zhang, R. Zhou, X.S. Zhao, Graphene-based materials as supercapacitor

- electrodes, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 5983–5992.
- [67] B. Xu, S. Yue, Z. Sui, X. Zhang, S. Hou, G. Cao, Y. Yang, What is the choice for supercapacitors: graphene or graphene oxide?, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 2826–2830.
- [68] N. Gavrilov, I.A. Pašti, M. Vujković, J. Travas-Sejdic, G. Ćirić-Marjanović, S. V. Mentus, High-performance charge storage by N-containing nanostructured carbon derived from polyaniline, *Carbon* 50 (2012) 3915–3927.
- [69] D.S. Su, G. Centi, A perspective on carbon materials for future energy application, *J. Energy Chem.* 22 (2013) 151–173.
- [70] R.J. White, V. Budarin, R. Luque, J.H. Clark, D.J. Macquarrie, Tuneable porous carbonaceous materials from renewable resources, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 3401–3418.
- [71] S.-A. Wohlgemuth, F. Vilela, M.-M. Titirici, M. Antonietti, A one-pot hydrothermal synthesis of tunable dual heteroatom-doped carbon microspheres, *Green Chem.* 14 (2012) 741–749.
- [72] F. Xu, D. Wu, R. Fu, B. Wei, Design and preparation of porous carbons from conjugated polymer precursors, *Mater. Today.* 20 (2017) 629–656.
- [73] S. Zhang, K. Dokko, M. Watanabe, Direct synthesis of nitrogen-doped carbon materials from protic ionic liquids and protic salts: Structural and physicochemical correlations between precursor and carbon, *Chem. Mater.* 26 (2014) 2915–2926.
- [74] M. Kočirik, J. Brych, J. Hradil, Carbonization of bead-shaped polymers for application in adsorption and in composite membranes, *Carbon* 39 (2001) 1919–1928.
- [75] J. Lahaye, G. Nansé, A. Bagreev, V. Strelko, Porous structure and surface chemistry of nitrogen containing carbons from polymers, *Carbon* 37 (1999) 585–590.
- [76] M.-M. Titirici, M. Antonietti, N. Baccile, Hydrothermal carbon from biomass: a comparison of the local structure from poly- to monosaccharides and pentoses/hexoses, *Green Chem.* 10 (2008) 1204–1212.
- [77] J. Lee, J. Kim, T. Hyeon, Recent Progress in the Synthesis of Porous Carbon Materials, *Adv. Mater.* 18 (2006) 2073–2094.
- [78] K.N. Marsh, J.A. Boxall, R. Lichtenthaler, Room temperature ionic liquids and their mixtures—a review, *Fluid Phase Equilib.* 219 (2004) 93–98.
- [79] J.S. Wilkes, M.J. Zaworotko, Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 0 (1992) 965–967.

- [80] A. Berthod, M.J. Ruiz-Ángel, S. Carda-Broch, Recent advances on ionic liquid uses in separation techniques, *J. Chromatogr. A.* 1559 (2018) 2–16.
- [81] and Hiroyuki Tokuda, Kunikazu Ishii, Md. Abu Bin Hasan Susan, Seiji Tsuzuki, Kikuko Hayamizu, Masayoshi Watanabe, Physicochemical properties and structures of room-temperature ionic liquids. 3. Variation of cationic structures, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 2833–2839.
- [82] K.I. Hiroyuki Tokuda, Kikuko Hayamizu, A. Md. Abu Bin Hasan Susan, Masayoshi Watanabe, Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. 1. Variation of anionic species, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 16593–16600.
- [83] K.H. Hiroyuki Tokuda, and M.W. Kunikazu Ishii, Md. Abu Bin Hasan Susan, Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. 2. variation of alkyl chain length in imidazolium cation, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 6103–6110.
- [84] A. Berthod, M.J. Ruiz-Ángel, S. Carda-Broch, Ionic liquids in separation techniques, *J. Chromatogr. A.* 1184 (2008) 6–18.
- [85] H.L. Ngo, K. Le Compte, L. Hargens, A.B. Mc Ewen, Thermal properties of imidazolium ionic liquids, *Thermochim. Acta.* 357–358 (2000) 97–102.
- [86] M. Petkovic, J.L. Ferguson, H.Q.N. Gunaratne, R. Ferreira, M.C. Leitão, K.R. Seddon, L.P.N. Rebelo, C.S. Pereira, Novel biocompatible cholinium-based ionic liquids—toxicity and biodegradability, *Green Chem.* 12 (2010) 643.
- [87] D. Mondal, M. Sharma, M. V. Quental, A.P.M. Tavares, K. Prasad, M.G. Freire, Suitability of bio-based ionic liquids for the extraction and purification of IgG antibodies, *Green Chem.* 18 (2016) 6071–6081.
- [88] M. Galiński, A. Lewandowski, I. Stępnia, Ionic liquids as electrolytes, *Electrochim. Acta.* 51 (2006) 5567–5580.
- [89] D.R. MacFarlane, N. Tachikawa, M. Forsyth, J.M. Pringle, P.C. Howlett, G.D. Elliott, J.H. Davis, M. Watanabe, P. Simon, C.A. Angell, Energy applications of ionic liquids, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 232–250.
- [90] Y.Y. Jiang, Z. Zhou, Z. Jiao, L. Li, Y.T. Wu, Z.B. Zhang, SO₂ gas separation using supported ionic liquid membranes, *J. Phys. Chem. B.* 111 (2007) 5058–5061.
- [91] P. Kubisa, Application of ionic liquids as solvents for polymerization processes, *Prog. Polym. Sci.* 29 (2004) 3–12.
- [92] J. Liu, G. Jiang, J. Liu, J.Å. Jönsson, Application of ionic liquids in analytical chemistry, *TrAC Trends Anal. Chem.* 24 (2005) 20–27.
- [93] R.E. Morris, Ionothermal synthesis—ionic liquids as functional solvents in the

- preparation of crystalline materials, *Chem. Commun.* 0 (2009) 2990–2998.
- [94] J.S. Lee, R.T. Mayes, H. Luo, S. Dai, Ionothermal carbonization of sugars in a protic ionic liquid under ambient conditions, *Carbon* 48 (2010) 3364–3368.
- [95] C. Carrero-Carralero, L. Ruiz-Aceituno, L. Ramos, F.J. Moreno, M.L. Sanz, Influence of chemical structure on the solubility of low molecular weight carbohydrates in room temperature ionic liquids, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 13843–13850.
- [96] S. Zhu, Y. Wu, Q. Chen, Z. Yu, C. Wang, S. Jin, Y. Ding, G. Wu, Dissolution of cellulose with ionic liquids and its application: a mini-review, *Green Chem.* 8 (2006) 325–327.
- [97] Z.-L. Xie, R.J. White, J. Weber, A. Taubert, M.M. Titirici, Hierarchical porous carbonaceous materials via ionothermal carbonization of carbohydrates, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 7434–7442.
- [98] P. Zhang, Y. Gong, Z. Wei, J. Wang, Z. Zhang, H. Li, S. Dai, Y. Wang, Updating biomass into functional carbon material in ionothermal manner, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 6 (2014) 12515–12522.
- [99] P. Zhang, J. Yuan, T.-P. Fellingner, M. Antonietti, H. Li, Y. Wang, Improving hydrothermal carbonization by using poly(ionic liquid)s, *Angew. Chemie.* 125 (2013) 6144–6148.
- [100] X.-X. Lin, B. Tan, L. Peng, Z.-F. Wu, Z.-L. Xie, Ionothermal synthesis of microporous and mesoporous carbon aerogels from fructose as electrode materials for supercapacitors, *J. Mater. Chem. A.* 4 (2016) 4497–4505.
- [101] J.S. Lee, X. Wang, H. Luo, G.A. Baker, S. Dai, Facile ionothermal synthesis of microporous and mesoporous carbons from task specific ionic liquids, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 4596–4597.
- [102] J.P. Paraknowitsch, A. Thomas, M. Antonietti, A detailed view on the polycondensation of ionic liquid monomers towards nitrogen doped carbon materials, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 6746–6758.
- [103] B.J.P. Paraknowitsch, J. Zhang, D. Su, A. Thomas, M. Antonietti, Ionic liquids as precursors for nitrogen-doped graphitic carbon, *Adv. Mater.* 22 (2010) 87–92.
- [104] P.F. Fulvio, J.S. Lee, R.T. Mayes, X. Wang, S.M. Mahurin, S. Dai, Boron and nitrogen-rich carbons from ionic liquid precursors with tailorable surface properties, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 13486–13491.
- [105] N. Fechler, T.P. Fellingner, M. Antonietti, One-pot synthesis of nitrogen-sulfur-co-doped carbons with tunable composition using a simple isothiocyanate ionic liquid, *J. Mater. Chem. A.* 1 (2013) 14097–14102.
- [106] J.P. Paraknowitsch, B. Wienert, Y. Zhang, A. Thomas, Intrinsically sulfur- and

- nitrogen-Co-doped carbons from thiazolium salts, *Chem. - A Eur. J.* 18 (2012) 15416–15423.
- [107] Y. Zhang, T. Mori, J. Ye, M. Antonietti, Phosphorus-doped carbon nitride solid: Enhanced electrical conductivity and photocurrent generation, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 6294–6295.
- [108] R. Göbel, Z.L. Xie, M. Neumann, C. Günter, R. Löbbecke, S. Kubo, M.M. Titirici, C. Giordano, A. Taubert, Synthesis of mesoporous carbon/iron carbide hybrids with unusually high surface areas from the ionic liquid precursor [Bmim][FeCl₄], *CrystEngComm*. 14 (2012) 4946–4951.
- [109] H. Wang, H. Yi, X. Chen, X. Wang, Asymmetric supercapacitors based on nano-architected nickel oxide/graphene foam and hierarchical porous nitrogen-doped carbon nanotubes with ultrahigh-rate performance, *J. Mater. Chem. A*. 2 (2014) 3223–3230.
- [110] W. Ni, S. Liu, Y. Fei, Y. He, X. Ma, L. Lu, Y. Deng, CoO@Co and N-doped mesoporous carbon composites derived from ionic liquids as cathode catalysts for rechargeable lithium-oxygen batteries, *J. Mater. Chem. A*. 4 (2016) 7746–7753.
- [111] J. Zhao, I. Jeon, Q. Yi, M. Jain, M.H. Rummeli, P. Song, Y. Matsuo, G. Zou, An efficient organic solvent-free solution-processing strategy for high-mobility metal chalcogenide film growth, *Green Chem.* 19 (2017) 946–951.
- [112] S. Hayashi, S. Saha, H.O. Hamaguchi, A new class of magnetic fluids: Bmim[FeCl₄] and nbmim[FeCl₄] ionic liquids, *IEEE Trans. Magn.* 42 (2006) 12–14.
- [113] M.B. Meredith, C.H. McMillen, J.T. Goodman, T.P. Hanusa, Ambient temperature imidazolium-based ionic liquids with tetrachloronickelate(II) anions, *Polyhedron*. 28 (2009) 2355–2358.
- [114] T. Long, Y. Deng, S. Gan, J. Chen, Application of choline chloride·xZnCl₂ ionic liquids for preparation of biodiesel, *Chinese J. Chem. Eng.* 18 (2010) 322–327.
- [115] M. Vraneš, S.B. Gadžurić, I.J. Zsigrai, S. Dožić, Absorption spectra of cobalt(II) chloride and nitrate complexes in aqueous calcium nitrate-ammonium nitrate melts: The influence of solvent composition, *J. Mol. Liq.* 152 (2010) 34–38.
- [116] S. Gadžurić, M. Vraneš, S. Dožić, Thermochromic cobalt(II) chloro-complexes in different media: Possible application for auto-regulated solar protection, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 105 (2012) 309–316.
- [117] P.B. Hitchcock, K.R. Seddon, T. Welton, D.K. Building, T. Queens, B. Bt, S. Road, E. Ex, Hydrogen-bond acceptor abilities of tetrachlorometalate(II) complexes in ionic liquids, *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* 0 (1993) 2639–2643.
- [118] Y.T. Hsieh, M.C. Lai, H.L. Huang, I.W. Sun, Speciation of cobalt-chloride-based ionic liquids and electrodeposition of Co wires, *Electrochim. Acta*. 117 (2014)

217–223.

- [119] S. Wellens, B. Thijs, C. Möller, K. Binnemans, Separation of cobalt and nickel by solvent extraction with two mutually immiscible ionic liquids, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 9663–9669.
- [120] S. Schaltin, P. Nockemann, B. Thijs, K. Binnemans, J. Fransaer, Influence of the anion on the electrodeposition of cobalt from imidazolium ionic liquids, *Electrochem. Solid-State Lett.* 10 (2007) D104–D107.
- [121] S. Wellens, B. Thijs, K. Binnemans, An environmentally friendlier approach to hydrometallurgy: Highly selective separation of cobalt from nickel by solvent extraction with undiluted phosphonium ionic liquids, *Green Chem.* 14 (2012) 1657–1665.
- [122] S. Kudo, Z. Zhou, K. Yamasaki, K. Norinaga, J. Hayashi, Sulfonate ionic liquid as a stable and active catalyst for levoglucosenone production from saccharides via catalytic pyrolysis, *Catalysts*. 3 (2013) 757–773.
- [123] N. Zdolšek, A. Dimitrijević, M. Bendová, J. Krstić, R.P. Rocha, J.L. Figueiredo, D. Bajuk-Bogdanović, T. Trtić-Petrović, B. Šljukić, Electrocatalytic activity of ionic-liquid-derived porous carbon materials for the oxygen reduction reaction, *ChemElectroChem*. 5 (2018) 1037–1046.
- [124] M. Vujković, L. Matović, J. Krstić, M. Stojmenović, A. Đukić, B. Babić, S. Mentus, Mechanically activated carbonized rayon fibers as an electrochemical supercapacitor in aqueous solutions, *Electrochim. Acta.* 245 (2017) 796–806.
- [125] M. Stojmenović, M. Vujković, L. Matović, J. Krstić, A. Đukić, V. Dodevski, S.M. Živković, S. Mentus, Complex investigation of charge storage behavior of microporous carbon synthesized by zeolite template, *Microporous Mesoporous Mater.* 228 (2016) 94–106.
- [126] D. Hulicova, M. Kodama, H. Hatori, Electrochemical performance of nitrogen-enriched carbons in aqueous and non-aqueous supercapacitors, *Chem. Mater.* 18 (2006) 2318–2326.
- [127] P.F. Fulvio, P.C. Hillesheim, Y. Oyola, S.M. Mahurin, G.M. Veith, S. Dai, A new family of fluidic precursors for the self-templated synthesis of hierarchical nanoporous carbons, *Chem. Commun.* 49 (2013) 7289–7291.
- [128] M. Enterría, F.J. Martín-Jimeno, F. Suárez-García, J.I. Paredes, M.F.R. Pereira, J.I. Martins, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, J.L. Figueiredo, Effect of nanostructure on the supercapacitor performance of activated carbon xerogels obtained from hydrothermally carbonized glucose-graphene oxide hybrids, *Carbon N. Y.* 105 (2016) 474–483.
- [129] R. Arrigo, M. Hävecker, S. Wrabetz, R. Blume, M. Lerch, J. McGregor, E.P.J. Parrott, J.A. Zeitler, L.F. Gladden, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, D.S. Su, Tuning the acid/base properties of nanocarbons by functionalization via amination, *J.*

- Am. Chem. Soc. 132 (2010) 9616–9630.
- [130] C.M. Chen, Q. Zhang, X.C. Zhao, B. Zhang, Q.Q. Kong, M.G. Yang, Q.H. Yang, M.Z. Wang, Y.G. Yang, R. Schlögl, D.S. Su, Hierarchically aminated graphene honeycombs for electrochemical capacitive energy storage, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 14076–14084.
- [131] S. Reiche, R. Blume, X.C. Zhao, D. Su, E. Kunkes, M. Behrens, R. Schlögl, Reactivity of mesoporous carbon against water - An in-situ XPS study, *Carbon* 77 (2014) 175–183.
- [132] J.L. Figueiredo, M. Fernando, R. Pereira, The role of surface chemistry in catalysis with carbons, *Catal. Today*. 150 (2010) 2–7.
- [133] M. Vujković, N. Gavrilov, I. Pašti, J. Krstić, J. Travas-Sejdic, G. Ćirić-Marjanović, S. Mentus, Superior capacitive and electrocatalytic properties of carbonized nanostructured polyaniline upon a low-temperature hydrothermal treatment, *Carbon* 64 (2013) 472–486.
- [134] Y. Su, Y. Zhu, H. Jiang, J. Shen, X. Yang, W. Zou, J. Chen, C. Li, Cobalt nanoparticles embedded in N-doped carbon as an efficient bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and evolution reactions, *Nanoscale*. 6 (2014) 15080–15089.
- [135] J.P. Paraknowitsch, A. Thomas, Functional carbon materials from ionic liquid precursors, *Macromol. Chem. Phys.* 213 (2012) 1132–1145.
- [136] Z.-L. Xie, D.S. Su, Ionic liquid based approaches to carbon materials synthesis, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2015 (2015) 1137–1147.
- [137] T.J. Wooster, K.M. Johanson, K.J. Fraser, D.R. MacFarlane, J.L. Scott, Thermal degradation of cyano containing ionic liquids, *Green Chem.* 8 (2006) 691–696.
- [138] M. Favaro, F. Carraro, M. Cattelan, L. Colazzo, C. Durante, M. Sambì, A. Gennaro, S. Agnoli, G. Granozzi, Multiple doping of graphene oxide foams and quantum dots: new switchable systems for oxygen reduction and water remediation, *J. Mater. Chem. A*. 3 (2015) 14334–14347.
- [139] D. Sun, J. Yang, X. Yan, Hierarchically porous and nitrogen, sulfur-codoped graphene-like microspheres as a high capacity anode for lithium ion batteries, *Chem. Commun.* 51 (2015) 2134–2137.
- [140] L. Bokobza, J.L. Bruneel, M. Couzi, Raman spectroscopy as a tool for the analysis of carbon-based materials (highly oriented pyrolytic graphite, multilayer graphene and multiwall carbon nanotubes) and of some of their elastomeric composites, *Vib. Spectrosc.* 74 (2014) 57–63.
- [141] A.C. Ferrari, J. Robertson, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Phys. Rev. B*. 61 (2000) 14095–14107.

- [142] S. Claramunt, A. Varea, D. López-Díaz, M.M. Velázquez, A. Cornet, A. Cirera, The importance of interbands on the interpretation of the raman spectrum of graphene oxide, *J. Phys. Chem. C.* 119 (2015) 10123–10129.
- [143] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Pöschla, Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information, *Carbon* 43 (2005) 1731–1742.
- [144] S. Vollebregt, R. Ishihara, F.D. Tichelaar, Y. Hou, C.I.M. Beenakker, Influence of the growth temperature on the first and second-order Raman band ratios and widths of carbon nanotubes and fibers, *Carbon* 50 (2012) 3542–3554.
- [145] S. Maldonado, S. Morin, K.J. Stevenson, Structure, composition, and chemical reactivity of carbon nanotubes by selective nitrogen doping, *Carbon N. Y.* 44 (2006) 1429–1437.
- [146] A. Cuesta, P. Dhamelincourt, J. Laureyns, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, Raman microprobe studies on carbon materials, *Carbon* 32 (1994) 1523–1532.
- [147] W. Ouyang, D. Zeng, X. Yu, F. Xie, W. Zhang, J. Chen, J. Yan, F. Xie, L. Wang, H. Meng, D. Yuan, Exploring the active sites of nitrogen-doped graphene as catalysts for the oxygen reduction reaction, *Int. J. Hydrogen Energy.* 39 (2014) 15996–16005.
- [148] Z.R. Ismagilov, A.E. Shalagina, O.Y. Podyacheva, A. V. Ischenko, L.S. Kibis, A.I. Boronin, Y.A. Chesalov, D.I. Kochubey, A.I. Romanenko, O.B. Anikeeva, T.I. Buryakov, E.N. Tkachev, Structure and electrical conductivity of nitrogen-doped carbon nanofibers, *Carbon* 47 (2009) 1922–1929.
- [149] S. Jie, X. Lin, Q. Chen, R. Zhu, L. Zhang, B. Zhang, Z. Liu, Montmorillonite-assisted synthesis of cobalt-nitrogen-doped carbon nanosheets for high-performance selective oxidation of alkyl aromatics, *Appl. Surf. Sci.* 456 (2018) 951–958.
- [150] Y.J. Wang, H. Fan, A. Ignaszak, L. Zhang, S. Shao, D.P. Wilkinson, J. Zhang, Compositing doped-carbon with metals, non-metals, metal oxides, metal nitrides and other materials to form bifunctional electrocatalysts to enhance metal-air battery oxygen reduction and evolution reactions, *Chem. Eng. J.* 348 (2018) 416–437.
- [151] Z. Yang, Z. Yao, G. Li, G. Fang, H. Nie, Z. Liu, X. Zhou, X. Chen, S. Huang, Sulfur-doped graphene as an efficient metal-free cathode catalyst for oxygen reduction., *ACS Nano.* 6 (2012) 205–211.
- [152] D. Huang, B. Zhang, S. Li, M. Wang, Y. Shen, Mn₃O₄/Carbon nanotube nanocomposites as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction in alkaline solution, *ChemElectroChem.* 1 (2014) 1531–1536.
- [153] S.K. Konda, M. Amiri, A. Chen, Photoassisted deposition of palladium nanoparticles on carbon nitride for efficient oxygen reduction, *J. Phys. Chem. C.*

120 (2016) 14467–14473.

- [154] Y. Su, Y. Zhu, H. Jiang, J. Shen, X. Yang, W. Zou, J. Chen, C. Li, Cobalt nanoparticles embedded in N-doped carbon as an efficient bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and evolution reactions, *Nanoscale*. 6 (2014) 15080–15089.
- [155] Z. Liang, X. Fan, H. Lei, J. Qi, Y. Li, J. Gao, M. Huo, H. Yuan, W. Zhang, H. Lin, H. Zheng, R. Cao, Cobalt–nitrogen-doped helical carbonaceous nanotubes as a class of efficient electrocatalysts for the oxygen reduction reaction, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 130 (2018) 13371–13375.
- [156] S. Guo, S. Zhang, L. Wu, S. Sun, Co/CoO nanoparticles assembled on graphene for electrochemical reduction of oxygen, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 51 (2012) 11770–11773.
- [157] C.W.B. Bezerra, L. Zhang, K. Lee, H. Liu, J. Zhang, Z. Shi, A.L.B. Marques, E.P. Marques, S. Wu, J. Zhang, Novel carbon-supported Fe-N electrocatalysts synthesized through heat treatment of iron tripyridyl triazine complexes for the PEM fuel cell oxygen reduction reaction, *Electrochim. Acta.* 53 (2008) 7703–7710.
- [158] Z. Li, M. Hassan, A. Sun, X. Bo, M. Zhou, Crab shell-templated Fe and N co-doped mesoporous carbon nanofibers as a highly efficient oxygen reduction reaction electrocatalyst, *ChemistrySelect*. 3 (2018) 3722–3730.
- [159] L. Yang, X. Zeng, D. Wang, D. Cao, Biomass-derived FeNi alloy and nitrogen-codoped porous carbons as highly efficient oxygen reduction and evolution bifunctional electrocatalysts for rechargeable Zn-air battery, *Energy Storage Mater.* 12 (2018) 277–283.
- [160] Y. Liang, Y. Li, H. Wang, J. Zhou, J. Wang, T. Regier, H. Dai, Co₃O₄ nanocrystals on graphene as a synergistic catalyst for oxygen reduction reaction, *Nat. Mater.* 10 (2011) 780–786.
- [161] F. Li, G.F. Han, H.J. Noh, S.J. Kim, Y. Lu, H.Y. Jeong, Z. Fu, J.B. Baek, Boosting oxygen reduction catalysis with abundant copper single atom active sites, *Energy Environ. Sci.* 11 (2018) 2263–2269.
- [162] J. Wu, Z. Yang, X. Li, Q. Sun, C. Jin, P. Strasser, R. Yang, Phosphorus-doped porous carbons as efficient electrocatalysts for oxygen reduction, *J. Mater. Chem. A.* 1 (2013) 9889–9896.
- [163] S. Ratso, I. Kruusenberg, M. Käärrik, M. Kook, R. Saar, M. Pärs, J. Leis, K. Tammeveski, Highly efficient nitrogen-doped carbide-derived carbon materials for oxygen reduction reaction in alkaline media, *Carbon* 113 (2017) 159–169.
- [164] S. Ratso, I. Kruusenberg, M. Käärrik, M. Kook, L. Puust, R. Saar, J. Leis, K. Tammeveski, Highly efficient transition metal and nitrogen co-doped carbide-derived carbon electrocatalysts for anion exchange membrane fuel cells, *J. Power*

Sources. 375 (2018) 233–243.

- [165] S. Ratso, I. Kruusenberg, M. Käärrik, M. Kook, R. Saar, P. Kanninen, T. Kallio, J. Leis, K. Tammeveski, Transition metal-nitrogen co-doped carbide-derived carbon catalysts for oxygen reduction reaction in alkaline direct methanol fuel cell, *Appl. Catal. B Environ.* 219 (2017) 276–286.
- [166] E. Sairanen, M.C. Figueiredo, R. Karinen, A. Santasalo-Aarnio, H. Jiang, J. Sainio, T. Kallio, J. Lehtonen, Atomic layer deposition in the preparation of Bi-metallic, platinum-based catalysts for fuel cell applications, *Appl. Catal. B Environ.* 148–149 (2014) 11–21.
- [167] X. He, F. Yin, S. Yuan, N. Liu, X. Huang, Hybrid spinel oxides/N-doped reduced graphene oxide as highly-active bifunctional electrocatalysts for oxygen reduction/evolution reactions, *ChemElectroChem.* 3 (2016) 1107–1115.
- [168] S. Yang, L. Zhi, K. Tang, X. Feng, J. Maier, K. Müllen, Efficient synthesis of heteroatom (N or S)-doped graphene based on ultrathin graphene oxide-porous silica sheets for oxygen reduction reactions, *Adv. Funct. Mater.* 22 (2012) 3634–3640.
- [169] Y. Su, Y. Zhang, X. Zhuang, S. Li, D. Wu, F. Zhang, X. Feng, Low-temperature synthesis of nitrogen/sulfur co-doped three-dimensional graphene frameworks as efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction, *Carbon* 62 (2013) 296–301.
- [170] Z. Jin, H. Nie, Z. Yang, J. Zhang, Z. Liu, X. Xu, S. Huang, Metal-free selenium doped carbon nanotube/graphene networks as a synergistically improved cathode catalyst for oxygen reduction reaction, *Nanoscale.* 4 (2012) 6455–6460.
- [171] C. Guo, Y. Wu, Z. Li, W. Liao, L. Sun, C. Wang, B. Wen, Y. Li, C. Chen, The oxygen reduction electrocatalytic activity of cobalt and nitrogen Co-doped carbon nanocatalyst synthesized by a flat template, *Nanoscale Res. Lett.* 12 (2017) 144.
- [172] L. Huo, B. Liu, G. Zhang, R. Si, J. Liu, J. Zhang, 2D Layered non-precious metal mesoporous electrocatalysts for enhanced oxygen reduction reaction, *J. Mater. Chem. A.* 5 (2017) 4868–4878.
- [173] W. Hu, N. Yoshida, Y. Hirota, S. Tanaka, N. Nishiyama, Solvothermal co-gelation synthesis of N-doped three-dimensional open macro/mesoporous carbon as efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction, *Electrochem. Commun.* 75 (2017) 9–12.
- [174] D.S. Yang, D. Bhattacharjya, S. Inamdar, J. Park, J.S. Yu, Phosphorus-doped ordered mesoporous carbons with different lengths as efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction in alkaline media, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 16127–16130.
- [175] T. Palaniselvam, V. Kashyap, S.N. Bhange, J.-B. Baek, S. Kurungot, Nanoporous

- graphene enriched with Fe/Co-N active sites as a promising oxygen reduction electrocatalyst for anion exchange membrane fuel cells, *Adv. Funct. Mater.* 26 (2016) 2150–2162.
- [176] S. Ye, A.K. Vijn, Oxygen reduction on an iron-carbonized aerogel nanocomposite electrocatalyst, *J. Solid State Electrochem.* 9 (2005) 146–153.
- [177] H.-J. Zhang, Q.-Z. Jiang, L. Sun, X. Yuan, Z.-F. Ma, Influence of heat treatment on the activity and structure of CoTETA/C catalysts for oxygen reduction reaction, *Electrochim. Acta.* 55 (2010) 1107–1112.
- [178] Y. Li, J. Yang, J. Huang, Y. Zhou, K. Xu, N. Zhao, X. Cheng, Soft template-assisted method for synthesis of nitrogen and sulfur co-doped three-dimensional reduced graphene oxide as an efficient metal free catalyst for oxygen reduction reaction, *Carbon* 122 (2017) 237–246.
- [179] Y. Zhang, M. Chu, L. Yang, W. Deng, Y. Tan, M. Ma, Q. Xie, Synthesis and oxygen reduction properties of three-dimensional sulfur-doped graphene networks, *Chem. Commun.* 50 (2014) 6382.
- [180] W. Wei, H. Liang, K. Parvez, X. Zhuang, X. Feng, K. Müllen, Nitrogen-doped carbon nanosheets with size-defined mesopores as highly efficient metal-free catalyst for the oxygen reduction reaction, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 53 (2014) 1570–1574.
- [181] N. Daems, T. Breugelmanns, I.F.J. Vankelecom, P.P. Pescarmona, Influence of the composition and preparation of the rotating disk electrode on the performance of mesoporous electrocatalysts in the alkaline oxygen reduction reaction, *ChemElectroChem.* 5 (2018) 119–128.
- [182] Y. Wang, A. Kong, X. Chen, Q. Lin, P. Feng, Efficient oxygen electroreduction: Hierarchical porous Fe-N-doped hollow carbon nanoshells, *ACS Catal.* 5 (2015) 3887–3893.
- [183] B.J. Kim, D.U. Lee, J. Wu, D. Higgins, A. Yu, Z. Chen, Iron- and nitrogen-functionalized graphene nanosheet and nanoshell composites as a highly active electrocatalyst for oxygen reduction reaction, *J. Phys. Chem. C.* 117 (2013) 26501–26508.
- [184] H.W. Liang, W. Wei, Z.S. Wu, X. Feng, K. Müllen, Mesoporous metal-nitrogen-doped carbon electrocatalysts for highly efficient oxygen reduction reaction, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 16002–16005.
- [185] A.J.R. Botz, M. Nebel, R.A. Rincón, E. Ventosa, W. Schuhmann, Onset potential determination at gas-evolving catalysts by means of constant-distance mode positioning of nanoelectrodes, *Electrochim. Acta.* 179 (2015) 38–44.
- [186] Y. Hu, X. Zhao, Y. Huang, Q. Li, N.J. Bjerrum, C. Liu, W. Xing, Synthesis of self-supported non-precious metal catalysts for oxygen reduction reaction with preserved nanostructures from the polyaniline nanofiber precursor, *J. Power*

Sources. 225 (2013) 129–136.

- [187] U. Stamenović, N. Gavrilov, I.A. Pašti, M. Otoničar, G. Ćirić-Marjanović, S.D. Škapin, M. Mitrić, V. Vodnik, One-pot synthesis of novel silver-polyaniline-polyvinylpyrrolidone electrocatalysts for efficient oxygen reduction reaction, *Electrochim. Acta.* 281 (2018) 549–561.
- [188] J. Liang, Y. Jiao, M. Jaroniec, S.Z. Qiao, Sulfur and nitrogen dual - doped mesoporous graphene electrocatalyst for oxygen reduction with synergistically enhanced performance, *Angew. Chemie Int. Ed.* 51 (2012) 11496–11500.
- [189] S. Fu, C. Zhu, H. Li, D. Du, Y. Lin, One-step synthesis of cobalt and nitrogen co-doped carbon nanotubes and their catalytic activity for the oxygen reduction reaction, *J. Mater. Chem. A.* 3 (2015) 12718–12722.
- [190] Z. Cui, S. Wang, Y. Zhang, M. Cao, A simple and green pathway toward nitrogen and sulfur dual doped hierarchically porous carbons from ionic liquids for oxygen reduction, *J. Power Sources.* 259 (2014) 138–144.
- [191] S. Zhang, H.M. Kwon, Z. Li, A. Ikoma, K. Dokko, M. Watanabe, Nitrogen-doped inverse opal carbons derived from an ionic liquid precursor for the oxygen reduction reaction, *ChemElectroChem.* 2 (2015) 1080–1085.
- [192] J.X. Wang, F.A. Uribe, T.E. Springer, J. Zhang, R.R. Adzic, Intrinsic kinetic equation for oxygen reduction reaction in acidic media: the double Tafel slope and fuelcell applications, *Faraday Discuss.* 140 (2009) 347–362.
- [193] C. Song, J. Zhang, *PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers*, Springer London, London, 2008.
- [194] V. Stamenković, T. J. Schmidt, A. P. N. Ross, N.M. Marković, Surface composition effects in electrocatalysis: Kinetics of oxygen reduction on well-defined Pt₃Ni and Pt₃Co alloy surfaces, *J. Phys. Chem. B.* 106 (2002) 11970–11979.
- [195] C. Zhang, B. Wang, X. Shen, J. Liu, X. Kong, S.S.C. Chuang, D. Yang, A. Dong, Z. Peng, A nitrogen-doped ordered mesoporous carbon/graphene framework as bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and evolution reactions, *Nano Energy.* 30 (2016) 503–510.
- [196] H. Yin, C. Zhang, F. Liu, Y. Hou, Hybrid of iron nitride and nitrogen-doped graphene aerogel as synergistic catalyst for oxygen reduction reaction, *Adv. Funct. Mater.* 24 (2014) 2930–2937.
- [197] S.M. Unni, V.M. Dhavale, V.K. Pillai, S. Kurungot, High Pt utilization electrodes for polymer electrolyte membrane fuel cells by dispersing Pt particles formed by a preprecipitation method on carbon “polished” with polypyrrole, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 14654–14661.
- [198] P. Zhang, F. Sun, Z. Xiang, Z. Shen, J. Yun, D. Cao, ZIF-derived in situ

- nitrogen-doped porous carbons as efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 442–450.
- [199] X. Cheng, J. Zhang, Y. Tang, C. Song, J. Shen, D. Song, J. Zhang, Hydrogen crossover in high-temperature PEM fuel cells, *J. Power Sources.* 167 (2007) 25–31.
- [200] E. Bayram, G. Yilmaz, S. Mukerjee, A solution-based procedure for synthesis of nitrogen doped graphene as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction reactions in acidic and alkaline electrolytes, *Appl. Catal. B Environ.* 192 (2016) 26–34.
- [201] L. Zhang, Z. Xia, Mechanisms of oxygen reduction reaction on nitrogen-doped graphene for fuel cells, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 11170–11176.
- [202] Z. Chen, D. Higgins, H. Tao, R.S. Hsu, Z. Chen, Highly active nitrogen-doped carbon nanotubes for oxygen reduction reaction in fuel cell applications, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 21008–21013.
- [203] H. Li, W. Kang, L. Wang, Q. Yue, S. Xu, H. Wang, J. Liu, Synthesis of three-dimensional flowerlike nitrogen-doped carbons by a copyrolysis route and the effect of nitrogen species on the electrocatalytic activity in oxygen reduction reaction, *Carbon* 54 (2013) 249–257.
- [204] Z. Luo, S. Lim, Z. Tian, J. Shang, L. Lai, B. MacDonald, C. Fu, Z. Shen, T. Yu, J. Lin, Pyridinic N doped graphene: synthesis, electronic structure, and electrocatalytic property, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 8038–8044.
- [205] B. Zheng, J. Wang, F.-B. Wang, X.-H. Xia, Synthesis of nitrogen doped graphene with high electrocatalytic activity toward oxygen reduction reaction, *Electrochem. Commun.* 28 (2013) 24–26.
- [206] H. Niwa, K. Horiba, Y. Harada, M. Oshima, T. Ikeda, K. Terakura, J. ichi Ozaki, S. Miyata, X-ray absorption analysis of nitrogen contribution to oxygen reduction reaction in carbon alloy cathode catalysts for polymer electrolyte fuel cells, *J. Power Sources.* 187 (2009) 93–97.
- [207] X. Qing, J. Shi, C. Ma, M. Fan, Z. Bai, Z. Chen, J. Qiao, J. Zhang, Simultaneous formation of nitrogen and sulfur-doped transition metal catalysts for oxygen reduction reaction through pyrolyzing carbon-supported copper phthalocyanine tetrasulfonic acid tetrasodium salt, *J. Power Sources.* 266 (2014) 88–98.
- [208] D. Deng, L. Yu, X. Pan, S. Wang, X. Chen, P. Hu, L. Sun, X. Bao, Size effect of graphene on electrocatalytic activation of oxygen, *Chem. Commun.* 47 (2011) 10016.
- [209] S. Chen, J. Bi, Y. Zhao, L. Yang, C. Zhang, Y. Ma, Q. Wu, X. Wang, Z. Hu, Nitrogen-doped carbon nanocages as efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction., *Adv. Mater.* 24 (2012) 5593–5597.

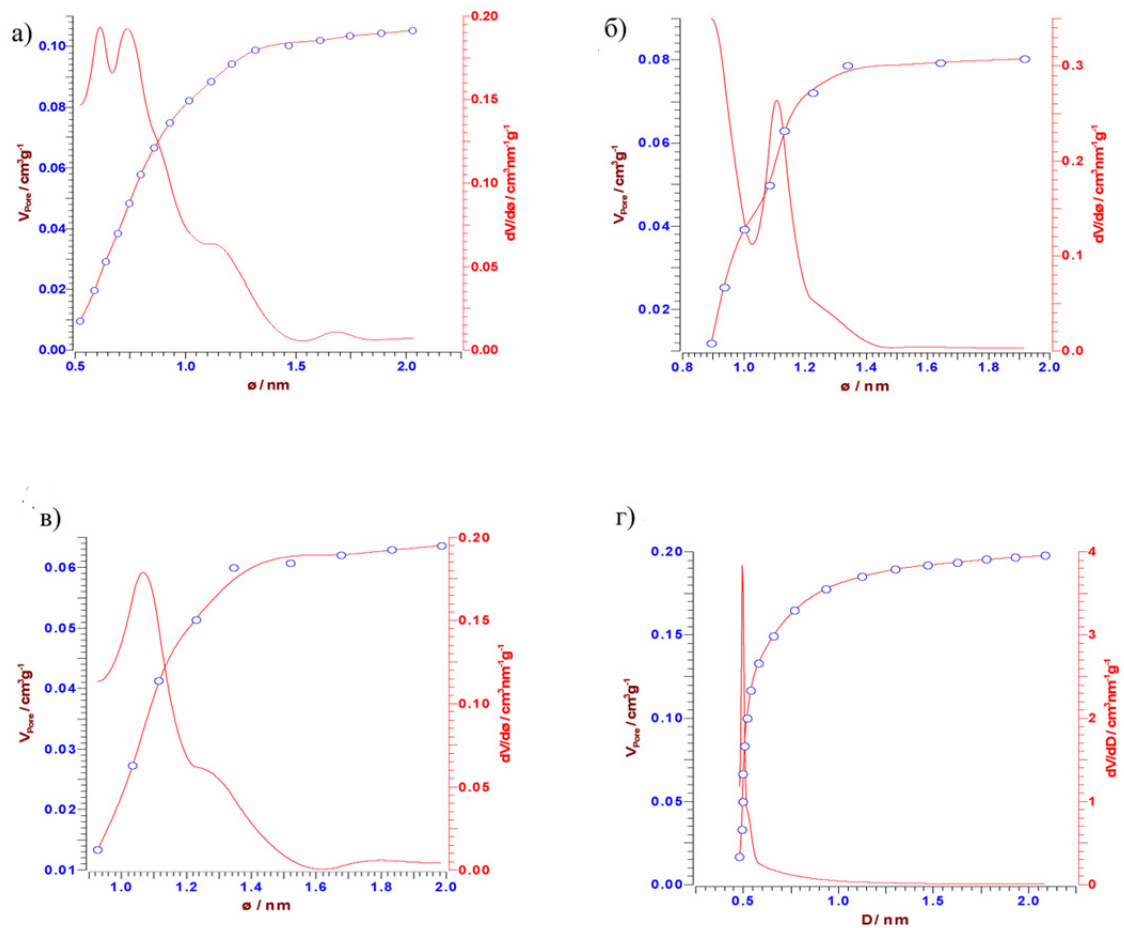
- [210] B. Qiu, C. Pan, W. Qian, Y. Peng, L. Qiu, F. Yan, Nitrogen-doped mesoporous carbons originated from ionic liquids as electrode materials for supercapacitors, *J. Mater. Chem. A*. 1 (2013) 6373–6378.
- [211] L. Miao, H. Duan, M. Liu, W. Lu, D. Zhu, T. Chen, L. Li, L. Gan, Poly(ionic liquid)-derived, N, S-codoped ultramicroporous carbon nanoparticles for supercapacitors, *Chem. Eng. J.* 317 (2017) 651–659.
- [212] J. Biemolt, I.M. Denekamp, T.K. Slot, G. Rothenberg, D. Eisenberg, Boosting the supercapacitance of nitrogen-doped carbon by tuning surface functionalities, *ChemSusChem*. 10 (2017) 4018–4024.
- [213] W. Xing, S.Z. Qiao, R.G. Ding, F. Li, G.Q. Lu, Z.F. Yan, H.M. Cheng, Superior electric double layer capacitors using ordered mesoporous carbons, *Carbon N. Y.* 44 (2006) 216–224.
- [214] C. Moreno-Castilla, M.B. Dawidziuk, F. Carrasco-Marín, E. Morallón, Electrochemical performance of carbon gels with variable surface chemistry and physics, *Carbon* 50 (2012) 3324–3332.
- [215] K.W. Nam, K.H. Kim, E.S. Lee, W.S. Yoon, X.Q. Yang, K.B. Kim, Pseudocapacitive properties of electrochemically prepared nickel oxides on 3-dimensional carbon nanotube film substrates, *J. Power Sources*. 182 (2008) 642–652.
- [216] L. Li, E. Liu, H. Shen, Y. Yang, Z. Huang, X. Xiang, Y. Tian, Charge storage performance of doped carbons prepared from polyaniline for supercapacitors, *J. Solid State Electrochem.* 15 (2011) 175–182.
- [217] C. Vix-Guterl, E. Frackowiak, K. Jurewicz, M. Friebe, J. Parmentier, F. Béguin, Electrochemical energy storage in ordered porous carbon materials, *Carbon* 43 (2005) 1293–1302.
- [218] H. Oda, A. Yamashita, S. Minoura, M. Okamoto, T. Morimoto, Modification of the oxygen-containing functional group on activated carbon fiber in electrodes of an electric double-layer capacitor, *J. Power Sources*. 158 (2006) 1510–1516.
- [219] B. Xie, Y. Chen, M. Yu, S. Zhang, L. Lu, Z. Shu, Y. Zhang, Phosphoric acid-assisted synthesis of layered MoS₂/graphene hybrids with electrolyte-dependent supercapacitive behaviors, *RSC Adv.* 6 (2016) 89397–89406.
- [220] Z.H. Huang, T.Y. Liu, Y. Song, Y. Li, X.X. Liu, Balancing the electrical double layer capacitance and pseudocapacitance of hetero-atom doped carbon, *Nanoscale*. 9 (2017) 13119–13127.
- [221] Y.H. Lee, K.H. Chang, C.C. Hu, Differentiate the pseudocapacitance and double-layer capacitance contributions for nitrogen-doped reduced graphene oxide in acidic and alkaline electrolytes, *J. Power Sources*. 227 (2013) 300–308.
- [222] Y.J. Oh, J.J. Yoo, Y. Il Kim, J.K. Yoon, H.N. Yoon, J.H. Kim, S. Bin Park,

- Oxygen functional groups and electrochemical capacitive behavior of incompletely reduced graphene oxides as a thin-film electrode of supercapacitor, *Electrochim. Acta.* 116 (2014) 118–128.
- [223] Z. Jovanovic, D. Bajuk-Bogdanović, S. Jovanović, Ž. Mravik, J. Kovač, I. Holclajtner-Antunović, M. Vujković, The role of surface chemistry in the charge storage properties of graphene oxide, *Electrochim. Acta.* 258 (2017) 1228–1243.
- [224] D. Hulicova-Jurcakova, M. Seredych, G.Q. Lu, T.J. Bandosz, Combined effect of nitrogen- and oxygen-containing functional groups of microporous activated carbon on its electrochemical performance in supercapacitors, *Adv. Funct. Mater.* 19 (2009) 438–447.
- [225] Y. Deng, Y. Xie, K. Zou, X. Ji, Review on recent advances in nitrogen-doped carbons: preparations and applications in supercapacitors, *J. Mater. Chem. A.* 4 (2016) 1144–1173.
- [226] B. Xu, S. Hou, G. Cao, F. Wu, Y. Yang, Sustainable nitrogen-doped porous carbon with high surface areas prepared from gelatin for supercapacitors, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 19088–19093.
- [227] L. Sun, L. Wang, C. Tian, T. Tan, Y. Xie, K. Shi, M. Li, H. Fu, Nitrogen-doped graphene with high nitrogen level via a one-step hydrothermal reaction of graphene oxide with urea for superior capacitive energy storage, *RSC Adv.* 2 (2012) 4498–4506.
- [228] O. Ornelas, J.M. Sieben, R. Ruiz-Rosas, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, J. Geng, N. Soin, E. Siores, B.F.G. Johnson, On the origin of the high capacitance of nitrogen-containing carbon nanotubes in acidic and alkaline electrolytes, *Chem. Commun.* 50 (2014) 11343–11346.
- [229] G. Lota, K. Lota, E. Frackowiak, Nanotubes based composites rich in nitrogen for supercapacitor application, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 1828–1832.
- [230] H.-L. Guo, P. Su, X. Kang, S.-K. Ning, Synthesis and characterization of nitrogen-doped graphene hydrogels by hydrothermal route with urea as reducing-doping agents, *J. Mater. Chem. A.* 1 (2013) 2248–2255.
- [231] W. Deng, Y. Zhang, L. Yang, Y. Tan, M. Ma, Q. Xie, Sulfur-doped porous carbon nanosheets as an advanced electrode material for supercapacitors, *RSC Adv.* 5 (2015) 13046–13051.
- [232] C. Cougnon, E. Lebègue, G. Pognon, Impedance spectroscopy study of a catechol-modified activated carbon electrode as active material in electrochemical capacitor, *J. Power Sources.* 274 (2015) 551–559.
- [233] M. Arulepp, J. Leis, M. Lätt, F. Miller, K. Rumma, E. Lust, A.F. Burke, The advanced carbide-derived carbon based supercapacitor, *J. Power Sources.* 162 (2006) 1460–1466.

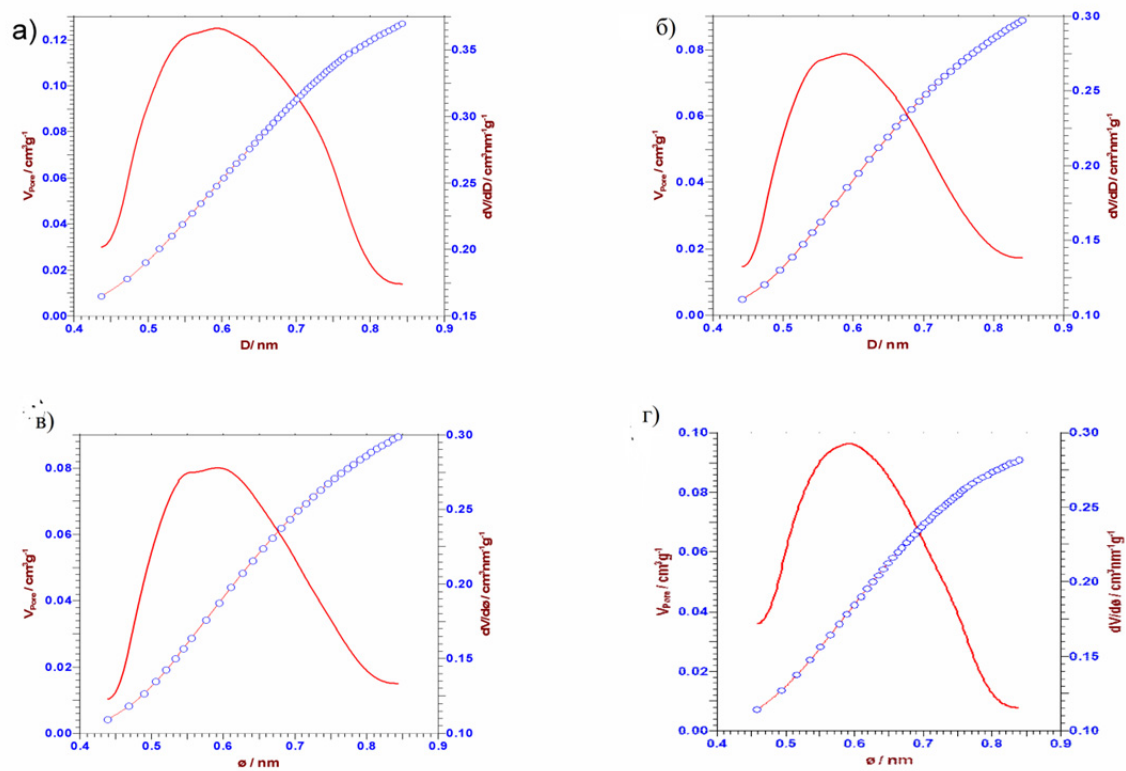
- [234] J. Zhou, Z. Zhang, W. Xing, J. Yu, G. Han, W. Si, S. Zhuo, Nitrogen-doped hierarchical porous carbon materials prepared from meta-aminophenol formaldehyde resin for supercapacitor with high rate performance, *Electrochim. Acta.* 153 (2015) 68–75.
- [235] Z. Liu, K. Xiao, H. Guo, X. Ning, A. Hu, Q. Tang, B. Fan, Y. Zhu, X. Chen, Nitrogen-doped worm-like graphitized hierarchical porous carbon designed for enhancing area-normalized capacitance of electrical double layer supercapacitors, *Carbon* 117 (2017) 163–173.
- [236] J. Kavil, P.M. Anjana, P. Periyat, R.B. Rakhi, One-pot synthesis of g-C₃N₄/MnO₂ and g-C₃N₄/SnO₂ hybrid nanocomposites for supercapacitor applications, *Sustain. Energy Fuels.* 2 (2018) 2244–2251.

8. ПРИЛОЗИ

Прилог А. Распoдела микропора за S/N-СВ_{min}, ЈТК, ХТК+ЈТ и ХТК добијена Хорват и Кавазое методом

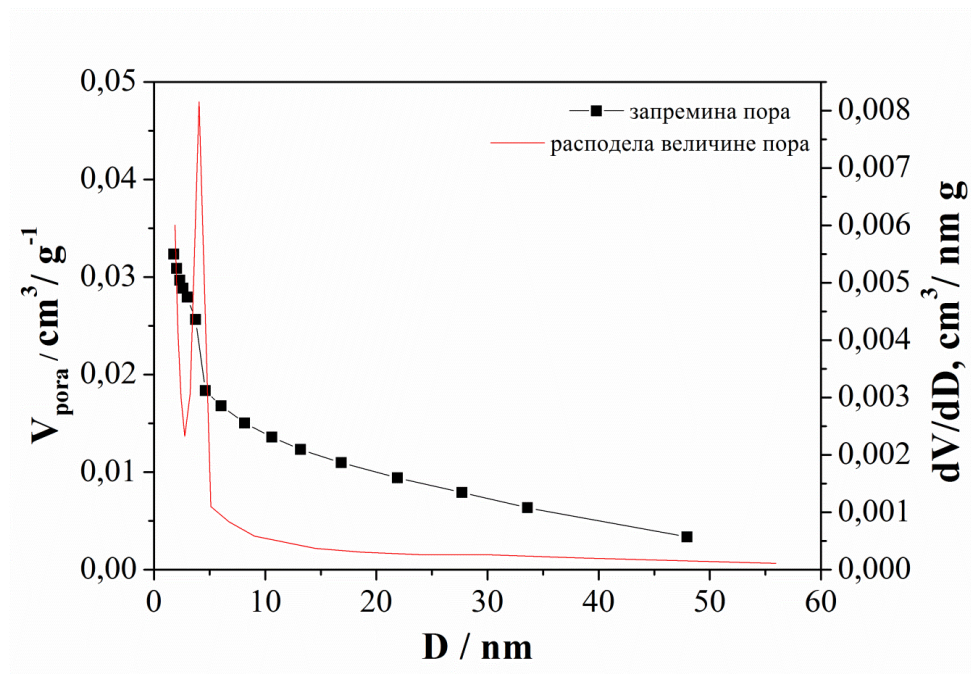


Слика А1. Распoдела микропора за а) S/N-СВ_{min}, б) ЈТК, в) ХТК+ЈТ и г) ХТК добијена Хорват Кавазое методом из N₂ сорпционих мерења.



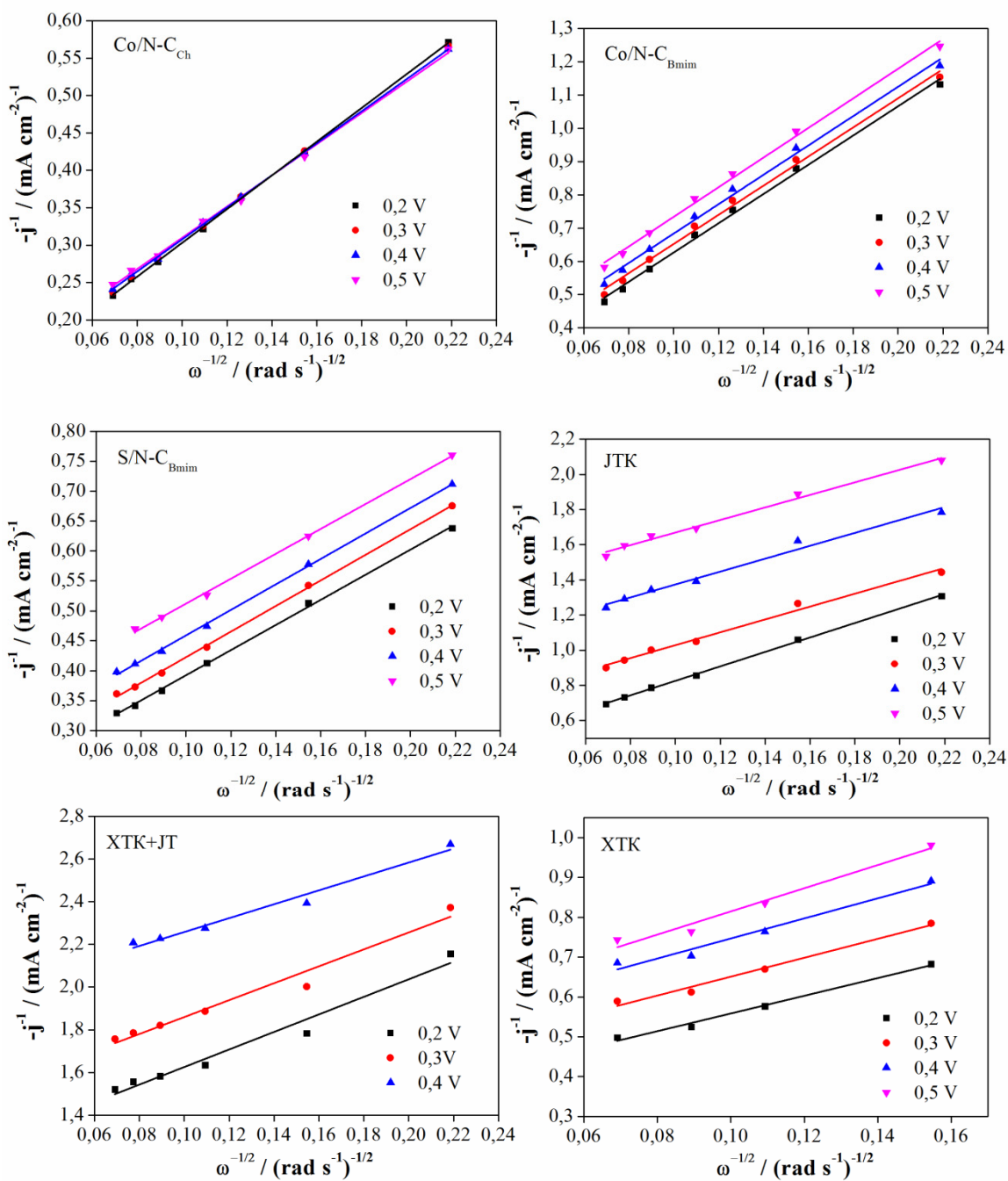
Слика А2. Расподела микропора за а) S/N- C_{Bmin} , б) ЈТК, в) ХТК+ЈТ и г) ХТК добијена Хорват Кавазое методом из CO_2 сорпционих мерења.

Прилог Б. Укупна запремина и расподела величине пора за Co/N-
C_{ch}



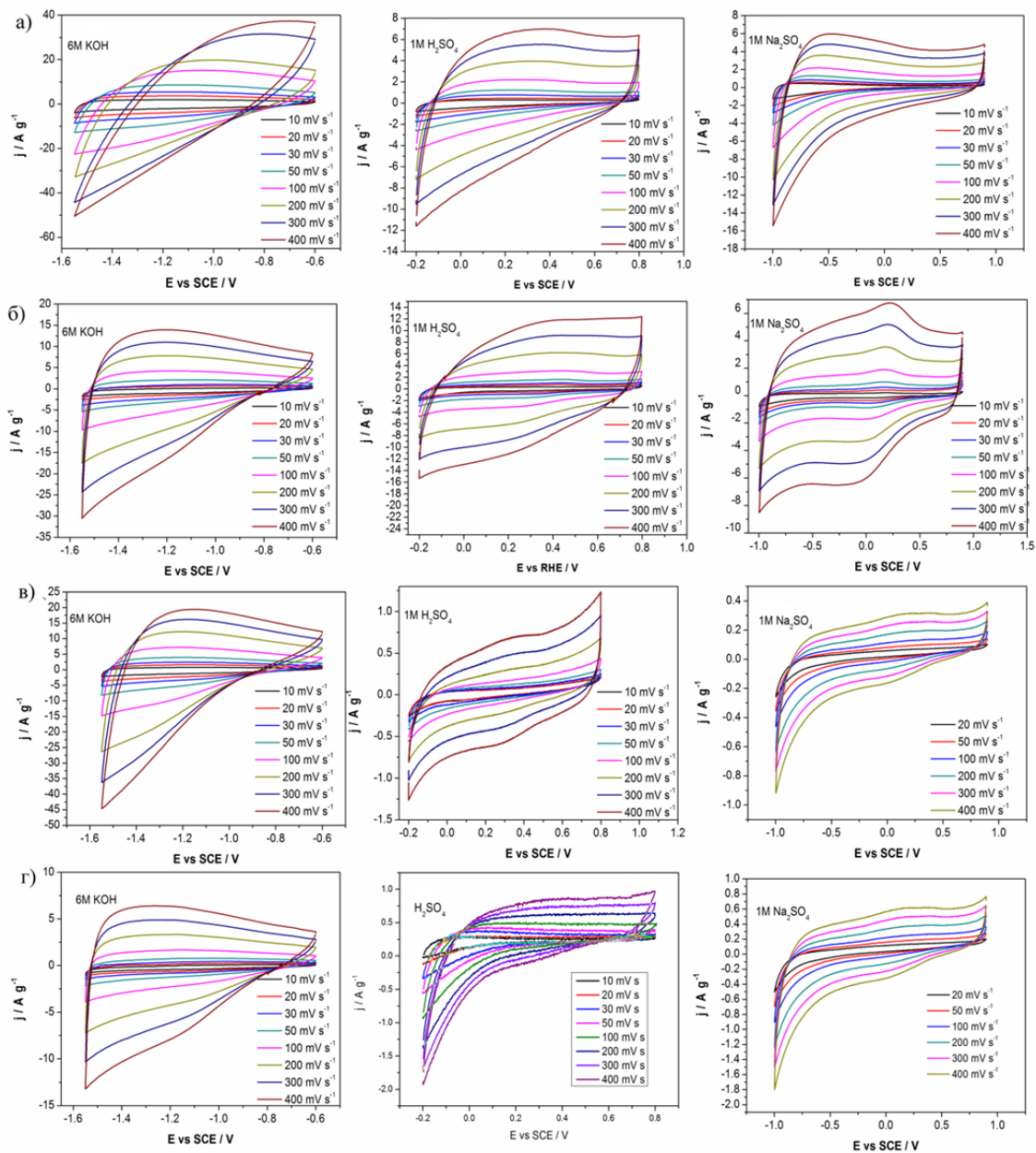
Слика Б1. Укупна запремина пора и расподела величине пора по запремини за Co/N-C_{ch} добијена из N₂ сорпционих мерења.

Прилог В. Кутеки-Левичеве праве за испитиване материјале



Слика В1. Кутеки-Левичеве праве за све испитиване материјале.

Прилог Г. Циклична волтаметрија за S/N-C_{Bmim}, ЈТК, ХТК+ЈТ и ХТК при различитим брзинама поларизације



Слика Г1. Циклична волтаметрија за а) S/N-C_{Bmim}, б) ЈТК, в) ХТК+ЈТ и г) ХТК у 6 М КОН, 1 М H₂SO₄ и 1 М Na₂SO₄

Прилог Д. Биографија, библиографија кандидата и изјаве прописане од стране Универзитета у Београду

Биографија кандидата

Никола Здолшек рођен је 4. септембра 1989. године у Београду, где је завршио основну и средњу школу. Академске 2008/2009 године уписао је Факултет за физичку хемију Универзитета у Београду, на коме је 2013. године дипломирао са просечном оценом 8,27. Мастер студије завршио је на истом факултету са просечном оценом 10,0. Од академске 2014/2015 године је студент докторских академских студија на Факултету за физичку хемију. Од марта 2015. године укључен је у рад групе за сепарациону хемију, Лабораторије за физику у Институту за нуклеарне науке „Винча“ као истраживач приправник, а од јануара 2017. године као истраживач сарадник. Од 2018. године укључен је у Центар за водоничну енергетику и обновљиве изворе енергије, центар изузетних вредности у Институту за нуклеарне науке „Винча“. Бави се применом јонских течности у синтези порозних угљеничних материјала са применом у горивним хелијама и складиштењу енергије. У периоду од октобра до децембра 2016. године боравио је у Институту за хемију фундаменталних процеса Чешке академије наука преко COST акције CM1206. Затим наредне године у периоду од априла до јула борави у истој институцији као стипенциста СЕЕPUS фондације. Током боравка бавио се синтезом јонских течности и њиховом применом у термалним батеријама и складиштењу топлоте. У току свог досадашњег рада, аутор је на пет радова у врхунским међународним часописима (категорије M21).

Библиографија аутора

Из тезе кандидата проистекла су два рада у врхунским међународним часописима (категорије M21):

1. **N. Zdolšek**, A. Dimitrijević, M. Bendova, J. Krstić, R. P. Rocha, J. L. Figueiredo, D. Bajuk-Bogdanović, T. Trtić-Petrović, B. Šljukić, Electrocatalytic activity of ionic-liquid-derived porous carbon materials for the oxygen reduction reaction, *ChemElectroChem* 5(7) (2018): 1037-1046.
2. **N. Zdolšek**, R. P. Rocha, J. Krstić, T. Trtić-Petrović, B. Šljukić, J. L. Figueiredo, M. Vujković, *Electrochemical investigation of ionic liquid-derived porous carbon materials for supercapacitors: pseudocapacitance versus electrical double layer*. *Electrochimica Acta* 298 (2019): 541-551.

И три саопштења са међународног скупа штампано у изводу (M34):

1. **N. Zdolšek**, A. Dimitrijević, J. Krstić, M. Vujković, B. Šljukić, T. Trtić-Petrović, *Charge storage and electrocatalysis of oxygen reduction reaction on ionic-liquid-derived carbon materials*, mESC-IS 2018, 3rd Int. Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion, 10-12. September 2018., Belgrade, Serbia, Book of abstract, pp. 80
2. **N. Zdolšek**, A. Dimitrijević, T. Trtić-Petrović, *Ionic liquids - from separation to new carbon materials*, 2nd Workshop of French, Croatian and Serbian Researchers on Hydrogen Storage and Energy Related Materials, Belgrade, October 3-4, 2017, Program and the book of abstracts, p. 15, ISBN 978-86-7306-142-9.
3. **N. Zdolšek**, A. Dimitrijević, T. Trtić-Petrović, J. Krstić, D. Bajuk-Bogdanović, B. Šljukić, *From green solvent to carbon materials: application of ionic liquid derived carbon for oxygen reduction*, 2nd International meeting on material science for energy related application, Beograd 29-30.9.2016, Book of abstracts. p. 74

Изјава о ауторству

Потписани-а Никола Здолшек

број индекса 2014/0305

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

ЈОНСКЕ ТЕЧНОСТИ КАО МЕДИЈУМИ И ПРЕКУРСОРИ ЗА СИНТЕЗУ ПОРОЗНИХ
УГЉЕНИЧНИХ МАТЕРИЈАЛА ЗА ПРИМЕНУ У ГОРИВНИМ ЋЕЛИЈАМА И
СКЛАДИШТЕЊУ ЕНЕРГИЈЕ

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, _____

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Никола Здолшек

Број индекса 2014/0305

Студијски програм докторске академске студије физичке хемије

Наслов рада ЈОНСКЕ ТЕЧНОСТИ КАО МЕДИЈУМИ И ПРЕКУРСОРИ ЗА
СИНТЕЗУ ПОРОЗНИХ УГЉЕНИЧНИХ МАТЕРИЈАЛА ЗА
ПРИМЕНУ У ГОРИВНИМ ЋЕЛИЈАМА И СКЛАДИШТЕЊУ ЕНЕРГИЈЕ

Ментор проф.др Биљана Шљукић Паунковић

Др Татјана Тртић-Петровић

Потписани/а _____

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, _____

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

ЈОНСКЕ ТЕЧНОСТИ КАО МЕДИЈУМИ И ПРЕКУРСОРИ ЗА СИНТЕЗУ
ПОРОЗНИХ УГЉЕНИЧНИХ МАТЕРИЈАЛА ЗА ПРИМЕНУ У ГОРИВНИМ
ЋЕЛИЈАМА И СКЛАДИШТЕЊУ ЕНЕРГИЈЕ

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, _____

1. Ауторство - Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. Ауторство – без прераде. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.