

Aktivirani ugljenični cvetovi dopirani azotom u vodenim superkondenzatorima

DANIEL M. MIJAILOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,
Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd
ORCID: 0000-0003-1977-8325

DUŠICA B. STOJANOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,
Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd
ORCID: 0000-0001-6308-7586

PETAR S. USKOKOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,
Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd
ORCID: 0000-0001-9543-1732

Originalni naučni rad

UDC: 661.666

621.319.45

DOI: 10.5937/tehnika2501023M

U ovom radu su ispitana kapacitivna svojstva hijerarhijskih poroznih ugljeničnih materijala u obliku cvetova, koji su nastali optimizivanom termičkom obradom sintetisanih čestica poliakrilonitril (PAN) polimera. Rezultati pokazuju da materijali zadržavaju svoj originalni morfološki oblik nakon karbonizacije i aktivacije, uz visoku specifičnu površinu i sadržaj azotnih funkcionalnih grupa. Zahvaljujući ovim svojstvima, materijali poseduju visoku specifičnu kapacitivnost do 100 F g^{-1} u 6 M vodenom rastvoju kalijum hidroksida, kao i sposobnost brzog prenosa jona kroz poroznu strukturu. Interakcije azotnih grupa sa jonima vodenih elektrolita dodatno doprinose Faradejskim redoks procesima, čime se poboljšava kapacitivno ponašanje, odnosno povećava se gustina energije. Ovi materijali koriste ekološki prihvatljive i bezbedne vodene elektrolite, čime se unapređuje njihova održivost i praktičnost za primenu u savremenim superkondenzatorima. Dobijeni rezultati ukazuju na potencijal ovih materijala za primenu u uređajima za skladištenje energije sa visokim performansama.

Ključne reči: superkondenzator, poliakrilonitril, aktivni ugljenični cvetovi, vodeni elektroliti

1. UVOD

Komercijalni superkondenzatori, uređaji za skladištenje električne energije, sastoje se od dve simetrične elektrode na bazi poroznih ugljeničnih prahova i organskih elektrolita. Ova tehnologija skladišti energiju adsorpcijom jona na granici faza elektroda/elektrolit i/ili brzim površinskim redoks reakcijama, što omogućava brzo punjenje/praznjenje, kao i dug radni vek od preko milion ciklusa [1].

Savremena naučna i primenjena istraživanja superkondenzatora su primarno usmerena na povećanje gustine energije iznad tipične vrednosti od 10 Wh/L . Pošto gustina energije zavisi od kapacitivnosti i napona, jasno je da bi poboljšanje ovog parametra zahtevalo povećanje kapacitivnosti i/ili proširenje radnog napona

Materijali od kojih su sačinjene elektrode mogu drastično uticati na povećanje kapacitivnosti u odgovarajućem opsegu napona. Ugljenični materijali, proizvedeni karbonizacijom kokosove kore, sa relativno širokom raspodelom veličine pora i površinom iznad $2.000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ predstavljaju industrijski standard više od 25 godina [2]. Sa druge strane, poliakrilonitril (PAN) polimer i njegovi kopolimeri poznati su kao prekursori za proizvodnju ugljeničnih vlakana visokih performansi sa potencijalnom primenom u superkondenzatorima [3,4]. Kompleksna proizvodnja takvih materijala obično obuhvata dvofazni proces termičke obrade. Tokom prve faze stabilizacije u vazduhu dolazi do stvaranja cikličnog konjugovanog polimera usled dehidrogenacije PAN polimera i ciklizacije nitrilnih grupa. Ova struktura obezbeđuje stabilnost na višim temperaturama, gde se tokom karbonizacije uklanjaju gasovi, dok se atomi azota ugrađuju u ugljeničnu matricu [5]. Postoji opšti konsenzus u literaturi da se sa povećanjem sadržaja azotnih funkcionalnih grupa u ugljeničnim materijalima, poboljšavaju i elektrohemijaska svojstva superkondenzatora. Ove funkcionalne grupe mogu značajno promeniti fizičko-hemijaska svojstva,

Adresa autora: Daniel Mijailović, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, Karnegejeva 4

e-mail: dmijailovic@tmf.bg.ac.rs

Rad primljen: 20.01.2025.

Rad prihvaćen: 27.01.2025.

poput poroznosti i baznosti, a izuzetno visok sadržaj azota utiče da provodljivost takvih ugljeničnih materijala bude veća i od one kod grafita [6].

Nedavno je razvijena jednostavna i efikasna metoda sinteze nanočestica PAN polimera raznovrsnih struktura koje su kontrolisane korišćenjem različitih rastvarača. Ovakve čestice su pretvorene u ugljenične superstrukture sa visokim sadržajem azota i hijerarhijskom strukturom pora [7]. Takva jedinstvena struktura ne samo da obezbeđuje dostupnu površinu i, samim tim, više aktivnih mesta za redoks reakcije i veću kapacitivnost, već i olakšava transport jona elektrolita, omogućavajući veliku brzinu punjenja i pražnjenja. U prisustvu vodenih elektrolita, azotne funkcionalne grupe u ugljeničnim superstrukturama mogu uspostaviti interakcije sa jonima, što uključuje odigravanje Faradejskih redoks procesa, čime se poboljšava transport jona kroz poroznu strukturu elektrode i doprinosi ukupnom kapacitivnom ponašanju [8,9].

U ovom radu su ispitana kapacitivna svojstva poroznih ugljeničnih cvetova, koji su nakon optimizovane termičke obrade zadržali originalni oblik sintetsanih poliakrilonitrilnih čestica. Rezultati su pokazali da ovakvi elektroodni materijali, zahvaljujući hijerarhijskoj poroznoj strukturi i azotnim funkcionalnim grupama, poseduju odlična elektrohemijiska svojstva. Karakterišu ih visoka specifična kapacitivnost od oko 100 F g⁻¹, pri brzini promene potencijala od 5 mV s⁻¹, odnosno na 1 Ag⁻¹. Primena vodenih elektrolita ne samo da doprinosi sigurnosti i ekološkoj održivosti ovakvih uređaja, već i osigurava visoku provodljivost, što čini aktivirane ugljenične cvetove pogodnim za primenu u superkondenzatorima.

2. MATERIJALI I METODE

2.1. Sinteza prekursora i ugljeničnih prahova

Sinteza je započeta dodavanjem 10 ml akrilonitrila (AN, Fluka) i 10 mg sveže rekrystalizovanog 2,2'-azobisisobutironitrila (AIBN) u 10 ml acetona. Reakciona smeša je držana u Schlenk posudi sa okruglim dnom u uljanom kupatilu tokom 90 minuta na 70°C u atmosferi azota. Tokom ove reakcije je potrebno preduzeti mere opreza, jer pritisak može brzo da se poveća i da dođe do eksplozije. Beli prah je sušen u vakuumu tokom noći na sobnoj temperaturi kako bi se uklonili neporeagovani monomer i rastvarač.

Sintetisani prah poliakrilonitril (PAN) polimera je stabilizovan na vazduhu na 230°C tokom 2 sata i karbonizovan u atmosferi azota na 900°C tokom 2 sata u cevnoj peći. Zatim je uveden ugljen-dioksid (CO₂) na istoj temperaturi u trajanju od 60 minuta kako bi se dodatno aktivirao uzorak. Na kraju, uzorak je ohlađen do sobne temperature u atmosferi azota i označen kao A-NCFW. Radi poređenja, pripremljene su i akti-

virane ugljenične čestice od komercijalnog PAN polimera primenom opisane procedure, a uzorak je označen sa A-NCP.

2.2. Karakterizacija ugljeničnih prahova

Spektroskopija nuklearne magnetne rezonance (¹H NMR, Bruker AVANCE III 300 MHz spectrometer) obavljena je na sobnoj temperaturi u cilju kontrole reakcije polimerizacije. Skenirajuća elektronska mikroskopija sa emisijom elektrona pomoću jakih polja (FE-SEM, Mira3 XMU, Tescan) korišćena je za analizu morfologije uzoraka. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom u režimu interne refleksije (ATR-FTIR, Nicolet iS10, Thermo Fisher Scientific) korišćena je za detekciju funkcionalnih grupa u opsegu od 4000 cm⁻¹ do 400 cm⁻¹. Peleti su pripremljeni presovanjem 1,0 mg uzorka sa sušenim kalijum-bromidom (KBr, FT-IR grade, ≥99%).

Elektrohemijiska merenja su izvedena korišćenjem potenciostata/galvanostata (Gamry Interface 1000E) u tro-elektroodnoj (3E) konfiguraciji. Radne elektrode su napravljene mešanjem aktivnog materijala, ugljeničnog aditiva (SuperP, Imerys) i PTFE veziva (suspenzija od 60 mas.% u H₂O, Sigma Aldrich) u izopropanolu u odnosu 8:1:1 (m/m/m). Pasta je potom naneta na niklenu penu u obliku pravougaonika (aktivna površina je 1 cm²), presovana i sušena preko noći. Odmah nakon pripreme, radne elektrode su potopljene u sveže pripremljen 6 M KOH voden rastvor, prethodno deoksigenisane azotom u ćeliji. Pt-mreža i zasićena kalomelova elektroda (ZKE) korišćene su kao kontra i referentna elektroda, respektivno.

Eksperimenti ciklična voltametrije (CV) i galvanostatskog punjenja/pražnjenja (GCD) su izvedeni pri različitim brzinama promene potencijala u rasponu od 5 do 100 mV s⁻¹ i gustinama struje od 1 do 10 A g⁻¹, respektivno. Specifična kapacitivnost, C_s (F g⁻¹), izračunata je iz CV i GCD krivih korišćenjem sledećih jednačina [10]:

$$C_{s,CV} = \frac{1}{2v\Delta E m_e} \int_{E^-}^{E^+} i(E) dE \quad (1)$$

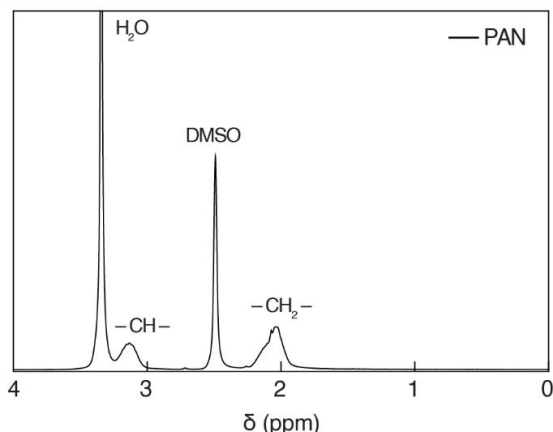
$$C_{s,GCD} = \frac{I_d t_d}{\Delta E m_e} \quad (2)$$

gde je *i*(*E*) struja CV petlje (u mA), *v* je brzina promene potencijala (u V s⁻¹), Δ*E* = *E*⁺ - *E*⁻ opseg potencijala (u V), *m_e* masa elektroodnog materijala (u mg), *I_d* struja pražnjenja (u mA), a *t_d* vreme pražnjenja (u s).

3. REZULTATI I DISKUSIJA

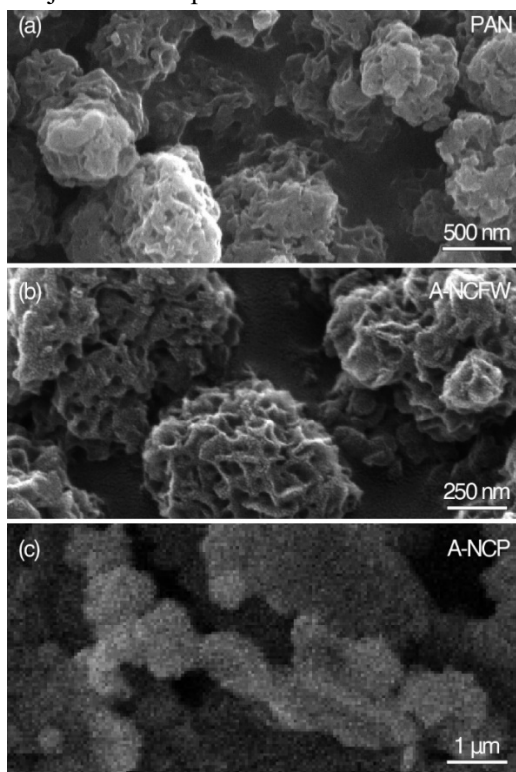
¹H NMR spektar na slici 1 prikazuje karakteristične pikove koji odgovaraju strukturi PAN polimera. Najizraženiji pik na približno 2,1 ppm pripada protonima metilenske (-CH₂-) grupe ponavljajućih jedinica akrilonitrila. Dodatno, pik na oko 3,1 ppm pripisuje se

metinskom ($-\text{CH}-$) protonu koji je vezan za nitrilnu grupu. Oštar pik na oko 2,5 ppm odgovara signalu rastvarača (DMSO- d_6). Pik na približno 3,3 ppm pripisuje se zaostaloj vodi unutar polimerne strukture tokom procesa sinteze. Uzorak je podvrgnut sušenju u vakuumu pre termičke obrade.



Slika 1 - ^1H NMR spektar PAN cvetova u DMSO- d_6 na sobnoj temperaturi (300,36 MHz)

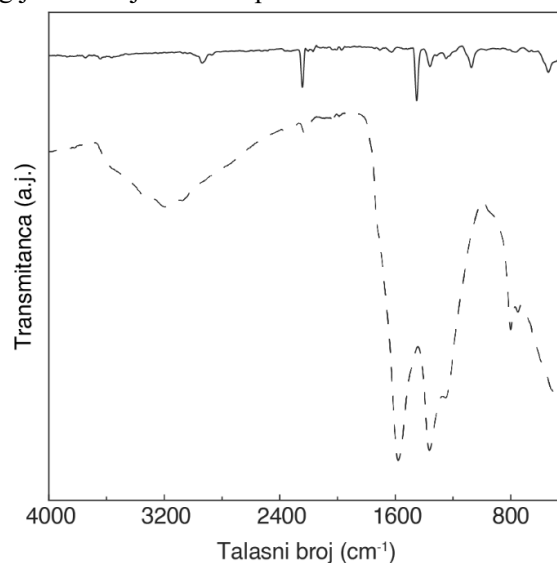
Prikazane FE-SEM mikrografije na slici 2 pružaju jasan uvid u morfološke karakteristike i transformacije PAN polimera kroz različite faze termičke obrade: sintezu, aktivaciju i poređenje sa karbonizovanim komercijalnim PAN polimerom.



Slika 2 - FE-SEM mikrografije (a) sintetisanog PAN polimera, (b) aktiviranih ugljeničnih cvetova, (c) aktiviranih ugljeničnih čestica od komercijalnog PAN polimera

PAN čestice su relativno homogene, sfernog oblika sa karakterističnom morfologijom u obliku cvetova (slika 2a). Nakon karbonizacije i CO_2 aktivacije, morfologija ugljeničnih cvetova zadržava oblik PAN prekursora (slika 2b). Međutim, vidljiva je promena u teksturi, pri čemu porozna struktura postaje izrazito razvijena u odnosu na polazni polimer. Pore su jasno vidljivi i prostiru se kroz cvetove, što može da ukazuje na formiranje hijerarhijske poroznosti. Aktivirane ugljenične čestice od komercijalnog PAN polimera imaju drugачiju morfologiju u poređenju sa uzorkom na slici 2b. Struktura deluje kompaktnije i manje uniformno, sa manjim brojem pora vidljivih na površini. Komercijalni PAN je najčešće kombinovan sa kopolimerima što najverovatnije utiče na krajnju strukturu nakon aktivacije.

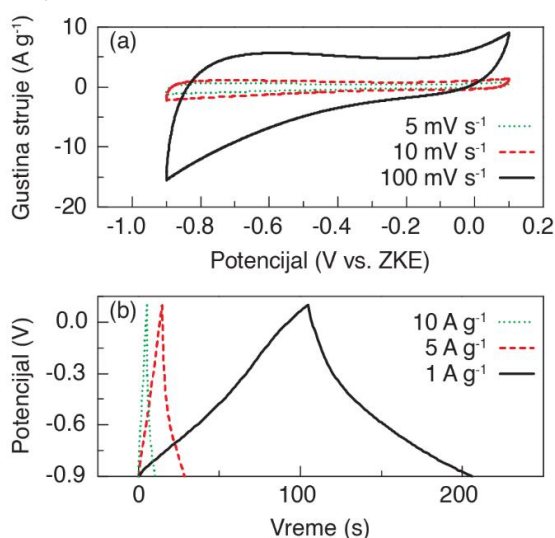
FT-IR analiza sintetisanih PAN cvetova (puna linija) i aktiviranog PAN-a (isprekidana linija) na slici 3 jasno pokazuje hemijske i strukturne promene tokom procesa aktivacije u vazduhu. Karakterističan pik u FT-IR spektru PAN-a na 2244 cm^{-1} potvrđuje prisustvo nitrilnih ($\text{C}\equiv\text{N}$) grupa koje su osnovni gradivni blokovi ovog polimera. Smanjenje intenziteta pika nakon aktivacije u vazduhu može ukazivati na razgradnju $\text{C}\equiv\text{N}$ grupe ili njihovu konverziju u druge funkcionalne grupe, poput karbonilnih ($\text{C}=\text{O}$) ili amidnih ($\text{C}-\text{N}$) grupa. Takođe se primećuje pojava novog pika na 1583 cm^{-1} , koji je rezultat mešavine $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}-\text{C}$ i $\text{N}-\text{H}$ grupa. Najvažniji korak koji je uspešno realizovan je da se $\text{C}\equiv\text{N}$ konvertovao u $\text{C}=\text{N}$, što je posledica ciklizacije i umrežavanja. Pojava $\text{C}=\text{C}$ grupe potiče od dehidrogenacije [11]. FTIR spektar ugljeničnih cvetova (nije prikazan) ne sadrži strukturne informacije, jer ugljenici imaju visoku apsorbcu.



Slika 3 - FT-IR spektri sintetisanog PAN polimera (puna linija) i aktiviranog PAN polimera u vazduhu (isprekidana linija)

Elektrohemijske performanse su procenjene u konvencionalnoj ćeliji u opsegu potencijala od -0,9 do 0,1 V u odnosu na ZKE u 6M KOH rastvoru. CV krive (slika 4a) pokazuju gotovo pravougaoni oblik pri nižim brzinama promene potencijala (npr. 5 mV s⁻¹), što ukazuje na dominantno kapacitivno ponašanje uzrokovano adsorpcionim procesima na granici elektroda/elektrolita [12]. Pri većim brzinama promene potencijala (npr. 100 mV s⁻¹), krive postaju blago izobličene, što ukazuje na prisutnost difuzionih procesa i ograničenja u brzini prenosa jona kroz poroznu strukturu ugljeničnih cvetova. Azotne funkcionalne grupe u materijalu verovatno doprinose dodatnim Faradejskim procesima, što može da utiče na povećani strujni odgovor, odnosno povećava se kapacitivnost putem interakcija sa jonima u vodenom elektrolitu.

Krive punjenja i pražnjenja prikazane na slici 4b pokazuju blago odstupanje od linearnog profila, što je karakteristično za materijale sa dominantnim kapacitivnim ponašanjem, ali je i pokazatelj pseudokapacitivnog karaktera ugljeničnih cvetova. Linearnost krivih se narušava pri većim gustinama struje (npr. 10 A g⁻¹), što može biti rezultat povećane otpornosti ili pomenutog ograničenja u transportu jona kroz poroznu strukturu. Međutim, čak i pri višim gustinama struje, krive zadržavaju relativnu simetriju između punjenja i pražnjenja, što ukazuje na visoku reverzibilnost reakcija koja je jako važna za dugotrajnu stabilnost materijala [13].



Slika 4 – Elektrohemijska analiza aktiviranih ugljeničnih cvetova, (a) ciklična voltametrija pri različitim brzinama promene potencijala označenim na slici, (b) galvanostatsko punjenje/pražnjenje pri različitim gustinama struje

Vrednosti specifične kapacitivnosti pri različitim brzinama promene potencijala, odnosno gustine struje, izračunate putem jednačina (1) i (2), date su u tabeli 1.

Tabela 1. Elektrohemijski rezultati uzorka A-NCFW

v [mV s ⁻¹]	C_s, CV [F g ⁻¹]	I_d / m_e [A g ⁻¹]	C_s, GCD [F g ⁻¹]
5	101	1	101
10	91	5	69
100	46	10	51

4. ZAKLJUČAK

Rezultati ovog istraživanja pružaju doprinos razvoju naprednih elektrodnih materijala za superkondenzatore, posebno onih zasnovanih na hijerarhijskim poroznim ugljenicima sa visokim sadržajem azotnih funkcionalnih grupa. Ovi materijali imaju potencijal za primenu u uređajima za skladištenje energije koji zahtevaju visoku kapacitivnost, brzo punjenje i pražnjenje, kao i dug radni vek. Pored toga, ovi materijali mogu da posluže kao nosači za ugradnju drugih elektroaktivnih komponenti putem hemijskih modifikacija ili za integraciju sa komplementarnim funkcionalnim materijalima.

Pravac narednih istraživanja biće usmeren na detaljnije ispitivanje ovih elektrodnih materijala u Swagelok i novčić (*eng. coin*) ćelijama, kako bi se dobio dublji uvid u njihovo kapacitivno ponašanje i stabilnost u realnijim sistemima. Dugoročan cilj istraživanja je ispitivanje ovih materijala u tzv. „pouch“ superkondenzatorima, što bi omogućilo prelazak sa laboratorijskih na nivo prototipova sa potencijalnom implementacijom u uređajima za skladištenje energije.

5. ZAHVALNICA

Ovaj rad je podržan od strane Ministarstva nauke, tehnološkog razvoja i inovacija Republike Srbije (Ugovor br. 451-03-65/2024-03/200135).

LITERATURA

- [1] Pandey D, Kumar KS, Thomas J. Supercapacitor electrode energetics and mechanism of operation: Uncovering the voltage window, *Progress in Materials Science*, Vol. 141, 101219, 2024.
- [2] Pohlmann S. Metrics and methods from moving from research to innovation in energy storage, *Nature Communications*, Vol. 13, 1538, 2022.
- [3] Kopec M, Lamson M, Yuan R, Tang C, Kruk M, Zhong M, Matyjaszewski K, Kowalewski T. Polyacrylonitrile-derived nanostructured carbon materials, *Progress in Polymer science*, Vol. 92, pp. 89–134, 2019.
- [4] Chen L. F, Lu Y, Yu L, Lou X. W. Designed formation of hollow particle-based nitrogen-doped carbon nanofibers for high-performance supercapacitors, *Energy and Environmental Science*, Vol. 10, pp. 1777–1783, 2017.

- [5] Rahaman M. S. A, Ismail A. F, Mustafa A. A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 92, pp. 1421–1432, 2007.
- [6] Zhang S, Tsuzuki S, Ueno K, Dokko K, Watanabe M. Upper limit of nitrogen content in carbon materials, *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 54, pp. 1302–1306, 2015.
- [7] Chen S, Koshy DM, Tsao Y, Pfattner R, Yan X, Feng D, Bao Z. Highly tunable and facile synthesis of uniform carbon flower particles, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 140, pp. 10297–10304, 2018.
- [8] Sahoo M. K, Rao R. G. A high energy flexible symmetric supercapacitor fabricated using N-doped activated carbon derived from palm flowers, *Nano-scale Advances*, Vol. 3, pp. 5417–5429, 2021.
- [9] Lv T, Wang X, Zhang Y, Yang X. Nitrogen-doped cellulose-derived porous carbon fibers for high mass-loading aqueous supercapacitors, *ChemSusChem*, Vol. 17, e202301500, 2024.
- [10] Mijailović D. M, Radmilović V. V, Lačnjevac U. Č, Stojanović D. B, Jović V. D, Radmilović V. R, Uskoković P. S. Core-shell carbon fiber@Co_{1.5}Mn_{1.5}O₄ mesoporous spinel electrode for high performance symmetrical supercapacitors, *Applied Surface Science*, Vol. 534, 147678, 2020.
- [11] Mijailović D. M, Radmilović V. V, Lačnjevac U. Č, Stojanović D. B, Bustillo K. C, Jović V. D, Radmilović V. R, Uskoković P. S. Tetragonal CoMn₂O₄ nanocrystals on electrospun carbon fibers as high-performance battery-type supercapacitor electrode materials, *Dalton Transactions*, Vol. 50, pp. 15669–15678, 2021.
- [12] Katsuyama Y, Haba N, Kobayashi H, Iwase K, Kudo A, Honma I, Kaner RB. Macro- and nano-porous 3D-hierarchical carbon lattices for extraordinarily high capacitance supercapacitors, *Advanced Functional Materials*, Vol. 32, 2201544, 2022.
- [13] Zhao J, Burke AF. Electrochemical capacitors: performance metrics and evaluation by testing and analysis, *Advanced Energy Materials*, Vol. 11, 2002192, 2021.

SUMMARY

NITROGEN-DOPED ACTIVATED CARBON FLOWERS IN AQUEOUS SUPERCAPACITORS

This study examined the capacitive properties of hierarchical porous carbon materials in the form of flowers, which were produced through optimized thermal treatment of synthesized particles of polyacrylonitrile (PAN) polymer. The results show that the materials retain their original morphological shape after carbonization and activation, along with a high specific surface area and a significant content of nitrogen functional groups. Thanks to these properties, the materials exhibit high specific capacitance up to 100 F g⁻¹ in 6 M potassium hydroxide aqueous solution, and the ability for rapid ion transport through the porous structure. Interactions of nitrogen groups with ions in aqueous electrolytes further contribute to Faradaic redox processes, thereby enhancing overall capacitive performance and increasing energy density. These materials utilize environmentally friendly and safe aqueous electrolytes, improving their sustainability and practicality for applications in modern supercapacitors. The obtained results indicate the potential of these materials for use in high-performance energy storage devices.

Key Words: supercapacitor, polyacrylonitrile, activated carbon flowers, aqueous electrolytes