

Primena ugljeničnih materijala dobijenih karbonizacijom elektrohemijski geliranih alginata i hitozana u superkondenzatorima

OLIVERA O. LUŽANIN, Univezitet u Beogradu,

Fakultet za fizičku hemiju, Beograd

ALEKSANDRA M JANOŠEVIĆ LEŽAIĆ, Univezitet u Beogradu,

Farmaceutski fakultet, Beograd

NEMANJA M. GAVRILOV, Univezitet u Beogradu,

Fakultet za fizičku hemiju, Beograd

Originalni naučni rad

UDC: 621.319.4.011.4

DOI: 10.5937/tehnika2005545L

Cilj ovog rada je ispitivanje kapacitivnih karakteristika ugljenika dobijenih karbonizacijom elektrohemijski sintetisanih gelova na bazi alginata (CA-i, CA-3i, CA-3n), hitozana (CH-i), kao i njihovih kompozita (CHA-i) korišćenjem ciklovoltometrije. Njihove karakteristike ispitane su u 6M KOH i 0,5M H₂SO₄. Specifični kapaciteti materijala u kiseloj sredini pri brzini polarizacije od 2 mV/s opadaju prema sledećem nizu: C-A-i > C-HA-i > C-A-3i > C-A-3n > C-H-i, pri čemu najveća vrednost specifičnog kapaciteta iznosi 362 F/g. Takođe, na osnovu dobijenih rezultata uočen je velik pad kapaciteta koji prati povećanje brzine polarizacije radne elektrode. Kapacitivna svojstva pomenutih materijala uspešno su razdvojena primenom Trasatijeve (Trasatti) i Danove (Dunn) metode, i rezultati dobijeni u okviru obe metode međusobno su u velikoj meri saglasni. Pokazano je da je dominantan oblik skladištenja energije preko faradejevskih reakcija, odnosno udeo pseudokapacitivnosti je velik kod svih materijala. Najveći udeo kapaciteta dvojnog sloja u kiseloj sredini zabeležen je kod C-H-i, dok je u baznoj sredini najveći udeo kapaciteta dvojnog sloja prisutan kod materijala C-A-3n kao posledica činjenice da elektrohemijska aktivnost površinskih grupa (kiseoničnih i/ili azotnih) zavisi od pH.

Ključne reči: kondenzator, kapacitet, ciklovoltometrija, dvojni električni sloj, pseudokapacitet karbonizacija, alginat, hitozan

1. UVOD

Elektrohemijski uređaji za skladištenje i konverziju energije potencijalno mogu da reše problem nesklada između trenutno proizvedene energije iz sistema obnovljivih izvora i potrošnje [1] Elektrohemijski kondenzatori predstavljaju jednu klasu uređaja za skladištenje energije i mogu se podeliti u tri grupe na osnovu vrednosti kapaciteta odnosno mehanizma skladištenja energije: Kondenzatori sa dvojnim električnim slojem (Electrochemical Double Layer Capacitors – EDLC), pseudokondenzatori (PC) i hibridni kondenzatori. Pseudo kondenzatori su posebno interesantni zbog brzog i reverzibilnog prenosa naelektrisanja na površini elektrode tj. mehanizam akumulacije

uključuje reverzibilne oksido-redukcione reakcije između jona elektrolita i aktivnih površinskih funkcionalnih grupa elektrodnog materijala [2,3]. Izbor elektrodnog materijala u elektrohemijskim kondenzatorima od presudnog je značaja za performanse ovog uređaja za skladištenje energije [4].

U zavisnosti od izbora materijala menjaće se i udeo pseudokapacitivnosti. Tri najvažnije, odnosno najčešće korišćene grupe materijala u modernim superkondenzatorima su materijali na bazi ugljenika, provodni polimeri i oksidi prelaznih metala.

Uzorci sintetisani u okviru ovog rada bazirani su na prirodnim polimerima, alginatu i hitozanu. Alginat je široko rasprostranjeni polisaharid koji se nalazi u ćelijskim zidovima mrkih algi kao što su *lessonia*, *ascophyllum* i *laminaria* [5] i prirodni je kopolimer koji se sastoji od linearnih blokova $\beta(1-4)$ manuronata i $\beta(1-4)$ guluronata, Slika 1. Raspored monomernih jedinica može se razlikovati, a postoje tri osnovna tipa alginata – alginat kod kog su dominantni G blokovi, kod kog su dominantni M blokovi i alginat kod kog su

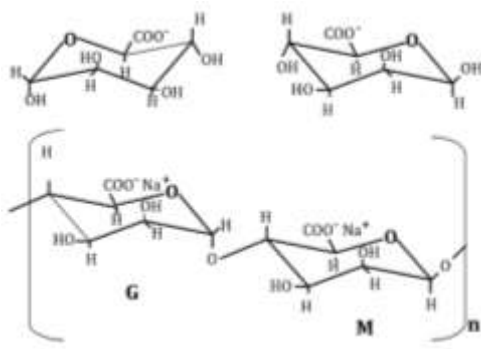
Adresa autora: Olivera Lužanin, Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, Studentski trg 12

e-mail: Olivera.Luzanin@ki.si

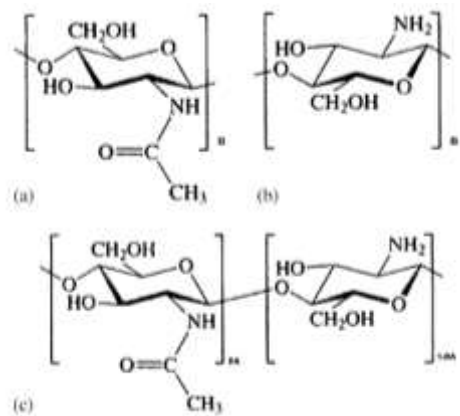
Rad primljen: 31.07.2020.

Rad prihvaćen: 27.08.2020.

GM blokovi alternirajući. Komercijalno dostupan alginat je u formi belog kristalnog praha. Način umrežavanja alginata, dodatkom dvovalentnih ili trovalentnih katjona (poput jona kalcijuma) ili posredstvom drugih agenasa, zavisi u velikoj meri od prisustva G monomernih blokova [6], koji određuju njegove mehaničke osobine. Pored sastava alginatnog praha za dobijanje hidrogelova važna je i rastvorljivost alginata na koju u velikoj meri utiče pH vrednost rastvora [6].



Slika 1 - Struktura monomera alginata i GM bloka alginata



Slika 2 - Struktura monomernih jedinica hitozana i njihova veza u polisaharidu

Sa druge strane, hitin je aminoglukopiran, najrasprostranjeniji polimer posle celuloze, sastavni deo egzoskeleta zglavkara poput krabe i jastoga. Deacetilizacijom hitina u baznoj sredini, do oko 50%, dobija se hitozan, najvažniji derivat hitina. Hitozan, slika 2, je prirodni linearni biopoliaminosaharid koji je po svojim karakteristikama slaba baza i nerastvoran je u vodi i organskim rastvaračima. Međutim, rastvoran je u razblaženim rastvorima sirćetne kiseline, na pH između 6 i 7 [7].

Ovaj rad ima za cilj ispitivanje kapacitivnih karakteristika ugljenika dobijenih karbonizacijom gelova na bazi alginata i hitozana. Ovi prirodni biopolimeri su potpuno neškodljivi po zdravlje i okolinu, a njihova ekstrakcija i sinteza veoma su jednostavni, što je izuzetno povoljno kako sa komercijalne strane tako i sa stanovišta zaštite životne sredine.

2. EKSPERIMENTALNI RAD

Hemikalije. U ovom radu korišćeni su komercijalno dostupni prahovi natrijum alginata (Carl Roth, Germany) i hitozana (medium molecular weight, 190-130 kDa, Sigma, USA).

Sinteza uzoraka. Sedam uzoraka sintetisanih u okviru ovog rada dobijeno je oksidacijom bakarne elektrode pri čemu lokano nagrađeni joni Cu^{2+} vrše umrežavanje alginatnih lanaca. Bakarna elektroda je pre sinteze mehanički čišćena od eventualnih nečistoća. Metalna onečišćenja su uklanjana tretmanom 0,5 M H_2SO_4 , dok su organske nečistoće uklanjane 3M rastvorom NaOH. S obzirom na oksidaciju bakra koja se dešava kada je elektroda na vazduhu, postupak čišćenja elektrode ponovljen je pre svake sinteze.

Uzorci C-A-i i C-A-n dobijeni su iz 2% rastvora alginata pri naponu od 1,5V u odnosu na platinsku elektrodu, u trajanju od 30 minuta. Izdvojenom gel je nakon uklanjanja sa bakarne elektrode izmerena masa i stavljen na sušenje 24 sata.

Uzorci C-HA-i i C-HA-n sintetisani su iz rastvora koji je u odnosu 1:1 sadržao 2% alginat i rastvor hitozana. U 50 ml 1% rastvor sirćetne kiseline dodato je 0,103 g hitozana. Rastvor je zatim zagrevan, uz intenzivno mešanje do 70°C. Nakon 24 sata rastvor je ohlađen. Kako bi izdvajanje bilo što efikasnije pH vrednost rastvora bi trebalo da se nalazi u opsegu od 5 do 6. 25 ml tako dobijenog rastvora i 25 ml 2% alginata pomešani su, a zatim su u rastvor uronjene bakarna i platinska elektroda. Sinteza je rađena iz istog rastvora dva puta, pri naponu od 1,5V u odnosu na platinsku elektrodu i u trajanju od 30 minuta. Nakon sinteze gelovi su uklonjeni sa elektrode i sušeni 24 sata.

Uzorci C-A-3i i C-A-3n sintetisani su iz rastvora 2% alginata, ali pri naponu od 3 V u trajanju od pola sata. S obzirom na to da jačina struje znatno utiče na umrežavanje polimera na elektrodi, u slučaju ova dva uzorka dobijena je znatno veća količina gela. Za razliku od prethodnih slučajeva, u slučaju uzoraka C-A-3i i C-A-3n gelovi nisu bili u potpunosti prozirni, već su bile vidljive naslage elementarnog bakra koji je izdvojen zajedno sa gelom. Uzorci su nakon uklanjanja sa elektrode sušeni 24 sata.

Uzorak C-H-i sintetisan je iz rastvora hitozana. Rastvor je pripreman identično kao i u slučaju uzoraka C-HA-i i C-HA-n. Nakon sinteze uzorak C-H-i je sušen 24 sata.

Uzorci C-A-i, C-HA-i, C-A-3i i C-H-i su ispirani od bakra u 0,5 M rastvoru H_2SO_4 , nakon čega su ponovo sušeni.

Karbonizacija uzorka. Nakon sušenja svi pripremljeni uzorci su karbonizovani u inertoj atmosferi argona na temperaturi od 750°C u trajanju od 2h. U procesu karbonizacije uzorci su značajno izgubili na

masi, zadržavajući svega 10% početne vrednosti. Uzorci C-A-n, C-HA-n i C-A-3n ispirani su od bakra nakon karbonizacije. Nakon dodavanja 0,5 M H₂SO₄ uzorci C-A-n i C-HA-n u potpunosti su se rastvorili, dok je uzorak C-A-3n pokazao znatno veću stabilnost u kiselj sredini. Pretpostavka je da je kod C-A-3n postignut veći stepen umrežavanja alginata, zbog veće količine oksidovanog bakra tokom sinteze, što uzrokuje manju rastvorljivost ovog uzorka nakon ispiranja bakra. Iz ovog razloga, za uzorke C-A-n i C-HA-n, nije bilo moguće elektrohemijski ispitati kapacitivne karakteristika.

Priprema elektrode. 5 mg uzorka je nakon odmeravanja kvantitativno preneto u epruvetu. Nakon dodavanja 400 µl 70% etanola, epruveta je ostavljena 15 minuta u ultrazvučnom kupatilu. Nakon dodavanja 10 µl 5% rastvora Nafiona i 590 µl destilovane vode, epruveta je vraćena u ultrazvučno kupatilo još 15 minuta. Rotirajuća disk elektroda od staklastog ugljenika (površine 0,196 cm²) polirana je do finog sjaja vodenom suspenzijom aluminijum-oksida, a zatim isprana destilovanom vodom. Nakon sušenja na nju je naneto 10 µl uzorka iz epruvete, koji je sušen u atmosferi N₂. Kapacitivna svojstva sintetisanih materijala ispitivana su u baznoj i kiselj sredini. Kao elektroliti korišćeni su 0,5M H₂SO₄ i 3M KOH. Za ispitivanje kapacitivnih karakteristika sintetisanih materijala korišćena je staklena troelektrodna ćelija i uređaj Ivium VO1107 potencijostat/galvanostat. Kao pomoćna elektroda korišćena je platinska elektroda, dok je kao referentna elektroda korišćena zasićena kalomelska elektroda (saturated calomel electrode – SCE). Uzorci su snimani pri različitim brzinama polarizacije – 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200 i 400 mV/s. Nakon završenog snimanja elektrode su ispirane, a elektrolit promenjen. Postupak snimanja ciklovoltamograma ponovljen je i u baznoj sredini.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

Dobijeni ciklovoltamogrami u kiselj sredini prikazani su na slici 3, dok su ciklovoltamogrami u baznoj sredini prikazani na slici 4. Dobijeni ciklovoltamogrami nemaju pravougaoni oblik koji je karakterističan za idealno ponašanje kondenzatora. Sa povećanjem brzine polarizacije povećava se i površina ispod krive ciklovoltamograma, ali oblik ostaje sličan, nezavisno od brzine polarizacije, sa izuzetkom C-A-i u baznoj sredini.

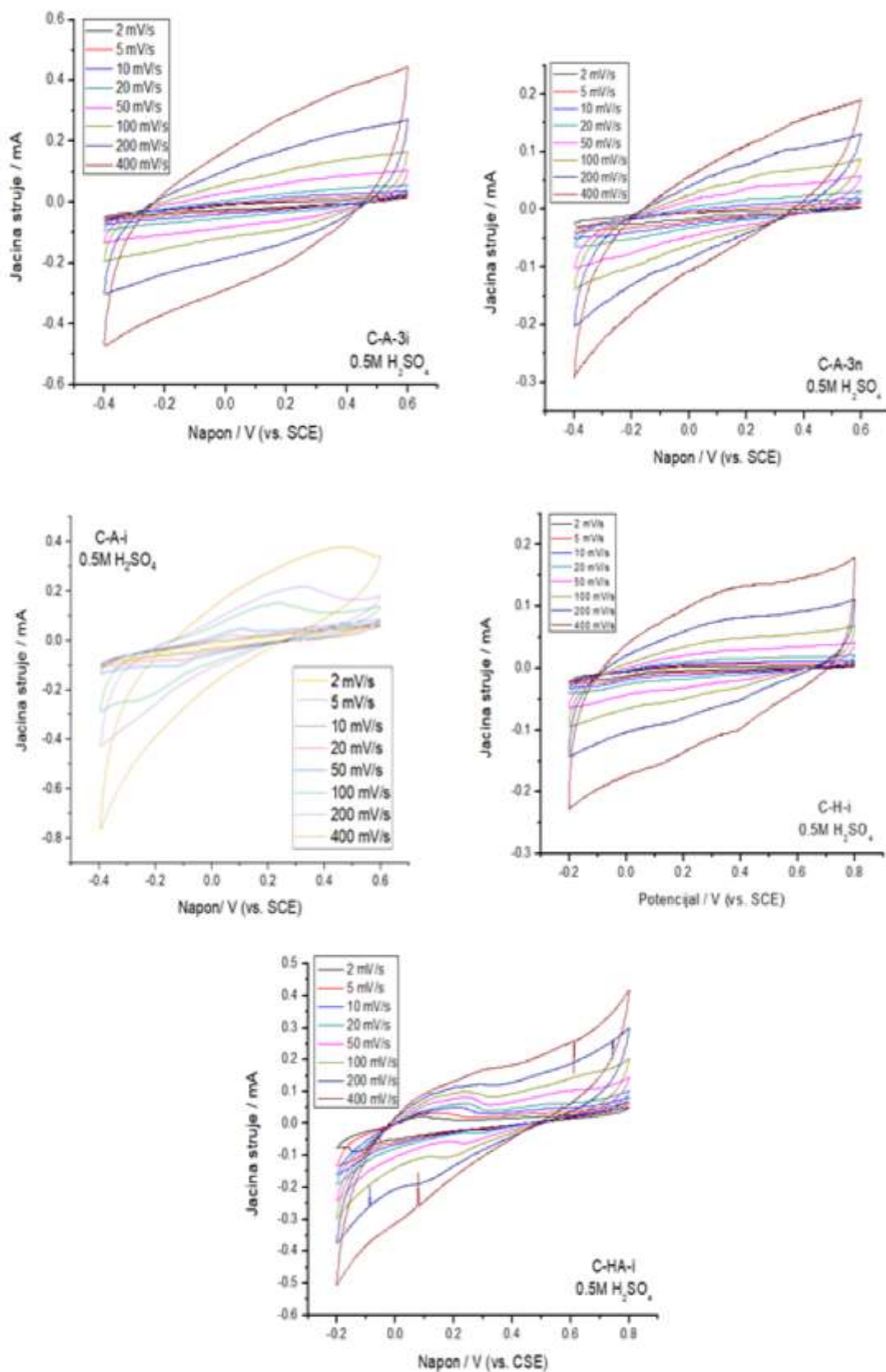
Takođe, u kiselj sredini, na ciklovoltamogramima materijala C-A-i i C-HA-i, pri manjim brzinama polarizacije, jasno su uočljivi katodni odnosno anodni pikovi koji su posledica faradejevskih reakcija koje se dešavaju u materijalu. Ovo ponašanje je svojstveno materijalima koji pokazuju pseudokapacitivna svojstva, poput oksida prelaznih metala i provodnih

polimera. Pri najvećoj brzini polarizacije od 400 mV/s pikovi više nisu vidljivi, jer spori faradejevski procesi ne mogu da se odvijaju pri velikim brzinama polarizacije. Na osnovu dobijenih ciklovoltamograma izračunati su specifični kapaciteti za sve materijale u baznoj i kiselj sredini pri brzinama polarizacije od 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200 i 400 mV/s (tabela 1).

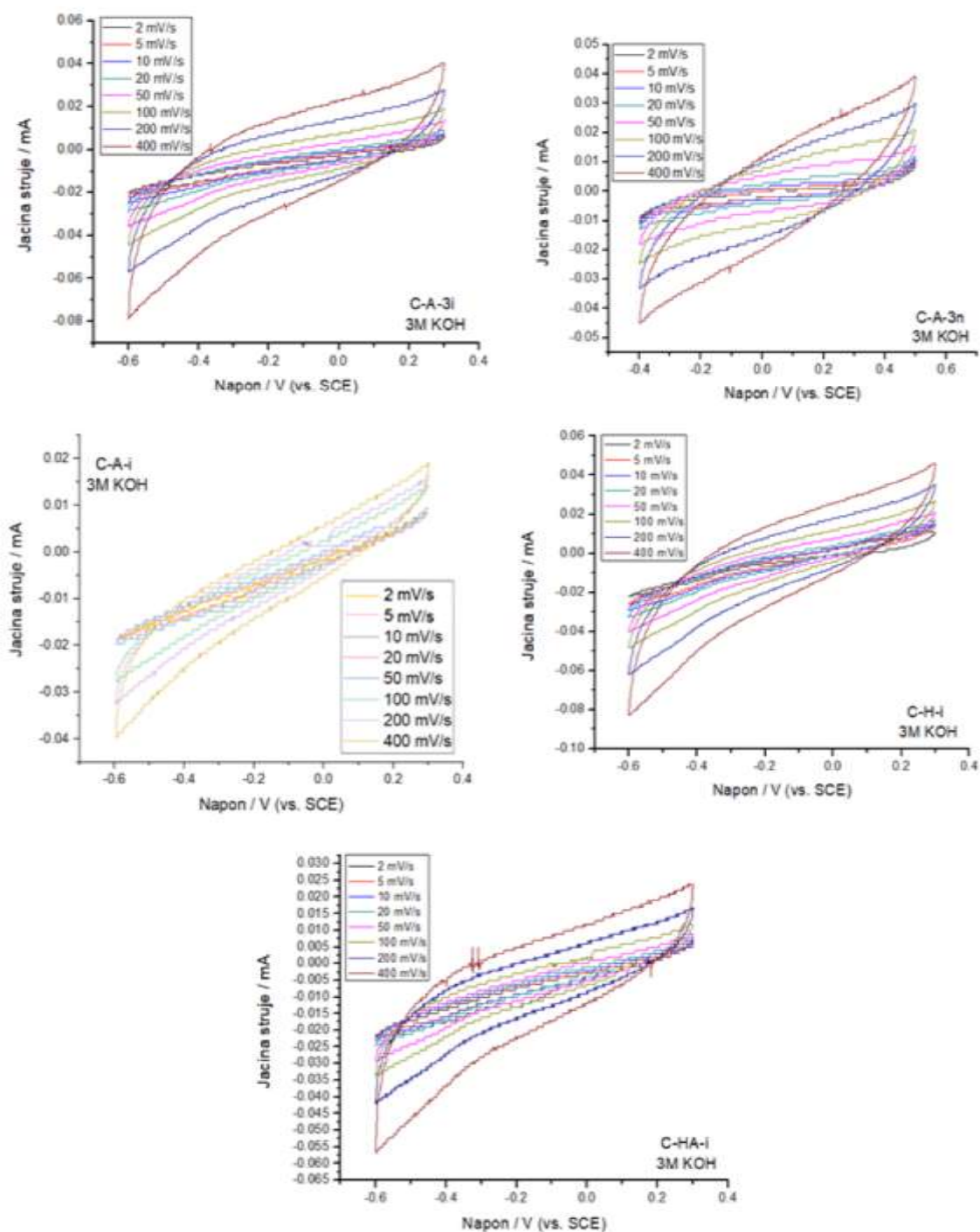
U kiselj sredini najveću vrednost kapaciteta pokazuje alginat ispiran pre karbonizacije (C-A-i), i iznosi 362 F/g. Dobijena vrednost kapaciteta je veća od one koja se može pronaći u literaturi, gde je zabeležena vrednost specifičnog kapaciteta od 198 F/g za karbonizovani alginat u 1M H₂SO₄, pri brzini polarizacije od 2 mV/s [10]. Za karbonizovani gel na bazi hitozana i alginata (C-HA-i) dobijena je vrednost kapaciteta od 292 F/g, dok vrednost specifičnog kapaciteta kod alginata sintetisanog pri vrednosti napona od 3V i ispiranog pre karbonizacije iznosi 181,6 F/g. Veoma malu vrednost kapaciteta, čak i pri malim brzinama polarizacije, pokazuje karbonizovani hitozan, čija vrednost ne prelazi 55 F/g. Dobre kapacitivne karakteristike alginata mogu se prepisati prisustvu kiseoničnih grupa koje omogućavaju odvijanje redoks procesa, što doprinosi pseudokapacitivnosti [9]. Ukoliko se uporede kapaciteti C-A-3i i C-A-3n, vidi se da veći specifični kapacitet pokazuje alginat koji je ispran od bakra pre karbonizacije. Elementna analiza površine pokazuje da C-A-3i sadrži 16,34 wt.% kiseonika u odnosu na 14,73 wt.% kod neispranog alginata (C-A-3n), što može biti uzrok veće vrednosti specifičnog kapaciteta C-A-3i. U slučaju karbonizovanog alginata dopiranog kiseonikom, čije su kapacitivne karakteristike ispitivane u baznoj sredini (6M KOH), pri brzini polarizacije od 2 mV/s, zabeležena je vrednost specifičnog kapaciteta od 424,6 F/g [9].

Dopiranje alginata kiseonikom moglo bi dovesti do povećanja specifičnog kapaciteta usled pojave faradejevskih reakcija, međutim u literaturi se navodi da su ovako pripremljeni alginati nestabilni, jer dolazi do velikih padova u kapacitetu u toku cikliranja [10]. Hitozan, pored velike stabilnosti koja je od izuzetne važnosti za uređaje za konverziju energije, pokazuje i odlične vrednosti specifičnog kapaciteta koji dostiže 316 F/g [11].

Hitozan pokazuje i odlična kapacitivna svojstva u hibridnim kompozitima sa oksidima prelaznih metala. Kompozit MnO₂-hitozan u 0,5M Na₂SO₄ pri gustini struje od 1 mA/cm² beleži vrednost specifičnog kapaciteta od 424 F/g [12]. Iz vrednosti specifičnih kapaciteta prikazanih u tabeli 1 može se uočiti da hitozan u kombinaciji sa alginatom ima relativno veliku vrednost specifičnog kapaciteta pri brzini polarizacije od 2 mV/s. Međutim, karbonizovani hitozan ima izuzetno male vrednosti specifičnog kapaciteta u obe sredine.



Slika 3 - Ciklovoltamogrami ispitivanih uzoraka u 0,5M H₂SO₄ pri brzinama polarizacije od 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200 i 400 mV/s



Slika 4 - Ciklovoltamogrami ispitivanih uzoraka u 3M KOH pri brzinama polarizacije od 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200 i 400 mV/s

Na osnovu poređenja specifičnih kapaciteta u baznoj i kiselj sredini može se uočiti da svi materijali pokazuju znatno lošija kapacitivna svojstva u baznoj sredini, sa izuzetkom C-H-i.

Uzorci bazirani na alginatu sadrže različite površinske kiseonične grupe, čiji je kapacitivni odgovor izrazito zavisn od pH, dok je kod C-H-i, kod

koga veći deo pseudokapaciteta verovatno potiče od azotnih funkcionalnih grupa, uticaj pH manje izražen.

Od izuzetne važnosti za komercijalnu primenu materijala jeste i njegova sposobnost da zadrži dobre kapacitivne karakteristike pri velikim brzinama polarizacije. Ukoliko se uporede vrednosti kapaciteta na najmanjoj (2 mV/s) i najvećoj brzini polarizacije

(400 mV/s) dobijaju se procenti zadržanog kapaciteta, prikazani u tabeli 2. Izuzetno veliki pad kapaciteta koji prati povećanje brzine polarizacije primetan je kod svih ispitivanih materijala. Najmanji pad kapaciteta zabeležen je kod materijala C-H-i, koji pokazuje najmanje vrednosti specifičnog kapaciteta.

Razlog velikog pada kapaciteta mogao bi biti veliki udeo pseudokapacitivnosti u ukupnom kapacitetu, jer u tom slučaju pri velikim brzinama polarizacije dolazi do smanjenja vrednosti specifičnog kapaciteta usled nemogućnosti odigravanja redoks reakcija.

Tabela 1. Vrednosti specifičnih kapaciteta ispitivanih materijala pri različitim brzinama polarizacije (v) u vodenom rastvoru 0,5M H_2SO_4 i u vodenom rastvoru 3M KOH

v (mVs ⁻¹)	Specifični kapacitet (F/g) u 0,5M H_2SO_4					Specifični kapacitet (F/g) u 3M KOH				
	CA-i	CA-3i	CA-3n	CHA-i	CH-i	CA-i	CA-3i	CA-3n	CHA-i	CH-i
2	362,0	181,6	100,0	292,0	55,2	101,4	98,6	33,4	120,4	64,8
5	194,2	88,6	55,3	144,8	31,4	62,8	32,8	13,4	35	36,4
10	111,8	45,4	38,0	102,9	22,0	26,6	17,0	7,4	17,3	20,0
20	75,2	37,4	26,0	92,0	15,7	8,9	9,6	4,8	8,9	11,0
50	41,8	25,8	21,6	57,6	10,9	3,8	4,5	3,0	6,9	5,3
100	29,0	19,3	11,3	30,6	8,4	2,0	2,8	2,2	4,0	3,2
200	19,2	15,5	7,9	20,2	6,7	1,6	1,9	1,5	2,2	2,1
400	12,7	12,3	4,5	13,8	5,5	1,1	1,4	1,1	1,4	1,4

Tabela 2. Vrednosti zadržanog kapaciteta izražene u procentima za ispitivane materijale u 0,5M H_2SO_4 i 3M KOH

Elektrolit	C-A-i	C-A-3i	C-A-3n	C-HA-i	C-H-i
Kiselina	3,5%	6,8%	4,5%	4,7%	9,9%
Baza	1,1%	1,4%	3,3%	1,2%	2,2%

Ova hipoteza potvrđena je korišćenjem Trasatijeve i Danove metode [13]. Rezultati dobijeni Trasatijevom metodom (tabela 3) potvrđuju da je udeo kapaciteta dvojnog električnog sloja (C_{EDLC}), veoma mali kod svih materijala u oba korišćena elektrolita. Pretpostavka je da je upravo mali udeo C_{EDLC} u ukupnom kapacitetu razlog velikog pada kapaciteta sa povećanjem brzine polarizacije. U kiseljoj sredini, udeo kapaciteta dvojnog sloja je najveći kod karbonizovanog hitozana (C-H-i) i iznosi 9,7%. Dobijeni rezultat je u skladu sa očekivanim s obzirom na činjenicu da je karbonizovani hitozan materijal koji beleži najmanji pad kapaciteta sa povećanjem brzine polarizacije.

U baznoj sredini najveći udeo C_{EDLC} jeste kod C-A-3n sa 6,3%, a zatim kod materijala C-H-i i C-A-3i, sa udelima od 5,3%, odnosno 3,1%. Treba napomenuti da su maksimalani teorijski kapacitet dobijeni Trasatijevom metodom znatno veći od izmerenih vrednosti kapaciteta za materijale C-A-i i C-A-3i. Razlog velikih vrednosti teorijskog kapaciteta može biti postojanje veoma spore faradejevske reakcije koja se ne odvija dovoljno brzo pri primenjenim brzinama polarizacije [10].

Rezultati Danove analize su u velikoj meri potvrdili rezultate dobijene Trasatijevom metodom. Dobijene vrednosti kapaciteta korišćenjem Danove metode prikazane su u tabeli 4. U kiseljoj sredini, najveći udeo C_{EDLC} javlja se kod materijala C-H-i, dok je u baznoj sredini najveći doprinos C_{EDLC} kod materijala C-A-3n. Materijal C-A-i poseduje najmanji doprinos C_{EDLC} u oba elektrolita.

Takođe, u ovom radu potvrđeno je da se na kapacitivne karakteristike ugljenika dobijenih karbonizacijom gelova na bazi alginata može uticati i načinom sinteze gelova. Poređenjem kapaciteta C-A-i i C-A-3i, može se uočiti da u kiseljoj sredini duplo veću vrednost specifičnog kapaciteta pokazuje materijal sintetisan na nižem naponu (C-A-i). Međutim, kod C-A-3i, C_{EDLC} ima veću vrednost, što utiče na manji gubitak kapaciteta sa povećanjem brzine polarizacije.

Na osnovu literature može se zaključiti da kapacitivne karakteristike materijala u velikoj meri zavise od specifične površine i provodljivosti [5], što bi svakako trebalo ispitati u budućim istraživanjima koja bi dovela do unapređenja performansi ovih materijala u uređajima za skladištenje energije,

Tabela 3. Tabela prikaz maksimalne vrednosti kapaciteta i kapaciteta dvojnog sloja za ispitivane materijale u kiseloj i baznoj sredini

H ₂ SO ₄	C-A-i	C-A-3i	C-A-3n	C-HA-i	C-H-i
C _{max} (F/g)	443,2	224,1	102,7	301,3	77,5
C _{EDLC} (F/g)	10,6	13,9	2,6	10,5	7,5
% EDLC	2,4	6,2	2,2	3,5	9,7
KOH	C-A-i	C-A-3i	C-A-3n	C-HA-i	C-H-i
C _{max} (F/g)	201,4	170,6	50,2	258,1	80,9
C _{EDLC} (F/g)	4,6	5,3	3,22	5,6	4,3
% EDLC	2,3	3,1	6,3	2,0	5,3

Tabela 4. Tabela prikaz vrednosti kapaciteta pri brzini polarizacije od 10 mV/s i odgovarajuća vrednost kapaciteta dvojnog sloja u kiseloj sredini i baznoj sredini

H ₂ SO ₄	C-A-i	C-A-3i	C-A-3n	C-HA-i	C-H-i
C _{10 mV/s} (F/g)	111,8	45,4	38,0	102,9	22
C _{EDLC} (F/g)	4,5	3,3	2,39	5,0	2,1
% EDLC	3,6	7,0	5,9	5,0	8,4
KOH	C-A-i	C-A-3i	C-A-3n	C-HA-i	C-H-i
C _{10 mV/s} (F/g)	26,6	17,0	7,4	17,3	20
C _{EDLC} (F/g)	0,718	0,510	0,237	0,744	0,580
% EDLC	2,9	3,0	3,2	4,0	2,9

4. ZAKLJUČAK

U ovom radu ispitane su kapacitativne karakteristika ugljeničnih materijala dobijenih karbonizacijom gelova na bazi alginata i hitozana. Materijali su sintetisani elektrohemijским putem na bakarnoj elektrodi iz 2% rastvora alginata i/ili hitozana uz prisustvo platinske elektrode kao pomoćne, a potom karbonizovani u inertnoj atmosferi argona na temperaturi od 750°C. Specifični kapaciteti karbonizovanih materijala u kiseloj sredini pri brzini polarizacije od 2 mV/s opadaju prema sledećem nizu: C-A-i > C-HA-i > C-A-3i > C-A-3n > C-H-i, pri čemu najveća vrednost specifičnog kapaciteta iznosi 362 F/g. Dobijena vrednost je veća od one koja se može pronaći u literaturi za karbonizovani komercijalni alginat. Materijali pokazuju nešto lošije kapacitivno ponašanje u baznom elektrolitu, sa izuzetkom C-H-i. Trasatijevom i Danovom metodom ispitivan je doprinos kapaciteta dvojnog sloja ukupnom kapacitetu. Pokazano je da je dominantan oblik skladištenja energije u ispitivanim materijalima preko faradejskih reakcija, odnosno da je udeo pseudokapacitivnosti velik kod svih materijala. Najveći udeo kapaciteta dvojnog sloja u kiseloj sredini zabeležen je kod C-H-i, dok je u baznoj sredini najveći udeo kapaciteta dvojnog sloja prisutan kod materijala C-A-3n. Zapaženi velik pad kapaciteta koji prati povećanje brzine polarizacije radne elektrode, mogao bi se prepisati velikom udelu pseudokapacitivnosti u ukupnoj vrednosti kapaciteta.

LITERATURA

- [1] Höök M. and Tang X, Depletion of fossil fuels and anthropogenic climate change-A review, *Energy Policy*, Vol. 52, pp. 797–809, 2013.
- [2] Liu J, Wang J, Xu C, Jing H, Li C, Zhang L, Lin J. Shen Z. X, Advanced Energy Storage Devices: Basic Principles, Analytical Methods, and Rational Materials Design, *Advanced Science*, Vol. 5, No. 1, 2018.
- [3] Libich J, Máca J, Vondrák J, Čech O, Sedlaříková M, Supercapacitors: Properties and applications, *Journal of Energy Storage*, Vol. 17, pp. 224–227, 2018.
- [4] Augustyn V, Simon P, Dunn B, Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage, *Energy & Environmental Science* Vol. 7, No. 5, pp. 1597–1614, 2014.
- [5] Sun J, Tan H, Alginate-based biomaterials for regenerative medicine applications, *Materials*, Vol. 6, No. 4, pp. 1285–1309, 2013.
- [6] Ayarza J, Coello Y, Nakamatsu J, SEM-EDS study of ionically cross-linked alginate and alginate acid bead formation, *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, Vol. 22, No. 1, pp. 1–10, 2017.
- [7] Rinaudo M, Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in Polymer Science*, Vol. 31, No. 7, pp. 603–632, 2006.

- [8] Qin C, Li H, Xiao Q, Liu Y, Zhu J, Du Y, Water-solubility of chitosan and its antimicrobial activity. *Carbohydrate Polymer*, Vol. 63, No. 3, pp. 367–374, 2006.
- [9] Xia L, *et al.*, Hierarchical macro-/meso-/microporous oxygen-doped carbon derived from sodium alginate: A cost-effective biomass material for binder-free supercapacitors, *Mater. Des.*, Vol. 182, p. 108048, 2019.
- [10] Raymundo-Piñero E, Leroux F, Béguin F, A high-performance carbon for supercapacitors obtained by carbonization of a seaweed biopolymer, *Advanced Materials*, Vol. 18, No. 14, pp. 1877–1882, 2006.
- [11] Lin Z, Xiang X, Peng S, Jiang X, Hou L, Facile synthesis of chitosan-based carbon with rich porous structure for supercapacitor with enhanced electrochemical performance, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 823, pp. 563–572, 2018.
- [12] Hassan S, Suzuki M, El-Moneim A, Synthesis of MnO₂-chitosan nanocomposite by one-step electrodeposition for electrochemical energy storage application. *Journal of Power Sources*, Vol. 246, pp. 68–73, 2014.
- [13] Aleksić K, Janošević Ležaić A, Gavrilov N, Izračunavanje udela pseudo-kapaciteta i dvojnog električnog sloja kod elektrohemijskih kondenzatora na bazi karbonizovanih ugljenika, *Tehnika*, vol. 75, br. 2, str. 135-140, 2020

SUMMARY

CARBON MATERIALS OBTAINED BY CARBONIZATION OF ELECTROCHEMICALLY GELLED ALGINATES AND CHITOSAN FOR SUPERCAPACITORS

The aim of this work is to investigate the capacitive characteristics of carbon-based materials obtained by carbonization of electrochemically synthesized gels based on alginate (CA-i, CA-3i, CA-3n), chitosan (CH-i), as well as their composites (CHA-i) using cyclic voltammetry at different polarization rates. The capacitance characteristics of the examined materials were tested in 6M KOH and 0.5M H₂SO₄. The specific capacities of the tested materials, in an acidic medium, at a polarization rate of 2 mV / s, decrease according to the following sequence: C-A-i > C-HA-i > C-A-3i > C-A-3n > C-H-i, where the maximum value of the specific capacity is 362 F / g. Also, based on the obtained results, a large decrease in capacity was observed, accompanied by an increase in the speed of polarization of the working electrode. The capacitance properties were successfully separated using the Trasatti and Dunn methods, and the results of both methods are largely consistent. It has been shown that the dominant form of energy storage through Faraday reactions, ie the share of pseudocapacitance, is large in all materials. The highest share of double-layer capacity in acidic medium was recorded in C-H-i, while in the base medium the largest share of double-layer capacity was present in material C-A-3n, due to the fact that electrochemical activity of surface groups (oxygen and / or nitrogen) is pH-dependent.

Key words: capacitor, capacitance, cyclic voltammetry, double electric layer, pseudocapacitance carbonization, alginate, chitosan