



**UNIVERZITET U BEOGRADU**

**Tehnološko-metalurški fakultet**

M.Sc. Vladimir M. Dodevski, dipl.ing.teh.

**Sinteza, karakterizacija i primena aktivnih  
ugljeničnih materijala dobijenih od ploda  
platana**

doktorska disertacija

Beograd, 2017.

**UNIVERSITY OF BELGRADE**

**Faculty of Technology and Metallurgy**

M.Sc. Vladimir M. Dodevski, dipl.ing.teh.

**Synthesis, characterization and application  
of activated carbon materials obtained from  
the fruit of plane tree**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2017.



**Tehnološko-metalurški fakultet  
Univerziteta u Beogradu**

**PODACI O MENTORU I ČLANOVIMA KOMISIJE**

- Mentor:** Dr Petar Uskoković, redovni profesor  
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet
- Komentor:** Dr Branka Kaluđerović, viši naučni saradnik  
Institut za nuklearne nauke Vinča, Univerziteta u Beogradu
- Član:** Dr Vesna Radojević, redovni profesor  
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet
- Član:** Dr Aleksandar Marinković, vanredni profesor  
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet
- Član:** Dr Marija Stojmenović, naučni saradnik  
Institut za nuklearne nauke Vinča, Univerziteta u Beogradu

**Datum odbrane:**

## ZAHVALNICA

*Doktorska disertacija "Sinteza, karakterizacija i primena aktivnih ugljeničnih materijala dobijenih od ploda platana" je urađena u Institutu za Nuklearne Nauke "Vinča" Univerziteta u Beogradu u okviru nacionalnog projekata III 45005 finansiranih od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.*

*Istraživanja u okviru ove doktorske disertacije su urađena pod rukovodstvom prof. dr Petra Uskokovića, redovnog profesora Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu kojem se ovom prilikom zahvaljujem.*

*Takođe, istraživanja u okviru ove doktorske disertacije su urađena pod rukovodstvom komentora Dr Branke Kaluđerović kojoj dugujem veliku zahvalnost za pomoć prilikom definisanja teme i izrade disertacije, nesebičnoj podršci, korisnim savetima i diskusijama tokom mog istraživačkog rada. Takođe se zahvaljujem prof. dr Vesni Radojević, redovnom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu kao i dr Aleksandru Marinkoviću, docentu Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu na korisnim savetima i angažovanju koje je omogućilo da disertacija poprimi konačan oblik.*

*Istraživanja koja su zahtevala upotrebu različitih analiza i karakterizacije materijala realizovana su zahvaljujući kolegama iz drugih laboratorija i ustanova.*

*Veliku zahvalnost dugujem naučnim saradnicima dr Bojanu Jankoviću, dr Mariji Stojmenović, dr Milici Vujković i dr Jasmini Popović za iscrpne diskusije i sugestije koje su bile od izuzetne pomoći pri izradi doktorske disertacije. Takođe se zahvaljujem dragim kolegicama i kolegama iz Instituta za Nuklearne Nauke Vinča na stručnoj i prijateljskoj podršci koju su mi pružali u nastojanju da ova disertacija postane stvarnost.*

*Posebnu zahvalnost dugujem svojoj porodici i prijateljima na njihovoj beskrajnoj podršci i razumevanju sve ove godine.*

mom  
Andreju



## INFORMACIJE O DOKTORSKOJ DISERTCIJI

Naslov doktorske disertacije:

### **Sinteza, karakterizacija i primena aktivnih ugljeničnih materijala dobijenih od ploda platana**

**Rezime:** Predmet ove teze, u širem smislu, je bila sinteza, karakterizacija i primena aktivnih ugljeničnih materijala dobijenih od ploda platana. Poznato je da postupci sinteze utiču na mikrostrukturu i svojstva materijala.

Ugljenični materijali mogu biti napravljeni sa širokim spektrom struktura, kompozicija i svojstava, u zavisnosti od prirode organskih prekursora i procesnih parametra. Bilo koji materijal koji sadrži ugljenik može se koristiti za proizvodnju ugljeničnih materijala. Zbog toga, biomasa kao prirodna mešavina ugljovodonika, dostupna u velikom obimu odličan je preduslov. Isto tako, to je ekološki obnovljivi resurs. Postoje značajne ekonomske i tehničke prednosti u korišćenju biomase. Za prevođenje biomase (ploda platana) u ugljenični materijal korišćena je hidrotermalna sinteza na niskim temperaturama kao i piroliza na višim temperaturama. Ugljenični materijal je izložen metodama aktiviranja kao što su fizička ( $\text{CO}_2$ ) i hemijska ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) aktivacija u pokušaju da se dobije aktivni ugljenični materijal sa visokim stepenom adsorpcije za određenu primenu. Adsorpcija na aktivnom uglju ima primenu u prehrambenoj, farmaceutskoj, hemijskoj, automobilskoj, nuklearnoj industriji, itd. Primeri za to su razni filteri, adsorbenti, nosači katalizatora, baterije, kao elektrodni materijal u elektrohemiji i raznim drugim različitim granama industrije.

Ugljenični materijali se uveliko intenzivno proučavaju kao elektrodni materijali za elektrohemijske kondenzatore usled njihove visoke specifične površine, dobre električne provodljivosti i niske cene. Istraživači, različitim mnogobrojnim istraživanjima pokušavaju da sintetišu različite forme ugljeničnih materijala sa razvijenom specifičnom površinom i razvijenom poroznošću u cilju što boljeg skladištenja naelektrisanja. Karakterizacijom datih materijala u pogledu vrednosti specifične površine, veličine i raspodele pora, prisustva i raspodele površinskih grupa, stepena uredenosti i čistoće, pokušava da se ustanovi koji su ključni parametri za najefikasnije skladištenje energije ugljeničnog kondenzatora. Sintetisani su mikroporozni i mezoporozni ugljenični materijali dobijeni od ploda platana sa različitim, visokim specifičnim površinama na različitim temperaturama.

Uticaj temperature i vremena aktivacije na fizičke, strukturne i površinske osobine dobijenog mikroporoznog aktivnog ugljenika su karakterisane Rendgenostrukturnom analizom, elementarnom analizom, adsorpcijom azota i FTIR spektroskopijom. Cilj je da se parametrima aktivacije kao što su vreme i temperatura kontoliše specifična površina ugljeničnog materijala kao i raspodela mikro/mezopora. Takođe, prateći promene teksturalnih parametara (specifične površine, zapremine i površine mikro i mezopora) sa parametrima aktivacije pokušaću da se do uvida u mehanizam CO<sub>2</sub> aktivacije ispitivanog materijala. Priroda dvojnog električnog sloja ispitivanih aktivnih ugljenika, sa različitom raspodelom mikro/mezopora, biće ispitivana Cikličnom Voltametrijom u različitim vodenim elektrolitima (KOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), sa akcentom na kulonski kapacitet materijala. Plan rada je da se dođe do zaključka da li materijal ima potencijala da se koristi u elektrohemijskim kondenzatorima i ako ima koji je vodeni rastvor kao elektrolit najpogodniji.

Iako su razni ugljenični materijali (ugljenične nanotube, ugljenična nanovlakna, aktivni ugljenici, grafeni), široko ispitivani u polju elektrohemijskih kondenzatora, naročito poslednjih godina, i dalje postoje brojni nejasni odgovori u pogledu mehanizma skladištenja naelektrisanja na granici ugljenična elektroda/elektrolit. Zapravo, iako se teži da se dobiju materijali što veće specifične površine, u literaturi ne postoji generalna korelacija između specifične površine i kapaciteta. Naime, pojedini autori dobijaju rast kapaciteta sa specifičnom površinom dok drugi dobijaju suprotno. Specifični kapaciteti

aktivnih ugljenika će biti korelisani sa njihovom specifičnom površinom kao i raspodelom mikro/mezopora, a sa ciljem da se dođe do zaključka koji su ključni parametri za brzu kinetiku formiranja dvojnog sloja ispitivanih aktivnih ugljenika. Naime, dobiće se odgovor na pitanje da li stvarno materijal sa najrazvijenijom površinom isporučuje najveći kapacitet i da li su mikro ili mezopore ili dobro balansirani odnos mikro/mezopora odgovorni za najbolje skladištenje naelektrisanja. Izgled cikličnih voltamograma će takođe biti korelisani sa raspodelom mikro i mezopora, u sva tri vodena elektrolitička rastvora, sa ciljem da se izvedu dodatni zaključci koji bi pomogli rasvetljavanju mehanizma skladištenja naelektrisanja na faznoj granici elektroda/elektrolit. Pored kapaciteta, biće pokazano kako izbor elektrolita utiče na skladištenje vodonika u aktivnom ugljeniku i na jačinu C-H veze prilikom skladištenja.

Široku primenu u prečišćavanju zagađenih površinskih, podzemnih i industrijskih voda imaju aktivni ugljeni materijali kao adsorbent. Karakteristiku dobrog adsorbenta ima zbog velike specifične površine, raspodele pora kao i sposobnosti da neselektivno u značajnoj meri adsorbuje mnoge štetne sastojke iz zagađene vode. Zbog velikog zagađenja javila se potreba za uklanjanjem i smanjivanjem zagađenja. Dobijeni aktivni ugljeni materijal hidrotermalnom karbonizacijom sa  $H_3PO_4$  biće korišćen kao adsorbent za uklanjanje katjonske boje metilen plavo (MP) iz vodenih rastvora.

**Ključne reči:** aktivni ugljeni materijali, plod platana, elektrohemija, adsorpcija

**Naučna oblast:** Tehnološko inženjerstvo

**Uža naučna oblast:** Inženjerstvo materijala

**UDK:**



## **Information regarding Ph.D Thesis**

Title: **Synthesis, characterization and application of activated carbon materials obtained from the fruit of plane tree**

**Abstract:** In general terms, the subject of this thesis, was the synthesis, characterization and application of active carbon materials obtained from the plane tree fruit. It is known that synthetic methods influence the microstructure and properties of the material.

Carbon materials can be obtained with a wide range of structures, compositions and properties, depending on the nature of organic precursors and process parameters. Any carbon-containing material can be used for the production of carbon materials. Therefore, biomass as a natural mixture of hydrocarbons, available on a large scale, is a great prerequisite. Likewise, it is an ecological renewable resource. There are significant economic and technical advantages in the use of biomass. Hydrothermal synthesis at low temperatures, as well as pyrolysis at higher temperatures, was used to convert biomass (plane tree fruit) into carbon material. Carbon material is exposed to activation methods such as physical ( $\text{CO}_2$ ) and chemical ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) activation in an attempt to obtain an active carbon material with a high degree of adsorption for a particular application. Adsorption on activated carbon has application in food, pharmaceutical, chemical, automotive, nuclear industry, etc. Examples are various filters, adsorbents, catalyst carriers, batteries, electrode materials in electrochemistry and various other industries.



Carbon materials are extensively studied as electrode materials for electrochemical condensers due to their high specific surface area, good electrical conductivity and low price. Researchers, by various numerous studies, are trying to synthesize different forms of carbon materials with a developed specific surface and developed porosity in order to improve storage of electrical charge. By specifying the given materials in terms of the value of the specific surface area, size and distribution of pores, the presence and distribution of surface groups, the degree of orderliness and purity, an attempt is made to determine the key parameters for the most efficient energy storage of the carbon capacitor. Microporous and mesoporous carbon materials derived from the plane tree fruit with different, high specific surfaces, were synthesized at different temperatures.

The influence of the temperature and activation time on the physical, structural and surface properties of the obtained microporous active carbon is characterized by X-ray diffraction analysis, elemental analysis, nitrogen adsorption and FTIR spectroscopy. The aim is to activate the parameters of activation and to control the specific surface of the carbon material as well as the distribution of the micro / mesopores. Also, following the changes in the textural parameters (specific surfaces, volumes, and surfaces of the micro and mesopores) with the activation parameters, an attempt has been made to inspect the CO<sub>2</sub> activation mechanism of the tested material. The nature of the dual electric layer of the tested active carbon, with a different micro / mesopores distribution, was tested with cyclic voltammetry in various aqueous electrolytes (KOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), with an emphasis on the coulombic capacity of the material. The idea of this investigation was to find out whether the material has the potential to be used in electrochemical capacitors and, if so, which of aqueous solution as was the most suitable as an electrolyte.

Although various carbon materials (carbon nanotubes, carbon nanoparticles, active carbon, graphene) have been widely studied in the field of electrochemical capacitors, especially in recent years, there are still many unclear responses regarding the storage mechanism of the charge at the carbon electrode / electrolyte boundary. Actually, in spite of intention to produce materials of as large specific surface as possible, there is no general correlation in the literature between the specific surface area and the capacity. Namely, some authors gained the capacity with specific surface, while others obtained

the opposite results. Bearing this in mind, the specific capacities of the active carbon will be correlated with their specific surface as well as the distribution of the micro / mesopores in order to come to a conclusion on the key parameters for the rapid kinetics of the formation of the double layer of studied active carbons. Namely, the objective of this investigation will be to get to the answer to the question ~~is~~ whether the material with the most developed surface delivers the greatest capacity, and whether the micro or mesopores or a well-balanced micro-mesoporous relationship are responsible for the best storage of the charge. The appearance of cyclic voltamograms will also be correlated with the distribution of micro and mesopores, in all three aqueous electrolytic solutions. These results will draw additional conclusions that would help to clarify the electrode / electrolyte phase electrode storage mechanism. In addition to the capacities, it will be shown that electrolyte selection will influence the storage of hydrogen in active carbon and the C-H bond strength during storage.

Active carbon materials have a wide application as an adsorbent in purification of contaminated surface, underground and industrial waters. Good adsorbent capacity is due to the large specific surface area, the distribution of pores and non-selective and significant ability to adsorb numerous harmful substances from the contaminated water. Due to the large pollution there was a need for removal and reduction of these contaminants. The resulting activated carbon material obtained by hydrothermal carbonization with  $H_3PO_4$  will be used as an adsorbent for the removal of cationic color methylene blue (MP) from aqueous solutions.

**Key words:** active carbon materials, fruit of plane tree, electrochemistry, adsorption

**Scientific field:** Technological engineering

**Scientific discipline:** materials engineering

**UDK:**

## SPISAK SLIKA

Slika 2.1. Vrste hibridizacije kod ugljenika

Slika 2.2. Alotropna modifikacija ugljenika i njihova struktura: a) dijamant, b) grafit, c) lonsdalit, d-f) furelan (C<sub>60</sub>, C<sub>540</sub>, C<sub>70</sub>), g) amorfni ugalj, h) ugljenične nanocevi

Slika 2.3. Fazni dijagram ugljenika

Slika 3.1. Svetska proizvodnja aktivnog ugljenika po regionu i po prekursoru za 1993. g. (proizvodnja je data u kton/god) [17].

Slika 3.2. Proizvodni kapacitet u svetu i za vodeće zemlje [19]

Slika 3.2. Izgled ploda (semena) platana

Slika 3.3.1 Tipična šema reakcije karbonizacije kod ugljeničnih materijala (čađ)

Slika 4.1. Klasifikacija aktivnih ugljeničnih materijala

Slika 4.2 Prikaz strukture aktivnog ugljeničnog materijala (a- mikropore, b,c - mezopore, c,e,d makropore)

Slika 4.3.1. Prikaz turbostratične i grafitne strukture

Slika 4.4. Najvažniji tipovi površinskih grupa koje se mogu nalaziti na površini aktiviranog ugljeničnog materijala

Slika 6.2. GC-MS spektri karbonizovanog (a) i uzorka aktiviranog na 850°C, 2h (b).

Slika 6.3.1. N<sub>2</sub> adsorpciono/desorpcione izoterme aktiviranih uzoraka. "Puni simboli "označavaju adsorpciju dok "prazni simboli "označavaju desorpciju

Slika 6.3.2. Levo: N<sub>2</sub> adsorpcione izoterme, adsorbovana količina N<sub>2</sub> u funkciji relativnog pritiska p/p<sub>0</sub> aktiviranih ugljenika (popunjeni simboli- proces adsorpcije, otvoreni simboli- proces desorpcije); Desno: raspodela veličina pora ispitivanih aktivnih ugljeničnih materijala

Slika 6.3.3.  $\alpha_s$ -krive u slučaju N<sub>2</sub> adsorpcionih izotermi ispitivanih aktiviranih ugljenika

Slika 6.4.1. FTIR spektar sirovog PTS

Slika 6.4.2. FTIR spektar aktivnih ugljeničnih materijala

Slika 6.4.3 FTIR spektar ispitivanih ugljeničnih materijala dobijenih HTC metodom

Slika 6.5. Visoko rezolucioni C1s a) i O1s b) XPS spektri karbonizovanog i uzorka aktiviranog na 850°C, 2h

Slika 6.6.1. Difrakcioni spektri X-zračenjem ispitivanog praškastog uzorka prekursora

Slika 6.6.1.1. Difrakcioni spektri X-zračenjem ispitivanih aktiviranih ugljeničnih materijala na različitim vremenima i različitim temperaturama aktivacije.

Slika 6.6.2. Difrakcioni spektri X-zračenjem ispitivanih aktivnih ugljeničnih materijala

Slika 6.7.1. SEM slike ispitivanih aktiviranih uzoraka : a) 750°C na 2h b) 850°C na 0.3 c) 850°C na 1h d) 850°C na 2h

Slika 6.7.2 SEM slike sirovog uzorka semena platana različitih uvećanja: a) 100mikrona b) 500mikrona

Slika 6.7.3. SEM slike karbonizovanih uzoraka: a) 1500x b) 1000x

Slika 6.7.4. SEM ispitivanih uzoraka aktivnih ugljeničnih materijala

Slika 6.8.1. CVs za AC @750–2 (a) AC@850–0.3 (b), AC@850–1 (c) and AC@850–2 (d) za vreme trajanja 5 ciklusa, u vodenom rastvoru za 6 mol dm<sup>-3</sup> KOH, 0.5 mol dm<sup>-3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i 0.5 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Brzina rasta je 50 mV s<sup>-1</sup>.

Slika 6.8.2. Poređenje CV aktivnih ugljeničnih materijala: 6 mol dm<sup>-3</sup> KOH (a,d), 0.5 mol dm<sup>-3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (b,e) i 0.5 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (c,f), sa dve brzine rasta 20 mV s<sup>-1</sup> (a-c) i 100 mVs<sup>-1</sup> (d-e).

Slika 6.8.3. Specifična kapacitivnost pražnjenja (F g<sup>-1</sup>) u zavisnosti od brzine rasta merenih u 6 mol dm<sup>-3</sup> KOH (a), 0.5 mol dm<sup>-3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (b) i 0.5 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (c).

Slika 6.8.4. Poređenje sposobnosti zadržavanja za sve aktivne ugljenične materijale u svim ispitivanim vodenim rastvorima. Kapacitet je meren na 300 mV s<sup>-1</sup> u odnosu na kapacitet izmeren na 10 mVs<sup>-1</sup>

Slika 6.9.1. Ravnotežni adsorpcioni model: Langmuir-ova izoterma

Slika 6.9.2. Ravnotežni adsorpcioni model Freundlich-ova izoterma

Slika 6.9.3. Ravnotežni adsorpcioni model Temkin-ova izoterma

## SPISAK TABELA

Tabela 6.1. Rezultati ultimativne i prokismativne analize zajedno sa rezultatima prinosa aktiviranog ugljeničnog materijala

Tabela 6.2. Pregled identifikovanih jedinjenja primenom GC-MS analize u slučaju karbonizovanog i aktiviranog uzorka.

Tabela 6.3.1. Teksturna svojstva aktiviranih ugljeva: ukupna površina ( $S_{tot}$ ), površina mezopora ( $S_{meso}$ ), površina mikropora ( $S_{mic}$ ) i zapremina mikropora ( $V_{mic}$ ).

Tabela 6.3.2. Teksturalne osobine ispitivanih aktiviranih ugljeničnih materijala: BET površine ( $S_{BET}$ ), površina mezopora ( $S_{meso}$ ), površina mikropora ( $S_{mic}$ ) i zapremina mikropora ( $V_{mic}$ ) koji su aktivirani u 1,3,6M molarnom rastvoru fosforne kiseline  $H_3PO_4$  tokom 20h.

Tabela 6.9.1. Zavisnost Ravnotežne koncentracije i Ravnotežnog adsorpcionog kapaciteta od polazne koncentracije MP za dati uzorak

Tabela 6.9.2. Parametri ravnotežnog modela adsorpcije aktivnog uglja

Tabela 6.9.3. Adsorpcioni kapaciteti za adsorpciju metilen-plave (MB) na aktivne ugljeve dobijene iz različitih prekursora

## Sadržaj:

1. UVOD.....	18
1.1. UTICAJ AKTIVNIH UGLJENIČNIH MATERIJALA NA ŽIVOTNU SREDINU.....	19
1.2. UPOTREBA UGLJENIČNIH MATERIJALA KROZ ISTORIJU .....	20
2. OPŠTI POJMOVI O UGLJENIKU I UGLJENICNIM MATERIJALIMA .....	22
2.1. UGLJENIK, ELEKTRONSKA STRUKTURA ATOMA UGLJENIKA I HIBRIDNE VEZE UGLJENIKA.....	22
2.2. ALOTROPSKE MODIFIKACIJE UGLJENIKA .....	23
2.3. FAZNI DIJAGRAM UGLJENIKA .....	26
2.4. OSTALI UGLJENIČNI MATERIJALI .....	27
3. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA U OBLASTI SINTEZE UGLJENIČNIH MATERIJALA.....	30
3.1. SIROVINE KOJE SE KORISTE ZA SINTEZU UGLJENIČNIH MATERIJALA .....	30
3.2. PLOD PLATANA KAO SIROVINA ZA DOBIJANJE UGLJENIČNIH MATERIJALA.....	34
3.3. POSTUPCI DOBIJANJA UGLJENIČNIH MATERIJALA .....	36
3.3.1. KARBONIZACIJA .....	37
3.3.2. GRAFITIZACIJA.....	39
3.3.3. HIDROTERMALNA KARBONIZACIJA .....	41
3.4. PROCES SINTEZE AKTIVIRANOG UGLJENIČNOG MATERIJALA .....	42
3.4.1. FIZIČKA AKTIVACIJA.....	42
3.4.2. HEMIJSKA AKTIVACIJA.....	44
4. SVOJSTVA I KARAKTERIZACIJE AKTIVIRANIH UGLJENIČNIH MATERIJALA .....	46

4.1. KLASIFIKACIJA AKTIVIRANIH UGLJENIČNIH MATERIJALA .....	47
4.1.1. PRAŠKASTI AKTIVNI UGLJEVI .....	49
4.1.2. GRANULISANI AKTIVNI UGLJEVI.....	50
4.2. STRUKTURA AKTIVIRANOG UGLJENIČNOG MATERIJALA .....	51
4.3. KARAKTERIZACIJA AKTIVIRANOG UGLJENIČNOG MATERIJALA ....	53
4.3.1. METODE ZA ODREĐIVANJE STRUKTURE I MORFOLOGIJE AKTIVNIH UGLJENIČNIH MATERIJALA .....	53
4.3.2. METODE ODREĐIVANJA SPECIFIČNE POVRŠINE, ZAPREMINE, VELIČINE I RASPODELE PORA AKTIVIRANOG UGLJENIČNOG MATERIJALA.....	56
4.4. HEMIJSKA PRIRODA POVRŠINE AKTIVIRANOG UGLJENIČNOG MATERIJALA .....	61
4.4.1. KISELE FUNKCIONALNE GRUPE.....	63
4.4.2. BAZNE FUNKCIONALNE GRUPE .....	64
4.5. METODE ODREĐIVANJA FUNKCIONALNIH GRUPA.....	65
4.6. ELEKTROHEMIJSKE OSOBINE AKTIVNIH UGLJENIČNIH MATERIJALA .....	74
5. EKSPERIMENTALNI DEO.....	76
5.1. MATERIJAL.....	76
5.2. METODE DOBIJANJA AKTIVNIH UGLJENIČNIH MATERIJALA.....	76
5.2.1. KARBONIZACIJA SIROVOG UZORKA I AKTIVACIJA SA CO <sub>2</sub> .....	76
5.2.2. HTC I AKTIVACIJA SA FOSFORNOM KISELINOM (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ).....	77
5.3. EKSPERIMENTALNE TEHNIKE ZA KARAKTERIZACIJU UZORAKA....	78
5.3.1. POSTUPAK PROKSIMATIVNE, ULTIMATIVNE ANALIZE I ODREĐIVANJE TOPLOTNE MOĆI .....	78
5.3.2. GASNO- HROMATOGRAFSKA I MASENO - SPEKTROMETRIJSKA ANALIZA .....	80



5.3.3. ODREĐIVANJE SPECIFIČNE POVRŠINE, ZAPREMINA PORA I RASPODELE PORA .....	81
5.3.4. ODREĐIVANJE POVRŠINSKIH GRUPA INFRACRVENOM SPEKTROSKOPIJOM SA FURIJEOVOM TRANSFORMACIJOM (FTIR).....	82
5.3.5. ODREĐIVANJE POVRŠINSKIH GRUPA FOTOELEKTRONSKOM SPEKTROSKOPIJOM (XPS).....	82
5.3.6. XRD ANALIZA .....	83
5.3.7. SEM ANALIZA .....	83
5.3.8. PRIPREMA ELEKTRODE I ELEKTROHEMIJSKA MERENJA .....	84
5.3.9 ADSORPCIJA METILEN PLAVOG .....	84
6. REZULTATI I DISKUSIJA.....	86
6.1. PROKSIMATIVNE, ULTIMATIVNE ANALIZE I ODREĐIVANJE TOPLOTNE MOĆI.....	86
6.2. GASNO-HROMATOGRAFSKI I MASENO-SPEKTROMETRIJSKA ANALIZA .....	90
6.3. IZOTERME, SPECIFIČNA POVRŠINA, VELIČINA, ZAPREMINA I RASPODELA PORA .....	95
6.4. FTIR ANALIZA.....	104
6.5. FOTO-ELEKTRONSKE SPEKTROSKOPIJE (XPS) .....	107
6.6. XRD ANALIZA .....	110
6.7. SEM ANALIZA .....	113
6.8. ELEKTROHEMIJSKA MERENJA.....	117
6.9. ADSORPCIJA METILENSKIM PLAVIM (MP).....	122
7. ZAKLJUČAK.....	126
8. LITERATURA .....	129

## 1. UVOD

Tokom poslednjih nekoliko decenija, adsorpcija je postala važna kao prečišćavanje, razdvajanje i proces oporavka na industrijskom nivou. Aktivni ugalj (AC) je možda jedan od najviše široko korišćenih adsorbenta u industriji za primenu u životnoj sredini. Aktivirani ugljevi su ugljevi visoko mikroporozne strukture sa visokom unutrašnjom površinom i poroznošću, i komercijalno najčešći adsorbenti koji se koriste za uklanjanje organskih i neorganskih sastojaka zagađujuće materije iz vazduha i vodotoka. Bilo koji jeftini materijal sa visokim sadržajem ugljenika, nisko neorganska sredstva mogu se koristiti kao sirovina za proizvodnju aktivnog uglja. Predviđa se da će se svetska potražnja za aktivnim ugljem povećati za 20% godišnje do 2020. godine do 2,7 miliona tona. Potražnja aktivnog uglja će imati koristi od nastavka intenziviranja globalnog ekološkog pokreta, kao i bržu industrijalizaciju. U većini razvijenih zemalja, upotreba AC u farmaceutskom sektoru nudi najjači prospekt za rast. Pored toga, zabrinutost u oblasti životne sredine u regionima u razvoju će izazvati novi rast primena za tretman vode, koji je već najveće jedinstveno tržište u razvoju zemlje. Pored potrebe za čistom vodom za piće, vladini propisi o zaštiti životne sredine koji se razlikuju po regionima, takođe značajno utiču na potražnju za AC u ovom sektoru. Visoki kapaciteti adsorpcije aktiviranih ugljeva su vezani za osobine kao što su površina, zapremine pora i raspodele veličine pora (PSD). Ove jedinstvene karakteristike zavise od vrsta sirovina (prekursora) koji se koriste za pripremu AC i načina aktivacije. Literatura pokazuje da je bilo mnogo pokušaja da se aktivira ugalj iz poljoprivrednog otpada kao što su kokosove ljuske, šećerne trske, bademove ljuske, semena masline, pirinča, kore od banane, itd. Zbog sve veće potražnje za AC, postoji jaka potreba za sortiranjem novih sirovina za pripremu AC koji bi trebalo da budu ekonomični u paru sa komercijalno dostupnim AC. Iako su istraživane razne sirovine za pripremu AC-a u ranijim studijama, naučnici i dalje pokušavaju da istraže nove materijale u zavisnosti od njihove dostupnosti i pogodnosti za proizvodnju AC. Međutim, korišćenje poljoprivrednog otpada kao sirovine za pripremu aktivnog uglja značajno se povećao u poslednjih nekoliko godina.

## 1.1. UTICAJ AKTIVNIH UGLJENIČNIH MATERIJALA NA ŽIVOTNU SREDINU

Adsorpcija aktivnog uglja ima brojne primene u uklanjanju zagađujućih materija iz vazduha ili vodotoka kako na terenu, tako i u industrijskim procesima kao što su:

Čišćenje tečnosti

Remedijacija podzemnih voda

Filtracija vode za piće

Pročišćavanje vazduha

Isparljiva organska jedinjenja obuhvataju slaganje, hemijsko čišćenje, operacije distribucije benzina i druge procese. Tokom ranog sprovođenja Zakona o bezbednosti pitke vode iz 1974. godine u SAD, zvaničnici EPA-a su izradili pravilo koje je predložilo da sistemi za tretman pitke vode koriste granularni aktivni ugalj (GAC). Ali, zbog svojih visokih troškova, takozvani GAC je naišao na takvu snažnu opstrukciju širom zemlje od industrije snabdevanja vodom, uključujući i najveće vodovodne službe u Kaliforniji. Aktivni ugalj se takođe koristi za merenje koncentracije radona u vazduhu.

Jedna od novih glavnih primena aktivnih ugljeničnih materijala u očuvanju prirode je "Carbon capture and storage" (CCS), koje se ponekad naziva ugljenično hvatanje i skladištenje, sprečava velike količine ugljen-dioksida ( $\text{CO}_2$ ) od puštanja u atmosferu. CCS može doprineti oko 14% ukupnih smanjenja  $\text{CO}_2$  koje se tiču energije do 2050. godine, u poređenju sa "ništa" pristupom (2014, IEA, Energi Technologi Perspectives). Ugljenično hvatanje i skladištenje (CCS) (ili ugljen snimanje i zaplena) je proces hvatanja otpada ugljen-dioksida ( $\text{CO}_2$ ) iz velikih izvora, kao što su fosilna goriva elektrane, zatim transport do mesta za skladištenje, i to deponovanjem gde neće otiću atmosferu, obično podzemna geološka formacija. Cilj je da se spreči oslobađanje velike količine  $\text{CO}_2$  u atmosferu (od fosilnih goriva upotrebljenih u proizvodnji električne energije i drugim industrijama). To su potencijalna sredstva za ublažavanje doprinosa emisije fosilnih goriva na globalnom zagrevanju [1] i kiselosti. [2]

## 1.2. UPOTREBA UGLJENIČNIH MATERIJALA KROZ ISTORIJU

Upotreba ugljeničnih materijala se proteže tako daleko u prošlost da njegovo poreklo nije moguće utvrditi baš tako lako. Pre upotrebe onoga što zovemo danas aktivni uglj (koji ima visoko razvijenu poroznu strukturu), ili čađ od drveta ili čađ od uglja ili jednostavno delimično delovatilizovani ugljenični materijal je korišćen kao adsorbent. Prvi zabeležen slučaj datira iz 3750 pne, kada su Egipćani i Sumeri koristili drvo ćumur za smanjenje (redukciju) bakra, cinka i kalaja rude u proizvodnji bronzne, a takođe i kao bezdimno gorivo [3]. U 2650 pne, Egipćani su koristili čađ kostiju za ocrtavanje nećijeg groba. Prvi dokaz je lekovita upotreba ugljenika pronađenog u Tebi (Grćka), u papirus dokumentima iz 1550. godine pre nove ere [4]. Kasnije, Hipokrat (oko 400 pne) preporučuje da voda treba da se filtrira sa ćumom pre korišćenja vode, kako bi se eliminisao loš ukus i miris i kako bi se sprećila nekolicina razvoja bolesti. U odnosu na drevni tretman vode za piće, novije studije pokazuju da se na Fenićanskim brodovima, pijaća voda se skladišćila u ugljenićnim drvenim buradima 450. godine pne i praksa je trajala do 18. veka kao sredstvo za produćavanje snabdevanja pitkom vodom na transatlantskim putovanjima. Ipak, prva prijavljena primena aktivnih ugljeva je došla 1793. godine, kada je dr D.M. Kehl primenjuje čađ ćivotinjskog porekla kako bi ublaćio mirise koji proistiću od gangrene. Takođe je preporučio filtriranje vode od ćađi drveta. Prva primena aktivnog uglja u industrijskom sektoru je zabelećena u Engleskoj 1794. godine, kada je korišćen za bezbojavanje agensa u proizvodnoj industriji šećera. Ovaj događaj je oznaćio poćetak istraćivanja sa aktivnim ugljevima. Ova primena je ostala tajna do 1812. godine (18 godina), kada se prvi patent pojavio u Velikoj Britaniji, iako su nekoliko šećerana već koristile čađ drveta za uklanjanje boje agens pre 1808. godine. Godine 1811. dokazano je da je čađ kostiju efikasniji od ćađi drveta i njegova regeneracija je postala osnovni cilj. Prvi patent za toplotnu regeneraciju aktivnih ugljenika datira iz 1817. godine, kao i kontinuirani proces za proizvodnju i regeneraciju ćađi kostiju je razvijen u Nemaćkoj 1841. godine. Prva velika primena odrćzana je sredinom 19. veka. 1854. godine gradonaćelnik Londona naredio postavljanje drvenih ugljenićnih filtera u svim kanalizacionim ventilacionim sistemima za uklanjanje neprijatnih mirisa, dok su se u 1872. godini u hemijskoj industriji poćele koristiti gas maske sa aktivnim ugljevima kako bi se sprećilo da se ćivina para udahne. Termin

'adsorpcija' prvi put je upotrebljen 1881. od strane Kajsera da opiše adsorpciju gasova od strane ćumura. Otprilike u isto vreme, aktivni ugljenični materijal, kao što je danas poznato, je bio otkrio R. von Ostrejko, koji se smatra ocem i / ili pronalazačem aktivnog uglja [5]. Godine 1901., on je patentirao dva različita postupka za proizvodnju aktivnog uglja. Godine 1910., Vijnberg i Sauer su stekli patentna prava, i prvi su primenili aktivni ugalj u industriji šećera (Norit Bela Šećer kompanija), pozivanje na ove ugljenike kao 'noir Epure', 'eponit' ili 'Norita', iako su ugljenici bili kupljeni od Stettiner Spritt Verke i Erste Osterreichische Ceserin Verke AG u Stockerau gradiću u blizini Beča [6]. Kasnije, kompanija je odlučila da proizvede ugljenike od treseta tokom Prvog svetskog rata u Zaandamu, pod imenom NV Nederlandse NORIT MAATSCHAPPIJ (Holandski NORIT Firma). S druge strane, prvi komercijalni hemijski aktivan ugalj (Carboraffin) je proizveden u Aussig (Češka) 1914. godine, koristeći piljevinu kao sirovinu i  $ZnCl_2$  kao aktivirajući agens.

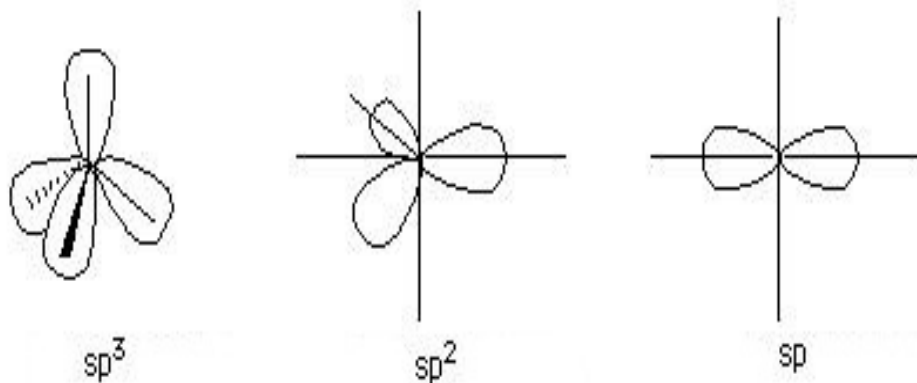
Prvi svetski rat stimuliše razvoj kako proizvodnje tako i primene aktivnih ugljeva. Upotreba otrovnih gasova u ratu uslovljava hitan razvoj i upotrebu gas maski. Nikolai Zelinski, profesor na Moskovskom univerzitetu je prvi predložio pakovanje aktivnog uglja unutar kanistera ugrađenog u gas masku [7]. Malo kasnije, intenzivni program istraživanja se sproveo u SAD sa razvojem kokosove-ljuske zasnovan na zrnastim aktivnim ugljevima koji bi mogli biti upakovani unutar kanistera, sa dvostruki ciljem otklanjanja otrovnog gasa i nudeći mali pad pritiska. Bez sumnje, Prvi svetski rat bio je početna tačka razvoja aktivcanog uglja, kada je korišćen ne samo u šećernoj industriji, ali i kao adsorbent za tretman vode i adsorpciju i uklanjanje isparenja u gasnoj fazi. Proizvodnja i korišćenje aktivnog uglja je povećavana sa svakom decenijom, posebno u drugoj polovini prošlog veka, zbog dosta strožijih ekoloških propisa i procedura koji se odnose na vodene resurse, primenu čistog gasa i ekonomski oporavak vrednih hemikalija. U poslednjih trideset godina, upotreba aktivnog uglja kao podrška metalnom katalizatoru umesto čadi je takođe bila rasprostranjena [8].

## 2. OPŠTI POJMOVI O UGLJENIKU I UGLJENICNIM MATERIJALIMA

### 2.1. UGLJENIK, ELEKTRONSKA STRUKTURA ATOMA UGLJENIKA I HIBRIDNE VEZE UGLJENIKA

Ugljenik je hemijski element obeležen simbolom C sa atomskim brojem šest (6 protona – p+, 6 elektrona – e–, 6 neutrona – n0) i atomskom masom 12.0107. Nalazi se u drugoj periodi (L) u 14–oj grupi Periodnog sistema. On je element čvrstog agregatnog stanja koji nije rastvorljiv u vodi. Nemetal je sa kiselim karakterom i najlakši je element 14-e grupe. Njegova temperatura topljenja iznosi 3773 K, a temperatura ključanja 5100 K.

Ugljenik je najneaktivniji element u 14-oj grupi, pošto su veze između njegovih atoma najjače. Za ugljenik i ostale elemente ove grupe karakteristično je prisustvo četiri elektrona u spoljnoj sferi elektronskog omotača njihovih atoma. Od toga su dva nesparena, a druga dva se mogu lako raspeliti pod dejstvom umerene energije. On može biti dvovalentan +2 u ugljen (II) oksidu (ugljen-monoksidu – CO) i drugim prelaznim metalima karbonilnih kompleksa, -2 u jedinjenjima kao što su karbidi i četvorovalentan +4, -4 kao najčešće oksidaciono stanje neorganskih jedinjenja. Svaki atom ugljenika ima šest elektrona, smeštenih u  $1s^2$ ,  $2s^2$  i  $2p^2$  atomske orbitale, odnosno dva elektrona smeštena u  $1s^2$  orbitalu a preostala četiri popunjavaju  $2s^2 2p^2$  atomske orbitale. Ova četiri elektrona se nazivaju valentni elektroni.  $2s$ ,  $2px$ ,  $2py$  i  $2pz$  orbitale su značajne za formiranje kovalentnih veza ugljeničnih materijala. Kako je energetska razlika između ovih atomskih orbitala mala to postoji mogućnost hibridizacije. Na slici 2.1. prikazane su vrste hibridizacije kod ugljenika.



Slika 2.1. Vrste hibridizacije kod ugljenika

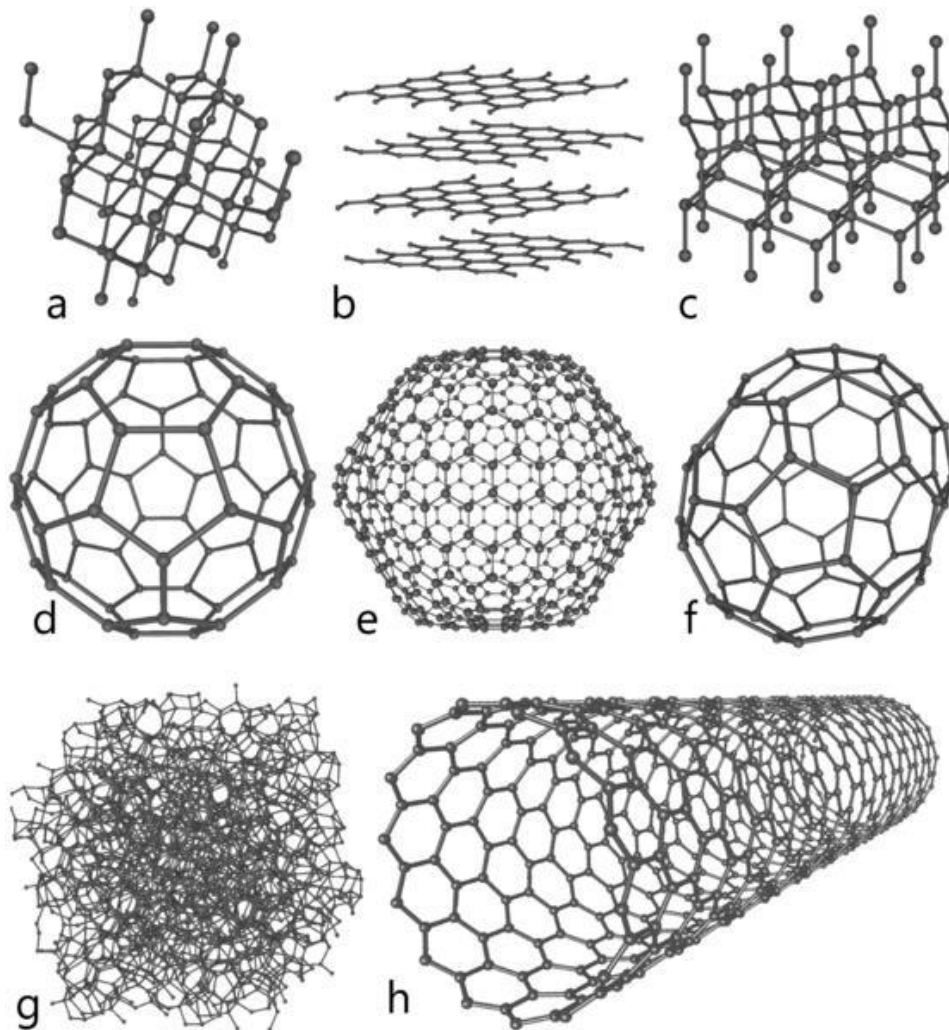
Kod ugljenika su moguće sledeće hibridizacije:  $sp$ ,  $sp^2$  i  $sp^3$ . Ugljenik nema unutrašnje atomske orbitale, osim sferne  $1s$  orbitale, a odsustvo obližnjih unutrašnjih orbitala olakšava hibridizaciju uključujući samo valentne  $s$  i  $p$  orbitale za ugljenik. Za  $sp$  vezivanje je karakteristična lančana struktura, za  $sp^2$  vezivanje ravanska struktura a za  $sp^3$  tetraedarska struktura.

Ugljenični materijali su materijali koji se uglavnom sastoje od elementa ugljenika. Zbog svoje atomske strukture ( $1s^2, 2s^2, 2p^2$ ) taj element ima jedinstvene mogućnosti vezivanja, kako sa drugim elementima tako i sam sa sobom. U zavisnosti od tipa hibridizacije atomi ugljenika su u stanju da se povežu sa ostalim atomima ugljenika, što dovodi do tri glavne alotropske forme ugljenika [9]: Dijamant, grafit i fuleren.

## 2.2. ALOTROPSKE MODIFIKACIJE UGLJENIKA

Ugljenik je sposoban da formira veliki broj kristalnih oblika zbog svoje valentnosti. Postoji više kristalnih oblika ugljenika: Grafit, dijamant, fuleren i ugljenična nanocev. Najpoznatiji oblici su dijamant i grafit, a ostali oblici su otkriveni u poslednjim decenijama. Ostali neobični oblici ugljenika postoje samo pri veoma visokim temperaturama ili pri ekstremnim pritiscima. Pored kristalnih oblika ugljenik formira i

amorfne oblike kao što su aktivni ugalj, čađ i ćumur. Na slici 2.2. su prikazane neke od modifikacija ugljenika i njihova struktura



Slika 2.2. Alotropna modifikacija ugljenika i njihova struktura: a) dijament, b) grafit, c) lonsdalit, d-f) furelan (C60, C540, C70), g) amorfni ugalj, h) ugljenične nanocevi

**Dijament** je specifična kristalna metastabilna modifikacija ugljenika. Struktura dijamanta odgovara  $sp^3$  hibridizaciji ugljenika. Ugljenikovi atomi u dijamantu zauzimaju tetraedarsku strukturu, svaki atom ugljenika ima četiri sigma veze. Hemijske veze koje povezuju atome ugljenika u dijamantu su slabije od veza u grafitu. To je najtvrdi prirodni materijal, pa je zbog toga na usvojenoj međunarodnoj skali tvrdoće



materijala obeležen najvišim brojem 10 po Mosu. Tvrdća i način sećenja zavise od kristalne površine. Na slici 2.2. a) prikazana je struktura dijamanta.

Dijamant je nasuprot grafitu izolator u pogledu provođenja elektriciteta, ali je dobar provodnik toplote – skoro tri puta bolji od bakra na sobnoj temperaturi. Gustina dijamanta koji se javlja u prirodi iznosi 3,15-3,53 g/cm<sup>3</sup>, a čist dijamant oko 3,52 g/cm<sup>3</sup>.

**Grafit** ima slojevitu planarnu strukturu. Rastojanje atoma u ravni iznosi 0,142 nm, a vertikalno 0,340 nm. Veoma je mek. Gustina grafita zavisi od uslova merenja, a iznosi 2,09-2,23 g/cm<sup>3</sup>. Grafit na 3895-4020°K sublimuje. Dobar je provodnik elektriciteta i toplote u određenom pravcu. Pri sagorevanju ne dobija se direktno CO<sub>2</sub>, već mešavina CO i CO<sub>2</sub>, a razlog je otežano prodiranje kiseonika u slojevitu strukturu. Grafit se danas dobija sve više industrijskim putem po takozvanom Ačensonovom postupku. Iako je hemijska postojanost grafita dobra, lakše stupa u reakcije od dijamanta. Atomi u slojevima su vezani jakim kovalentnim vezama ali su sami slojevi povezani slabim Van der Valsovim vezama, što im omogućava da klize jedan preko drugog, tako da se grafit otire. Veoma je reaktivan, lako se veže sa sobom i sa drugim elementima, izgrađuje mnoštvo organskih jedinjenja.

**Fuleren** je relativno novija kristalna modifikacija ugljenika. Prvi fuleren je dobijen laserskom sintezom 1985. godine. Ovaj molekul sadži šezdeset sp hibridizovanih ugljenikovih atoma koji su raspoređeni po površini sfere u pentagone i heksagone. Broj pentagona je uvek konstantan u sfernim molekulima ugljeničnih klastera, dok broj heksagona može biti promenljiv. Ime je dobio po poznatom američkom arhitekti Bakminster Fulenu. Na slici 2.2. (d-f) prikazana je struktura fulerena.

**Čađ** je amorfni ugljenikov prah (crna prašina) s česticama kuglastog razmera 10-80nm. Čađ je čvrsti materijal koji ostaje nakon što su gasovi i katran bili oslobođeni od ugljeničnog materijala tokom početne faze sagorevanja. Proizvod se dobija nepotpunim sagorevanjem ili termički raspadanjem organskih supstanci na visokim temperaturama. Proces formiranja čađi se odvija u reaktorima na temperaturi od 1100-1600°C.

**Ugljenične nanocevi** ili ugljenična nanotuba (engl. *CNT - Carbon nanotubes*) je alotropska modifikacija ugljenika u obliku cilindrične nanostrukture. Građene su od grafenske ravni uvijene u bešavni cilindar. Konstruisane sa odnosom dužine prema

prečniku do 132 000 000:1 [10], što je znatno više nego kod bilo kog drugog materijala. Na slici 2.2. h) prikazana je struktura ugljениčne nanocevi.

**Aktivni ugljениčni materijal**, koji se naziva i aktivni ugalj, predstavlja oblik ugljenika koji se obrađuje tako da ima male pore, male zapremine koje povećavaju površinu koja je dostupna za adsorpciju ili hemijsku reakciju. Reč aktivirano se ponekad zamenjuje aktivnim.

Zbog visokog stepena mikroporoznosti, samo jedan gram aktivnog ugljenika ima površinu veću od 3000 m<sup>2</sup> (32.000 sk ft), što je određeno gasnom adsorpcijom. Nivo i vrsta aktivacije ugljениčnog materijala određuje površinu i svojstva za posle dalju primenu; međutim, dalje hemijskim tretiranjem često se poboljšavaju adsorpciona svojstva. Takođe vrsta prekursora utiče na konačne osobine aktivnog ugljениčnog materijala.

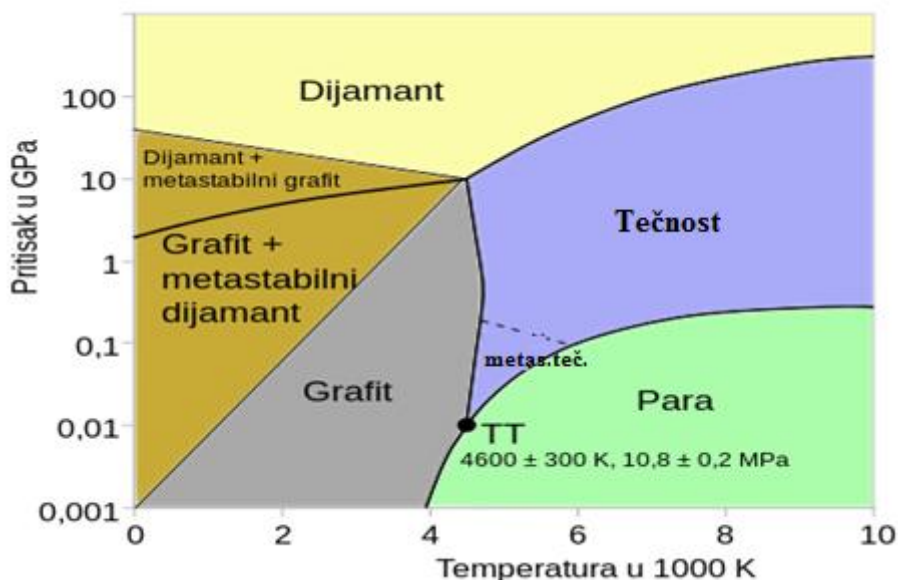
### 2.3. FAZNI DIJAGRAM UGLJENIKA

Pri normalnom pritisku i temperaturama ispod 4000 K grafit je termodinamički stabilnija modifikacija ugljenika, što se vidi na faznom dijagramu. Zbog visoke energije aktiviranja i dijamant je stabilan na sobnoj temperaturi, a tek na temperaturi iznad 500°C uočljivo se pretvara u grafit. Obrnuta transformacija iz grafita u dijamant je moguća uz pritisak od najmanje 20.000 bara (2 GPa). Za dovoljno brzu reakciju, temperatura bi trebala biti iznad 1500°C a pritisak oko 60.000 bara što odgovara faznom dijagramu.

Ugljenik ima najveću otpornost na visoke temperature od svih poznatih materijala. Ne topi se pri normalnom pritisku, nego sublimira pri temperaturi od 3915 K (3642°C),[13] bez prethodnog gubljenja čvrstoće. Trojna tačka ugljenika je na 10,8 ± 0,2 MPa i 4600 ± 300 K.[11,12]

Ugljenik je dijamagnetičan. Pirolitički izdvojen grafit ima visoku anizotropiju u magnetskom susceptibilitetu (paralelno:  $\chi_m = -85 \times 10^{-6}$ , vodoravno  $\chi_m = -450 \times 10^{-6}$ ),

[13] nasuprot njemu dijamant je izotropan ( $\chi_m = -22 \times 10^{-6}$ ). Na slici 2.3. je prikazan fazni dijagram ugljenika.



Slika 2.3. Fazni dijagram ugljenika

## 2.4. OSTALI UGLJENIČNI MATERIJALI

Ugljenični materijali se mogu klasifikovati u tri kategorije u zavisnosti od perioda u kome su razvijeni: klasični ugljenični materijali, novi ugljenični materijali i ugljenični nanomaterijali. Klasični ugljenični materijali su grafitni blokovi koji se uglavnom koriste kao elektrode, amorfni ugljenik (crni ugalj) i aktivni ugalj. Procedure proizvodnje ovih materijala su razvijene pre 1960. godine. Tokom 60-tih godina prošlog veka su se pojavili novi ugljenični materijali: ugljenična vlakna dobjena iz različitih prekursora, uključujući rast iz parne faze, pirolitički ugljenik proizveden hemijskom depozicijom iz parne faze, staklasti ugljenik i transparentni ugljenični materijali po strukturi slični dijamantu. Od 1990. godine počinje doba ugljeničnih nanomaterijala i proizvodnja različitih fullerenskih struktura, ugljeničnih nanocevi nanometarskih prečnika i grafena koji postaju predmet interesovanja u oblasti

nanotehnologije. Ukoliko se ugljenični materijali razmatraju u odnosu na teksturu mogu se klasifikovati u dve grupe: nano–teksturni i nano–dimenzioni ugljenični materijali. Većina ugljenika u kategoriji novih ugljeničnih materijala jesu nano–teksturni. jer se, sem strukture i njihova nanotekstura kontroliše procesom proizvodnje. Sa druge strane, fulereni, ugljenične nanocevi i grafeni su nano–dimenzioni ugljenični materijali jer su prečnici fulerena i nanocevi, kao i debljina grafenskih slojeva nanometarskih dimenzija. Iako su čestice amorfno ugljenika (crni ugalj) anometarske veličine ne kalsifikuju se kao nanougljenični materijali jer ne nalaze primenu kao individualne čestice, već samo u masi.

**Staklasti ugljenik**, je ugljenik koji ne grafitizuje. Najvažnija svojstva su otpornost na visokim temperaturama, čvrstoća (7 Mohs), niska gustina, niska električna otpornost, niska vrednost trenja, niska toplotna otpornost, ekstremna otpornost na hemijske napade i nepropustljivost na gasove i tečnosti. Stakleni ugljenik se široko koristi kao elektrodni materijal u elektrohemiji, kao i za visokotemperaturne lonce i kao komponenta nekih protetičkih uređaja i može se proizvoditi u različitim oblicima i veličinama.

**Pirolitički ugljenik** je materijal sličan grafitu, ali sa kovalentnim vezivanjem između grafenskih ploča dobija se kao rezultat nesavršenosti u njegovoj proizvodnji.

Pirolitički ugljenik je veštački i ne nalazi se u prirodi. [14] Koristi se za primenu na visokim temperaturama kao što su šipke raketnih nosača, raketni motori, toplotni štitovi, laboratorijske peći, u grafitnim ojačanjima od plastike i kod biomedicinskih proteza.

**Ugljenična vlakna** (karbonska i grafitna vlakna), vlakna koja sadrže najmanje 90% ugljenika, vrlo su fina, većinom kružnog preseka, prečnika 5 do 10  $\mu\text{m}$  i svojstvene crne boje. Dobijaju se iz pretežno poliakrilonitrilnih vlakana velike čvrstoće, a u manjoj meri i od celuloznih viskoznih vlakana.

Ugljenični aerogelovi i kriogelovi, razvijeni u poslednjih petnaest godina, predstavljaju nove oblike materijala koji se dobijaju sol-gel postupkom i karbonizacijom suvih gelova u inertnoj atmosferi.

**Kserogel** je čvrst i formiran iz gela sušenjem sa neometanim skupljanjem. Kserogel obično zadržava visoku poroznost (15-50%) i ogromnu površinu ( $150-900 \text{ m}^2 / \text{g}$ ), uz vrlo male veličine pora (1-10 nm).

**Kriogel** - 1) u hemiji i tehnologiji neorganskih materijala - visoko porozni monolit ili praškast proizvod sušenja zamrznutih suspenzija i gelova i njihovog naknadnog termičkog tretmana; 2) u hemiji i tehnologiji visokomolekularnih jedinjenja - proizvod niskog temperaturnog efekta (zamrzavanje, odmrzavanje) na rastvorima i koloidnim disperzijama polimera i monomera, često praćene sušenjem sa smrzavanjem; 3) u medicini - frakcija plazme slične želeu kada se plazma polako ohladi do temperature oko  $+4^\circ\text{C}$ .

**Aerogel** je jedan od najlakših poznatih tvrdih materijala. Veoma je krt, ima najveću vrednost toplotne izolacije, najnižu gustinu i najnižu zvučnu provodljivost.

Radi se o silikatnoj čvrstoj supstanci koja sadrži 99,8% vazduha. Preko 80 godina aerogel se smatrao najlakšim materijalom na svetu, od njegovog izuma 1931. sve do 2013. godine. Gustina aerogela iznosi samo  $0,3 - 3 \text{ g/dm}^3$ , a gustina nekih aerogelova je samo za par procenata veća od gustine vazduha.

### **3. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA U OBLASTI SINTEZE UGLJENIČNIH MATERIJALA**

Pod pojmom ugljenični materijali se podrazumevaju materijali koji imaju najveći udeo ugljenika. Oni imaju širok spektar strukture, teksture i svojstava su klasifikovana prema njihovoj C-C vezi, bazirani na sp, sp<sup>2</sup> ili sp<sup>3</sup> hibridnim orbitalima. Za dobijanje ugljeničnih materijala koriste se razne sirovine iliti prekursori. Takođe i razne sinteze kao što su grafitizacija, piroliza, karbonizacija, hidrotermalna karbonizacija i dr. U zavisnosti od primene ugljeničnih materijala menjaju se prekursori a takođe i uslovi sinteze koji omogućavaju dobijanje ugljeničnih materijala različitih svojstva i osobina. Danas postoji niz, komercijalno dostupnih, sintetičkih ugljeničnih materijala čije se osobine mogu kontrolisano menjati u širokom opsegu, u zavisnosti od primene. Ipak, svi savremeni ugljenični materijali imaju neke zajedničke karakteristike:

- visok sadržaj sp<sup>2</sup>- hibridizovanih orbitala ugljeničnih atoma koji pokazuju najmanje dvo-dimenzionalnu uređenost,
- lakoća kojom se ovi atomi jedine sa drugim elementima i formiraju različite površinske komplekse,
- promenljiva priroda njihovih površinskih osobina.

Poslednje dve osobine određuju primenu ugljeničnih materijala jer omogućavaju dobijanje materijala sa optimalnim fizičkim i hemijskim osobinama iako nije uvek moguće predvideti i reprodukovati u potpunosti njegove finalne osobine.

#### **3.1. SIROVINE KOJE SE KORISTE ZA SINTEZU UGLJENIČNIH MATERIJALA**

Pošto je aktivni ugalj materijal strukturno ne-grafitni ugljenični materijal, gotovo svaki ugljenični čvrst materijal može se konvertovati u aktivirani ugalj. Postoje, dakle, mnogo mogućih sirovina kao što su drvo, lignocelulozne biomase, treseti, ligniti i ugalj koji se može koristiti da bi se dobio aktivni ugalj. Međutim, postoje neka ograničenja. Aktivni

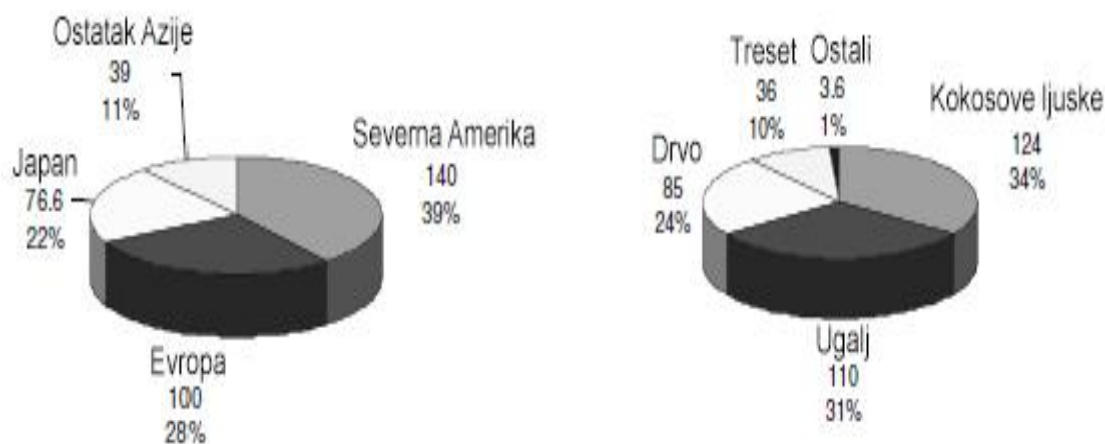
ugalj je poremećen i izotropan, sirovom materijalu ne sme biti dozvoljeno da prođe kroz fluid ili pseudofluidno stanje zbog činjenice da čvrsta struktura teži da transformiše u uređenu strukturu. Shodno tome, koksiran ugalj nije odgovarajuća sirovina, osim ako se prvo tretiraju sa anti-koksiranim postupkom (npr. niske temperature pred oksidaciju). Slično tome, termoplastični otpadi nisu pogodna sirovina jer se tope sa porastom temperature, gube početni oblik i veličinu čestica. S druge strane, stabilizovani čvrsti čar (čađ) od termoset materijala nema potrebne karakteristike jedne odgovarajuće sirovine. U praksi, drvo, kokosova ljuska, koštice, ugalj, lignit, naftni koks, itd. su svi jeftini materijali sa visokim sadržajem ugljenika i niskim neorganskim sadržajem, i shodno tome, su pogodni za upotrebu kao prekursori za aktivirani ugalj. Dobijeni svojstva gotovog proizvoda zavise od prekursora, i shodno tome, ugalj se može prilagoditi za izabrane određene namene. Nadalje, na svojstva novonastalog aktiviranog uglja su uticali u velikoj meri tretmani aktivacije.

Odabir odgovarajućih sirovina se na osnovu sledećih kriterijuma može odrediti [15]:

- Mogućnost dobijanja dobrog aktivnog uglja koji će imati veliki adsorpcioni kapacitet, veliku gustinu i tvrdoću.
- Niska poroznost kod neorganskih materijala i kod neorganskih materijala koji su neporozni, njihovo prisustvo smanjuje adsorpcioni kapacitet [16].
- Dostupnost i cena. Kao i kod bilo kog drugog proizvoda, cene sirovina utiče na konačnu cenu, tako da visoka dostupnost sirovina je važna da obezbedi stabilne cene.

Takođe treba uzeti u obzir da postoji značajan gubitak mase u svim tretmanima aktivacije i niži prinos proizvoda je veći trošak. Proizvodni prinosi mogu znatno da variraju i mogu biti niski kao 5-10% za drvo-baziran na uglju. Osim toga, dostupnost sirovog materijala očigledno zavisi od dela sveta u kome se nalazi biljka. Slika 3.1. prikazuje procenjenu svetsku proizvodnju aktiviranog uglja po regionu i po sirovini iz 1993. godine [17]. Ukupna proizvodnja je premašila 350000 tona / godišnje: ljuske kokosa (34%), ugalj (31%) i drvo (24%), to su najvažnije sirovine. Međutim, sirovi materijali koji se koriste po svetskom regionu pokazuje sasvim drugačiju sliku. U Evropi, kao sirovi materijal najčešće korišćen je treset (36000 tona / godišnje, 36% od ukupne evropske proizvodnje), dok je proizvodnja ljuske kokosa na bazi uglja zauzela

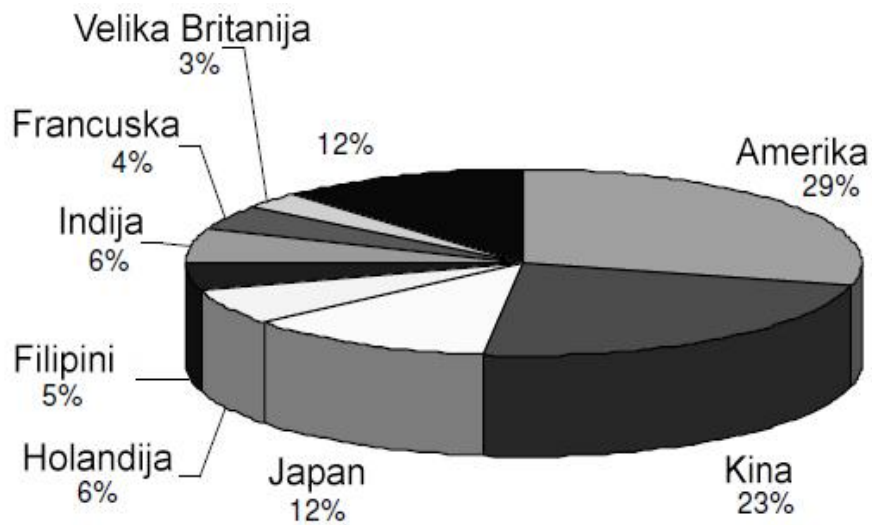
četvrto mesto sa samo 12% udela. S druge strane, kokos na bazi uglja je vodio u Aziji, sa preko 60% učešća, Severna Amerika zauzima poziciju između Azije i Evrope, sa skoro istom proizvodnjom uglja, kokosa i drveta na bazi aktivnog uglja.



Slika 3.1. Svetska proizvodnja aktivnog ugljenika po regionu i po prekursoru za 1993. g. (proizvodnja je data u kton/god) [17].

U 2002. godini je procenjena da je ukupna proizvodnja aktivnog uglja bila 750000 t/god [18], što predstavlja rast proizvodnje od dva puta više za manje od 10 godina. Ova promena dolazi u trenutku kada se proizvodni kapaciteti pomeraju iz zapadnih industrijskih razvijenih zemlja u Kinu i jugoistočnu Aziju, gde su sirovina, energija i troškovi radne snage mnogo manji. Od strane svetske regije, Azija je vodeći svetski proizvođač sa 54% ukupnog učešća, zatim Amerika sa 32% i Evropa sa samo 14%. Po zemljama, Slika 3.2. prikazuje vodeće svetske proizvođače, gde se vidi da Kina proizvodi 23% svetske proizvodnje.





Slika 3.2. Proizvodni kapacitet u svetu i za vodeće zemlje [19]

Kao što je već rečeno, sirovina je veoma važna i za proces aktivacije i za konačna svojstva datog ugljenika kao adsorbenta, proizvodne metode (aktivacije) mogu da se grupišu u 1) fizičku, ili tačnije termičku aktivaciju, koji se sastoji u termalnoj devolatilizaciji praćeno čar gasifikacijom sa oksidacionim agensom, i 2) hemijska aktivacija, koja se sastoji u osnovi inertne karbonizacije sa smešom sirovina i hemijskim agensom. Kada se sirovine podvrgnu termalnoj aktivaciji, što je veća isparljivost sadržaja sirovina, niži je prinos. Ovaj tip tretmana, međutim, dovodi da budu pristupačnije mikroporozne strukture, čime osigurava veću i višu homogenost razvoja pora. S druge strane, niska isparljivost sirovine će dovesti do veće gustine i tvrdoće. Većina aktivnih ugljeničnih materijala se proizvodi u bilo zrnastim ili praškastim oblicima, u zavisnosti od konačne primene. Vrsta sirovina koja se koristi, određuje da li je aktivirani ugalj proizveden od njega biće u praškastom ili obliku granula.

### 3.2. PLOD PLATANA KAO SIROVINA ZA DOBIJANJE UGLJENIČNIH MATERIJALA

Latinsko ime *Platanus* koristili su još Teofrast (371. pr. Kr. – 287. pr. Kr.) i Dioskorid (40 – 90), a verovatno potiče od grčke reči *plato* (širok), a odnosi se na dimenzije listova [20]. U Turskoj i Indiji platan je poznat pod imenom *Ceher*.

Platan (*Platanus*) je rod dikotiledonih skriveno-semenica iz istoimene familije. Platan (*Platanus*) je rod koji obuhvata 10 vrsta, koje pripadaju familiji *Platanaceae*, a poreklom su iz istočnih delova Severne Amerike, južnog dela Balkanskog poluostrva i zapadne Azije. Izuzetno robusno drveće visine do 40 metara i širine krošnje do 20 metara. Platani su brzorastuća vrsta, guste krošnje koja stvara "debeli" hlad. Listovi su tamno zeleni, a u jesen zlatno žuti. Plod je glavičastog oblika prečnika oko tri cm i ostaje na granama do proleća. Veoma je atraktivna i kora debela i starijih grana koja se ljušta, a ljušte su u različitim nijansama smeđe boje. Najvažnije vrste za nas su:

azijski platan (*Platanus orientalis*)

američki platan (*Platanus occidentalis*)

javorolisna platan (*Platanus acerifolia*)

U ovoj tezi je korišćen azijski platan (*Platanus orientalis*). Listovi su naizmenični i duboko urezani, više nego kod drugih vrsta. Poreklo stabla nije, kako bi se po imenu moglo zaključiti, cela daleka Azija, već prostor između Balkana i Irana, a prema nekim autorima eventualno produženi prostor do Himalaja. Određen primerak azijskog platana poznato je Hipokratovo stablo ispod kojega je prema legendi Hipokrat, otac medicine, pre 2400 godina podučavao svoje studente. Stablo se nalazi na ostrvu Kosu u Grčkoj i danas se smatra danas najvećim stablom u Evropi.

Mnogi smatraju da platan (vernost) predstavlja one koji su: jaki, mišićavi, odgovorni, uzimaju sve što im život pruža, zadovoljni, optimistični, mrze usamljenost, strastveni ljubavnici kojima nikada nije dosta, verni, uvredljiv, nestalni, pedantni i bezbrižni.

Stablo platana pruža grane u visinu i širinu i postalo je simbol dobrotvornosti, čvrstoće karaktera i čudotvorne nadmoći, ali i simbol lepote [21]

Platan izdržava temperature i do  $-35^{\circ}$  C. Raste na gotovo svakom zemljištu, na osunčanim položajima. Odlično podnosi dim, prašinu i aerozagadenje. Predstavlja omiljeno drvo u urbanim sredinama. Mnogi bulevari svetskih metropola duguju deo svog šarma ovom prelepom drveću. Može doživeti starost i do 500 godina. Kod platana lekoviti delovi su lišće i kora. Stablo se najčešće koristi za pravljenje nameštaja. Šećerni sok stabla može se iskoristiti i koristiti kao preliv za palačinke, hleb i vafl. U srednjem veku, lišće i kora od drveta platana su zagrevani a zatim se progutaju za lečenje niz unutrašnjih bolesti, uključujući probleme sa jetrom i dijareja. Takođe se koristi u industriji za bojenje tkanine



Slika 3.2. Izgled ploda (semena) platana

### 3.3. POSTUPCI DOBIJANJA UGLJENIČNIH MATERIJALA

Zahvaljujući svojoj dugoj historiji, ugljenični materijali svojim osnovnim alotropskim modifikacijama imaju razne postupke za njihovo dobijanje. Međutim, sredinom prošlog veka razvijen je veliki broj novih materijala koji su dobijeni različitim metodama, pa tako staklasti karbon dobijen karbonizacijom fenolnih smola, pirokarbon je dobijen postupkom deponovanja iz parne faze, ugljenična i tekstil vlakna su dobijena karbonizacijom poliakrilonitril (PAN) ili celuloznih vlakana itd. Ovi materijali nazvani su novi ugljenici, suprotno od konvencionalnih ili klasičnih ugljenika. Od neke 1990.godine razvijeni su i drugi materijali kao što su izotropni grafit velike gustine, ugljenična molekulska sita, ojačana ugljenična vlakna, a sa otkrićem fulerena, ugljeničnih nanocevi i grafena otvara se drugačija perspektiva od one da se ugljenični materijali sastoje od grafitnih heksagonalnih slojeva. Ugljenični materijali dobijaju se procesom karbonizacije u čvrstoj, tečnoj ili gasovitoj fazi. U zavisnosti od uslova pod kojim se karbonizacija vrši, dobijaju se krajnji proizvodi različitih karakteristika [22].

Tokom karbonizacije u gasovitoj fazi, ukoliko je koncentracija molekula prekursora visoka, dobijaju se čestice čađi dimenzija nanometarskih, a u kontrolisanim uslovima dobija se pirolitički karbon deponovanjem na površinu inertnog nosača. Mogu se dobiti različite vrste vlaknastih ugljeničnih materijala u prisustvu aktivnih metalnih čestica. Takođe se iz gasne faze, uz pomoć električnog luka, mogu dobiti fulereni i nanocevi. U superzasićenim uslovima, u prisustvu vodonika u stanju plazme na sobnom pritisku formira se ugljenik sličan dijamantu.

Iz tečne faze tokom karbonizacije (različite vrste smola) formiraju se grafiti, ugljenična vlakna ili koks. Takođe, postupkom sol-gel iz vodenih rastvora rezorcinola i formaldehida i naknadnom karbonizacijom suvih gelova dobijaju se velike specifične površine i poroznosti ugljenični aerogelovi i kriogelovi.

Prilikom dobijanja ugljeničnih materijala termičkom razgradnjom čvrstih materijala, dobijaju se materijali amorfne strukture zbog ograničene pokretljivosti atoma. Formira se veliki broj otvorenih pora ako je oslobađanje isparljivih supstanci brzo, i na taj način dobijaju se visoko porozni materijali velike specifične površine. Naime aktivacijom

ugljeničnih materijala dobijaju se aktivni ugljenični materijali različite poroznosti u zavisnosti od uslova sinteze, korišćenih prekursora, primene i itd.

### **3.3.1. KARBONIZACIJA**

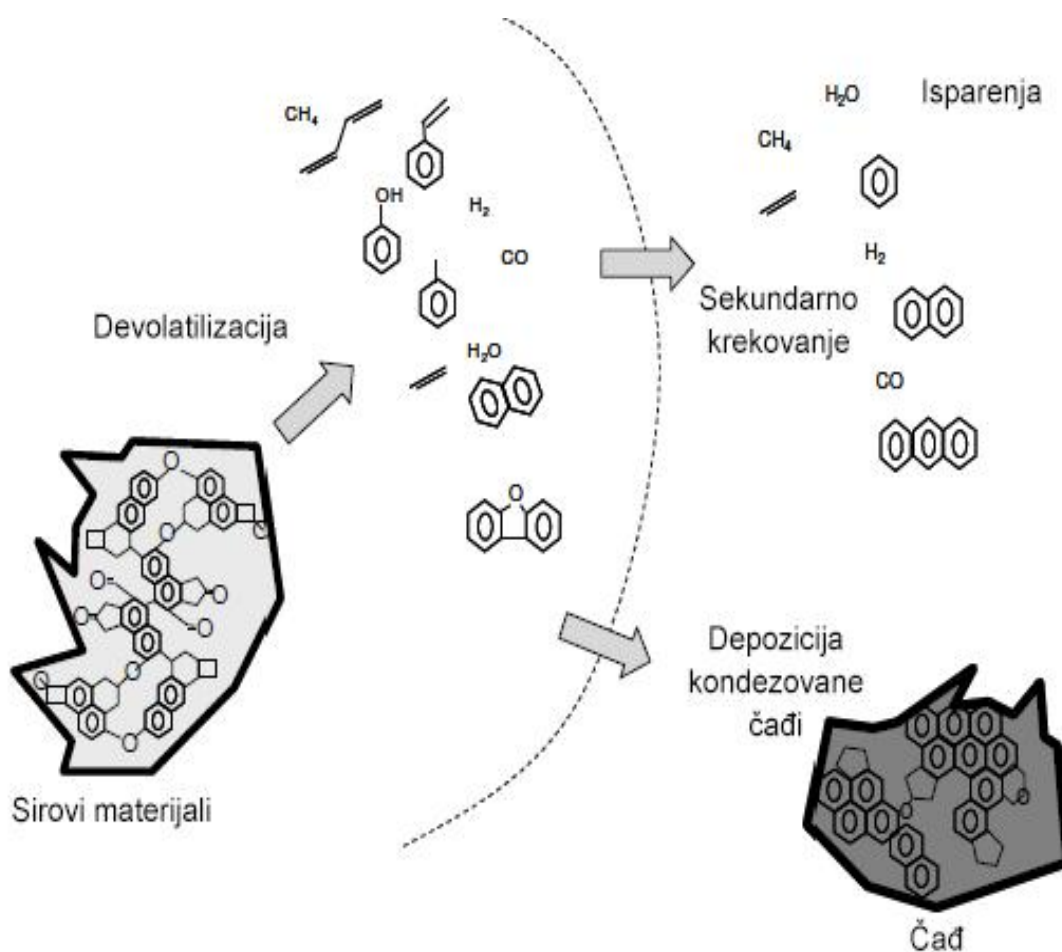
Termini proliza i karbonizacija se često koristi bez razlike, i oba procesa su skoro identična. Međutim, postoje razlike u ciljevima svakog procesa. Oba, proliza i karbonizacija odnose se na termo degradaciju materijala (ugalj, lignit, drvo, polimera, itd) u inertnoj atmosferi, gde se potpuno ili delimično vrši devolatilizacija (isparenje lakih organskih jedinjenja) sirovog materijala i dobijanje ugljeničnog materijala. Razlika je u pirolizi, upravo je to što su gasovite i isparljive supstance jedinjenja evoluirali od čvrstih jedinjenja i koja su cilj procesa, i svi procesni uslovi (temperatura, prebivalište, vreme, itd) su fokusirani na proizvodnju gasovitih jedinjenja (npr. uslovi pirolize da favorizuju svetlost olefin frakcije), nezavisno od konačnog char (čađ) ostatka. S druge strane, u procesu karbonizacije, termička obrada se fokusira na konačne osobine čađa (npr. porozna tekstura, tvrdoća, gustina, itd), bez obzira na isparljiva jedinjenja koja su evoluirala.

Šema karbonizacije (ili pirolize) ugljeničnog materijala je prikazana na slici 3.3.1. Početni materijal, zasnovan na organskoj makromolekularnoj strukturi, razlaže u toku termičkog tretmana na prinose:

- Gasovita frakcija, bogata vodonikom, lakih ugljovodonika i katrana.
- Čvrste frakcije, bogate ugljenikom, pod nazivom char (čađ).

Gasovi i pare koje najpre evoluiraju iz čvrstih produkata su primarni proizvodi. Ove pare (isparenja) koja dolaze direktno iz fragmenata ugljenične strukture, tako da su mnogi u vidu radikalnih vrsta. Kada je frakcija u gasnoj fazi, ove vrste mogu da reaguju međusobno, u zavisnosti od temperaturnog tretmana i rezidencijalnog vremena, da bi se dobili sekundarni proizvodi. U srednjim vrednostima temperatura (oko 773 K), postoji nekoliko sekundarnih reakcija, i gasnih faza koji se sastoji uglavnom od stabilizovanih primarnih proizvoda. Shodno tome, kompozicija gasa veoma zavisi od prekursora koji

se koristi pod blagim uslovima. Pošto je temperatura povećana, sekundarne reakcije postaju važnije, dajući u ekstremnim uslovima (iznad 1273 K) metan, vodonik i čađ. Ako je temperatura 1073-1173 K, posreduje se formiranju čađi (stabilizovani poliaromatik) može se pojaviti, zajedno sa olefinima, metanom, vodonikom, vodom i ugljen-dioksidom. Ako se termički tretman izvodi na visokim temperaturnim rangovima reakcije su tako brze da čađi mogu biti deponovane preko čađi čestica. Poznavanjem šta se dešava, u smislu hemijskih reakcija, tokom karbonizacije je važno zbog razumevanja konačnih svojstava konačnog čađa.



Slika 3.3.1 Tipična šema reakcije karbonizacije kod ugljeničnih materijala (čađ)

U odnosu na formirani čvrsti čađ, postoji obogaćenje i u relativnom ugljeničnom sadržaju i aromaticiti, u odnosu na prekursor. Zato što je puno mase evoluiralo tokom karbonizacije, ovo povećanje u aromatičnosti je praćeno povećanjem početne

mikroporoznosti, jer je puno funkcionalnih grupa i mostova lanaca koji su evoluirali, što nosi prazan prostor. Čađ se sastoji od grupe neuređenih kratkih grafitnih kristala. Između kristala malo je praznog prostora (mikropore), koji često nisu dostupni iz spoljne površine jer je mreža mezo/makropora blokirana nanošenjem čađi (Posebno na visokim temperaturama i tretmanima visoke brzine zagrevanja). Dakle, brzina zagrevanja tokom karbonizacije je veoma važna u uspostavljanju konačne teksture svojstva čađa. Visoka brzina zagrevanja daje veoma brzu devolatilizaciju, iz koje proizilazi čvrst produkt sa razvijenom mezo i makroporoznom mrežom, niske gustine i nizak indeks habanja i tvrdoće. S druge strane, kod niske brzine zagrevanja čađi se javlja sporo oslobađanje isparljivih komponenti tokom devolatilizacionih faza. Ova situacija ne favorizuje formiranje velikih mezo/makro mreža, a samim tim, i vrednosti gustine i tvrdoće su veće nego u slučaju visoke brzine grejanja. Međutim, početna mikroporoznost razvijanja je visoka kao da je napravljena na visokim stopama grejanja. Kao posledica toga, tretmana niske brzine grejanja, na ne baš visokoj temperaturi i dugog vremena kvašenja, dovodi do toga da daje odgovarajuće uslove za proizvodnju čađi i da nakon aktiviranja dovode do gustih i čvrstih aktivnih ugljeva.

U industrijskim procesima, uobičajeno je da se koriste peći sa oksidacionom atmosferom, gde se odvijaju direktne burne reakcije, pri veoma niskim stehiometrijskim odnosima. krajnje temperature 873 K i brzine grejanja  $100-300 \text{ H}^{-1}$  [23].

### **3.3.2. GRAFITIZACIJA**

Neke primene, kao što su grafitne elektrode za elektrolučnu peć, zahtevaju veću toplotnu i električnu provodljivost od onih za ugljenične materijale. Ovi sintetički grafiti obično prate proces proizvodnje koji je sličan onom za dobijanje pečenog ugljenika (formiranje, impregnacija, rebrastanje), ali zahtevaju dodatni procesni korak, grafitizaciju, gde se postižu temperature od oko  $3000^{\circ}\text{C}$ .

Poslednji korak u proizvodnji grafita je pretvaranje pečenog ugljenika u grafit, nazvan grafitiziranje, tj. Toplotno tretiranje materijala na temperaturama u regionu od  $2600^{\circ}\text{C}$  do  $3300^{\circ}\text{C}$ . Tokom procesa grafitizacije, manje-više unapred naručeni ugljenik

(turbostratični ugljenik) pretvara se u trodimenzionalno uređenu grafitnu strukturu. U zavisnosti od sirovina i parametara obrade, postignuti su različiti stepeni konvergencije idealne strukture grafitnog monokristala.

S obzirom na to da grafitizacija povećava redosled formiranja rešetke i daje daleko manji sloj, istovremeno vodi do značajnog porasta naručenih domena. Međutim, stepen redosleda koji se može postići zavisi uglavnom od prethodnog kristalnog poretka čvrste supstance. Ova smanjena rastojanja slojeva rešetaka su makroskopski označena kao kontrakcija zapremine. Ovo skupljanje grafitacije je oko 3 do 5%. Zbog ovog skupljanja, gustina grafita se povećava.

Uopšteno, proces grafitizacije uključuje faze kao što je dato u nastavku:

- Amorfni ili pečeni ugljenik se pretvara u elektrografit termičkim tretmanom na približno 3000°C.
- U suštini bilo koji amorfni ugljenični materijal može se grafitizovati. Potencijalni kristalni rast je latentan unutar pečene strukture ugljenika.
- Pod uticajem temperature, kristaliti rastu i preuređuju se u naručenom obliku paralelnih ravni. Ova transformacija prati promene fizičkih osobina materijala.
- Što je stepen kristalnog rasta tokom zagrevanja veći, to je bolja grafitljivost (stepen grafitizacije), što utiče na postizanje konačne otpornosti.
- Stepem grafitizacije zavisi od strukture osnovnog materijala (grafitljivosti) i temperature primenjene grafitizacije. Određuje se rendgenskim merenjima.

Proces grafitizacije prati i prečišćavanje tretiranog materijala, obično smanjujući sadržaj nečistoća znatno manje od 1000 ppm. Za mnoge primene, ova čistoća nije dovoljna, tako da se vrši toplotno prečišćavanje na višim temperaturama do 3100°C sa dužim vremenom zagrevanja kako bi se smanjila nečistoća do koncentracije manje od 200 ppm. Ako su potrebne niže vrednosti sadržaja pepela, potrebno je termo-hemijsko prečišćavanje.

Čak i nakon grafitizacije na oko 3000°C, većina grafita sadrži male količine metalnih nečistoća. Ako vrednosti pepela u materijalu moraju biti ispod 200 ppm, primenjuje se



termičko prečišćavanje. Dodavanjem gasnih halogena ili halogenih jedinjenja, svi heteroatomi koji stvaraju stabilne karbide prenose se u isparljiva halogena jedinjenja i na taj način se uklanjaju. Pomoću ove procedure, nečistoće se mogu smanjiti na manje od 1 ppm.

### **3.3.3. HIDROTERMALNA KARBONIZACIJA**

Visoko-temperaturni HTC proces se odvija se između 300 i 800°C i stoga je očigledno izvan stabilnosti standarda za organska jedinjenja. Reaktivni gasovi i ugljeni fragmenti se mogu očekivati od "termolize", koja omogućava sintezu ugljeničnih nanocevi, grafitne karbonske materijale i aktivirane karbonski materijale. [24,25]. Niskotemperaturni HTC proces se odvija ispod 300°C, i funkcionalni ugljeni materijali mogu biti proizvedeni u skladu sa dehidratacijom i polimerizacijom. Za koalifikaciju (ugljenifikaciju) biomase, niskotemperaturni proces HTC verovatno blizu prirodne koalifikacije [26], ali, naravno, uz veliku brzinu, smanjujući vreme reakcije od nekih stotinu miliona godina do vremenske skale od nekoliko sati. Pored toga, to jeste spontani, egzotermni proces, sa ogromnom većinom, količinom ugljenika polaznih proizvoda koji se takođe nalazi u finalnom proizvodu ("efikasnost ugljenika", pitanje održivosti je blizu 1. HTC u sintezi materijala je 100-godišnja tehnika, sa povećanjem interesa koji potiče od formiranja uglja. [26] Bergius je prvi opisao hidrotermalnu transformaciju celuloze u ugljenične materijale 1913.godine [27]. Zatim, detaljna istraga je bila fokusirana na izvor biomase, [28] proces formiranja, [29] i identifikaciju finalnog sastava uglja [30]. Od otkrića ugljeničnih nanoceva 1991, [31] Visoko-temperaturni HTC proces je razvijen brzo. Na početku novog veka, renesansa u procesu sa niskim temperaturom HTC se pojavio sa radovima u kojima je bila opisana sinteza uniformnih čestica ugljenika iz šećera ili glukoze [32,33]. U proteklih nekoliko godina, puno funkcionalnih ugljeničnih materijala iz biomase su proizvedeni putem HTC procesa i ovi materijali pokazali su veliki potencijal u mnogim poljima [34]. Danas, sa postepenim potvrdama hidrotermalnog procesa i mehanizmom karbonizacije, [35] HTC se široko koristi za pametno dizajniranje novog ugljeničnog materijala i ugljeničnih materijala iz biomase sa važnim primenama [26,34]. Jedna od glavnih prednosti HTC u

odnosu na druge metode dobijanja ugljeničnih materijala je jeftin i jednostavan proces koji ne iziskuje mnogo energije, vremena i novca.

### **3.4. PROCES SINTEZE AKTIVIRANOG UGLJENIČNOG MATERIJALA**

Uglavnom aktivni ugalj (AC) može biti pripremljen iz različitih sirovina, uključujući poljoprivrednu i šumarske ostatke. Uglavnom većina prekursora koji se koriste za pripremu aktivnog uglja su bogati ugljenikom. Proizvodnja AC je postignuta tipično kroz dva pravca, fizičku aktivaciju i hemijsku aktivaciju. Fizička aktivacija podrazumeva karbonizaciju sirovina, nakon čega sledi aktivacija na visokim temperaturama (između 800 i 1100°C) u prisustvu oksidacionih gasova poput ugljen-dioksida ili pare, dok je hemijsko aktiviranje mešanje hemijskog agensa sa sirovinom, a zatim je praćena pirolizom na umerenim temperaturama u odsustvu. Tipična priprema aktivnog uglja uključuje karbonizaciju sirovine u odsustvo kiseonika i aktivacija karbonizovanog proizvoda. Hemijska aktivacija, s druge strane, ima neke bolje karakteristike, npr. bolja porozna struktura u jednoj procesnoj ruti pri niskim karbonizacionim temperaturama u odnosu fizičku aktivaciju.

#### **3.4.1. FIZIČKA AKTIVACIJA**

Fizička aktivacija je proces u dva koraka. Uključuje karbonizaciju sirovine nakon čega sledi aktivacija na povišenim temperaturama u prisustvu odgovarajućih oksidacionih gasova kao što su ugljen dioksid, para, vazduh ili njihove smeše. Na taj način se povećava specifična površina i razvija poroznost molekulskih dimenzija ugljeničnog materijala. Temperatura karbonizacije se kreće između 400°C do 800°C, a temperatura aktivacije se kreće između 800°C i 1100°C. Generalno, CO<sub>2</sub> se najčešće koristi kao aktivacijski gas, pošto je čist, jednostavan za rukovanje i olakšava kontrolu procesa aktivacije zbog brzina reakcije na visokim temperaturama. Ako se vrše istovremeno oba koraka, proces se zove direktna aktivacija.

### Aktiviranje sa ugljen-dioksidom

Heterogena reakcija između ugljenika i ugljen-dioksida prinosi ugljen monoksid:



Sledeći endotermni obrazac, što je pozitivno za proces aktivacije. Kinetički izraz za proces je:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left( \frac{k_1 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) P_{CO_2}}{1 + k_2 \exp\left(\frac{E_2}{RT}\right) P_{CO} + k_3 \exp\left(\frac{E_3}{RT}\right) P_{CO_2}} \right) (1-\alpha)^n \quad (2)$$

gde je  $\frac{d\alpha}{dt}$  brzina heterogenog procesa koji uključuje više paralelnih reakcionih stupnjeva od koji se svaki karakteriše svojstvenom vrednošću frekvencionog faktora  $k_1, k_2$  i  $k_3$ , redom.  $E_a$  je energija aktivacije svakog pojedinačnog stupnja u kome su uključeni uticaji gasova poput CO i CO<sub>2</sub>, pri čemu se njihova koncentracija može pratiti preko parcijalnih pritisaka  $P_{CO}$  i  $P_{CO_2}$ , na datoj temperaturi  $T(K)$ ;  $R$  je univerzalna gasna konstanta a  $\alpha$  predstavlja stepen konverzije koji predstavlja bezdimenzionalnu koncentracionu veličinu ( $0 < \alpha < 1$ ), dok je  $n$  red reakcije. Vrednost reda reakcije  $n$ , kao u slučaju parne gasifikacije, može biti: 0, 0.67 i 1 zavisno od kontrole reakcije. Sa kinetičke tačke gledišta, ugljen dioksid gasifikacija je sporiji proces nego parna gasifikacija, na istoj temperaturi i parcijalnom pritisku. U zavisnosti od parcijalnih pritisaka reagenasa i proizvoda, temperature gde se tranzicija odvija na oko 1123 K (ili čak i niže), kada brzina reakcije nije baš velika. Pod hemijskom kontrolom, razvoj poroznosti je postignut da bude visok koliko se da dobiti sa parom [36]. S druge strane, pod kontrolom difuzije, razvoj poroznosti je slab i nezadovoljavajući, što dovodi do toga da spoljne čestice gore [37,38]. Shodno tome, u cilju boljeg rada sa ugljen-dioksida potrebno je saznati da li je proces odvija pod hemijskim kontrolom ili ne. Obično, laboratorijski reaktori sa niskim masenim protokom ugljen-dioksida u odnosu na maseni protok ugljenika, rade pod hemijskom kontrolom, dok visok maseni protok ugljen-dioksida u odnosu na mase ugljenika (Fluidizovani sloj, rotacione peći, itd) spada pod kontrolom difuzije [39].

### 3.4.2. HEMIJSKA AKTIVACIJA

Priprema aktivnog uglja hemijskom aktivacijom je proces u kome se karbonizacija i aktivacija se vrše istovremeno. Prvobitno je prekursor pomešan sa hemijskim aktivatorom koji deluje kao dehidrator i oksidant. Hemijska aktivacija nudi nekoliko prednosti u odnosu na fizičku aktivaciju, koja uglavnom uključuje (1) nižu temperaturu aktivacije ( $<800^{\circ}\text{C}$ ) u poređenju sa fizičkom aktivacijom ( $800 - 1100^{\circ}\text{C}$ ) (2) pojedinačni korak aktivacije, (3) veći prinos, (4) bolje porozne karakteristike i (5) kraće vreme aktivacije. Najčešće korišćeni hemijski aktivni agensi su  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$  i  $\text{KOH}$ .

#### **Aktivacija fosfornom kiselinom**

Sposobnost da se proizvede velika površina aktivnog uglja sa fosfornom kiselinom, u inertnoj atmosferi prvenstveno zavisi od strukture polaznog materijala, odnosa kiseline prema sirovini i uslova termičke obrade (vreme-temperatura i maksimalni tretman temperature). Kao i kod  $\text{ZnCl}_2$  aktivacije, drveta i nekih poljoprivrednih nusproizvoda (kao što je bademova ljuska i koštica masline), kao i ugljenični materijali sa visokim sadržajem isparljivih komponenti su sirovine najčešće korišćeni u ovom postupku aktivacije.

Koraci uključeni u proizvodnji aktivnih ugljeva hemijskom aktivacijom sa  $\text{H}_3\text{PO}_4$  su:

- 1) mlevenje i klasifikacija polaznog materijala;
- 2) mešanje sa fosfornom kiselinom (reciklirana kiselina više nadoknađena);
- 3) termička obrada inicijalno na temperaturi između 373 do 473 K u inertnoj atmosferi.
- 4) nastavljajući tretman toplote na konačnoj temperature između 673 do 773 K;
- 5) pranje proizvoda od kiseline i dobijanje kiseline za reciklažu, zatim sušenjem i klasifikacijom opranog ugljenika.

Oba koraka 3 i 4, mogu da se izvedu u istoj peći/reaktoru i ne hlađenje je potrebno između koraka. Put kvašenja na ove dve temperature su oko 1 sat vremena za svaki. U

poređenju proizvoda aktivnog uglja sa termalnom aktivacijom, aktivni ugljevi na bazi drveta aktiviran sa  $H_3PO_4$  imaju manju gustinu, niže otpornosti na habanje i razvijeniju mezoporoznost. Ove osobine se odnose na šuplje vlaknaste strukture drveta, koje dovode do značajnog obima makropora aktivnih ugljeva. Frenk Derbshire i saradnici na Univerzitetu u Kentakiju [40,41] koji su izvršili opsežnu studiju sa  $H_3PO_4$  aktiviranja različitih sirovina, predložili mehanizam aktivacije za aktivaciju lignoceluloznih materijala, jedini materijal koji prikazuju zanimljivu adsorpcionu karakteristiku sa ovim hemijskim reagensom. Drvo ili lignocelulozni materijali (koštice od voća i ljuske) se sastoje od celuloze (42-50%), hemiceluloze (19-25%) i lignina (16-25%). Drvo se često poredi sa kompozitnim materijalom a može i da se nazove prirodnim kompozitom, gde je većina od celuloznog oblika mikrofibrila sa kristalnom strukturom, dok hemiceluloze i lignin formiraju matricu, amorfnu "lepak" koji okružuje mikrofibrile.  $H_3PO_4$  / prekursor njihov odnos 1.5 je najčešće korišćen procenat u ovom postupku aktiviranja. Nakon što se hemijski reagens pomeša sa prekursorom, smeša se polako zagreva do 373-473 K (niski tretman temperature). Tokom ove faze, kiselina napada hemicelulozu i lignin hidrolizuje glikozidnom vezom za proizvodnju polisaharida (Hemiceluloza) i otopljanje aril etarskih veza lignina [42]. Ove reakcije mogu biti praćene sekundarnim reakcijama poput degradacije i kondenzacije. Tokom ovog niskog temperaturnog tretmana, postoji obimna evolucija CO / CO<sub>2</sub> i metana (koji se ne pojavljuje u ovoj termičkoj obradi bez  $H_3PO_4$ ). Ovaj proces takođe dovodi do smanjenja obima čestica.

Kada se temperatura povećava tokom drugog tretmana toplotom ka konačnoj temperaturi, stopa gubitka mase se smanjuje primetno i struktura počinje da se širi, javlja se razvijanje poroznosti. U okviru ovog režima, umrežavanje reakcije promovisu fosfatni estri među- celuloznim vlaknima koji su dominantni. Ovi su proizvodi efekta dilatacije (širenja), što je maksimum oko 473-523K.

## 4. SVOJSTVA I KARAKTERIZACIJE AKTIVIRANIH UGLJENIČNIH MATERIJALA

Termin aktivni ugalj obuhvata široku grupu amorfnih ugljeničnih materijala koji imaju velike vrednosti specifičnih površina, visok stepen poroznosti, i sposobnost da neselektivno uklanjaju veliki broj različitih polutanata iz zagađenih sredina. Na njihovu površini funkcionalne grupe im daju amfoterni karakter, pa u zavisnosti od prirode adsorbata, pH vrednosti rastvora i mehanizam adsorpcije se može bazirati na dipol-dipol interakcijama, kovalentnom vezivanju ili vodoničnim vezama ili jonskoj izmeni [43].

Dobijaju se termičkim razlaganjem u inertnoj atmosferi raznih čvrstih sirovina koje imaju visok sadržaj ugljenika. Osnovna podela aktivnih ugljeva je prema njihovoj granulaciji. U skladu sa tim, razlikuju se praškasti i granulisani aktivni ugljevi. Osim ovih formi, aktivni ugljevi se prave u vlaknastom i sferičnom i obliku, kao i u obliku tkanine kako bi se izašlo u susret nekim zahtevima koji se nameću pri njihovoj svakodnevnoj upotrebi. Primena aktivnih ugljeva je veoma široka, kako se razvija nauka i industrija njihova primena je sve veća i svakim danom sve više raste. U zavisnosti od potrebe potrošača aktivni ugljevi se mogu modifikovati i pripremiti za potrebe potrošača. Aktivni ugljevi se intenzivno koriste za uklanjanje mirisa, obojenja, neprijatnog ukusa i raznih neorganskih i organskih nečistoća prisutnih u vodama namenjenim domaćinstvima ili industrijskoj upotrebi. Takođe, značajna je njihova primena za prečišćavanje vazduha u objektima gde se procesira hrana, u hemijskoj industriji, pri uklanjanju boja iz sirupa i farmaceutskih proizvoda, u kontroli zagađenja vazduha u naseljenim i industrijskim zonama, u hidrometalurgiji, za regeneraciju zlata, srebra i drugih metala koji su korišćeni kao katalizatori ili nosači katalizatora i slično [44]. Tokom 2007. godine prosečna cena aktivnog uglja po cenovniku vodećih svetskih proizvođača (Calgon, Filtrasorb) je iznosila 2600 \$ po toni uz očekivani rast potrebe za njim od 5,5% godišnje što bi 2013. iznelo oko 1,5 miliona tona godišnje na svetskom nivou. Zaključno, aktivni ugalj se smatra relativno skupim ali preko potrebnim proizvodom što opravdava veliki napor naučne zajednice da se on sintetiše u jeftinijoj verziji a da pritom ima iste ili još bolje adsorpcione osobine [45].

Ugljenični adsorbenti imaju poroznu strukturu, koja sadrži male količine različitih heteroatoma kao što su kiseonik i vodonik. Neki aktivni ugljevi takođe sadrže promenljive količine mineralnih materija (sadržaj pepela) u zavisnosti od prirode sirovog materijala koji se koristi kao prekursor (početni materijal). Porozna struktura je možda glavna fizička osobina koja karakteriše aktivni ugalj. Pore različitih veličina se mogu svrstati u tri velike grupe prema klasifikaciji IUPAC.

Mikropore sa širinom pora manje od  $2 \cdot 10^{-9}$  m.

Mezopore sa širinom od 2,0 do  $50 \cdot 10^{-9}$  m.

Makropore sa širina pora većim od  $50 \cdot 10^{-9}$  m.

Osim toga, prisustvo ili odsustvo površinskih grupa, formiranih od heteroatoma (atomi različitih vrsta od atoma ugljenika), koji mogu da se vežu za atome ugljenika sto dovodi do ugljenika sa različitim hemijskim svojstvima. Fizički i hemijske osobine su od velikog značaja za ponašanje ugljenika adsorbenata.

#### **4.1. KLASIFIKACIJA AKTIVIRANIH UGLJENIČNIH MATERIJALA**

Osnovna podela aktivnih ugljeva prema granulaciji se deli na praškaste i granulisane aktivne ugljeve. Vrsta aktivnih ugljeva je od izuzetnog značaja za specifične primene kao što je to slučaj sa kolonskim ispunama. Pri odabiru vrste aktivnog uglja u ovom slučaju, hemijske ili adsorpcione osobine adsorbensa nisu od primarnog značaja, imajući u vidu da bi upotreba praškastog aktivnog uglja u kolonama zahtevala izuzetno veliki pritisak. Sa druge strane, granulisani aktivni ugalj je u ovom slučaju mnogo bolje rešenje s obzirom da ima viši stepen tvrdoće i da ima manji abrazioni indeks.

Aktivni ugljevi koji su aktivirani na nižim temperaturama ( $200-400^{\circ}\text{C}$ ) spadaju u *L*-tip aktivnih ugljeva koji uglavnom ima razvijenu kiselu površinsku strukturu i koji snižava pH vrednost neutralnih ili baznih rastvora. Oni dobro adsorbuju baze iz rastvora, hidrofilni su i imaju negativni zeta potencijal. Aktivni ugljevi koji su aktivirani na višim temperaturama ( $800-1000^{\circ}\text{C}$ ) spadaju u *H*-tip aktivnih ugljeva, imaju razvijenu baznu površinsku strukturu i podižu pH vrednost neutralnih ili kiselih rastvora. Oni uglavnom dobro adsorbuju kiseline iz rastvora i imaju pozitivni zeta potencijal. Međutim,

hlađenjem aktivnih ugljeva *H*-tipa u kontaktu sa vazduhom menja se njihov zeta potencijal ka negativnim vrednostima, verovatno usled formiranja kiselih površinskih oksida. Komercijalni aktivni ugljevi koji se najčešće koriste u rutinskim tretmanima za prečišćavanje vode za piće su dobijeni na temperaturama od 500 do 900°C i imaju amfotermni karakter. Na slici 4.1. je dat potpuni prikaz klasifikacije aktivnih ugljeničnih materijala.



Slika 4.1. Klasifikacija aktivnih ugljeničnih materijala



#### 4.1.1. PRAŠKASTI AKTIVNI UGLJEVI

Praški aktivirani ugalj, ili PAC, ima tipične veličine čestica manje od  $100 \times 10^{-6}$  m, najčešće vrednosti su oko  $15-25 \times 10^{-6}$  m. Oko 50% ukupne proizvodnje aktiviranog uglja su PAC. Obično se ovo koristi u primenama u kojima može postojati problem u rastvoru kod difuzije od transportnih pora do adsorpcionih pora i gde bi bila potrebna ogromna količina vremena da se postigne ravnoteža ako se koristi granulna forma. Tip ugljenika, vreme kontakta i količina ugljenika zavise od stepena prečišćavanja koji je potreban. Efikasnost tretmana može se poboljšati primenom kontinualne struje protoka ugljenika u više faza. Karbon je kasnije odvojen od tečnosti gde se uspostavlja ravnoteža i zatim se filtrira. Ponekad se koriste pomoćni filteri poput dijatomejske zemlje koji poboljšavaju proces. U primenama za gas, PAC se normalno dodaje u gasni tok velike brzine, pneumatski se transportuje, a zatim filtrira pločastom i ramovskom opremom ili pomoću elektrostatičkih precipitatora. Tipične primene za PAC kod industrijskog i komunalnog otpada tretmana vode, dekolorizacija šećera, u prehrambenoj industriji, u farmaceutskoj i za uklanjanje dioksina iz toka dimnih gasova. U slučaju PAC baziranog na termičkoj aktivaciji, početna sirovina, bilo da je briket ili nebriket, prvo se drobi i melje do odgovarajuće veličine čestica prefaze karbonizacije i aktivacije. Ipak, rezultujuća veličina čestica nije konačna veličina aktivnog uglja. Veličina čestica sirovine je obično gruba (sa velikom raspodelom veličine čestica koja se kreće od finih do prilično velikih čestica) kod PAC. Tokom karbonizacijskih i aktivacionih faza, materijal trpi promene, i distribucija veličine čestica može značajno da se promeni. Nakon aktivacije, materijal se pregleda i deli u različite granularne veličine (često se nazivaju slomljeni GAC) i veličine praha. Posle skrininga frakcija koja je sastavljena od slomljenog GAC-a, koji nema tržišnu primenu (između  $100$  i  $1000 \times 10^{-6}$  m) deli se u različite frakcije. Zato što je teško kontrolisati kontinuirani proces visoke temperature sa praškastim materijalom, smanjuju se veličine čestica u prahu nakon procesa aktiviranja. Međutim, hemijska aktivacija obično proizvodi praškast materijal, čak i ako se nanosi do granularnog materijala. U svakom slučaju, efikasnost impregnacije reagensa je bolja sa malim (ali granularne) veličinama čestica nego kod velikih. Ova tačka je od posebnog značaja kod KOH aktivacije, gde je smanjenje veličine čestica i stvaranja praha veoma važno,

i gde je veći odnos KOH / sirovina, manja je veličina čestica. Još jedna stvar koja zaslužuje razmatranje je činjenica da PAC nije posebno dobro razvijen kao adsorbent uglja. To je zbog nekih od karakteristika koje su važne kod drugih oblika ugljeničnih adsorbenata, kao što su: indeks visoke tvrdoće, tvrdoće i abrazije, koji su irelevantni u slučaju PAC. Osim toga, PAC mora biti odbačen nakon upotrebe i ne može biti ponovo upotrebljen. To podrazumeva da troškovi proizvodnje PAC-a moraju biti minimalni. Sada, ulaganje u razvoj boljih PAC adsorbenata je zanemarljivo, većina industrijskog istraživanja se fokusira na GAC i posebne oblike ugljeničnih adsorbenata.

#### **4.1.2. GRANULISANI AKTIVNI UGLJEVI**

Granularni aktivirani ugalj ili GAC imaju srednju veličinu čestica između 1-5 mm. To se obično se koristi u adsorberima fiksnog sloja u kontinuiranim procesima i sa niskim padom pritiska, kako tečne, tako i gasne faze. Većina primena u gasnoj fazi (prečišćavanje gasova, obnavljanje rastvarača, filtriranje vazduha i proizvodnja gasne maske, separacija gasova PSA, kataliza itd.) koriste GAC. Osim toga, GAC je bolji od PAC u mnogim primenama kod tečne faze, kao što je ekstrakcija zlata i tretmana vode za piće. GAC ima prednost, u poređenju sa PAC-om, da ponudi niže zahteve. U slučaju PAC baziranog na termičkoj aktivaciji kao početna sirovina, bilo da je pad pritiska, uz činjenicu da se može regenerisati ili reaktivirati i stoga ponovo koristiti više od jedanput. Međutim, GAC mora imati, pored odgovarajuće veličine mikropora distribucije, visoke gustine, visoke tvrdoća i niski indeks abrazije. Granularno aktivirani ugalj se može podeliti u dve grupe:

Neobrađeni ili slomljeni GAC

Oblikovan GAC određenog oblika

Oblikovan GAC je ugalj, koji je obrađen tako da ima specifičan oblik kao što je to cilindar. Ovi cilindri se dobijaju ili peletizacijom ili ekstruzijom praha uglja i veziva. Slomljeni GAC, s druge strane, je ime koje se daje nepravilnom obliku čestice koje su nastale lomljenjem. Zbog činjenice da su veličina briketa formiranog od GAC i veziva obično veoma veliki, ovi briketi moraju biti ponovo drobljeni i mleveni, zbog čega je

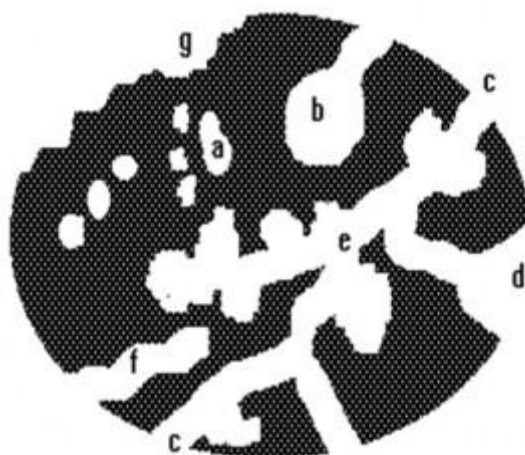
slomljen oblik posledica briketa aktivnog uglja GAC. Postoji nekoliko razloga za proizvodnju oblikovanog GAC-a. U zavisnosti od toga koji je korišćeni metod aktivacije. Tako, u slučaju termičke aktivacije (uglavnom parna aktivacija), jedan je od razloga je da se osigura da čestica ima relativno visoku vrednost unutrašnje poroznosti. Ovo olakšava difuziju aktivirajućeg gasa i osigurava da je homogena aktivacija u celoj čestici. Još jedna važna tačka je ta kod oblikovanog GAC-a da imaju veću gustoću i tvrdoću i niži indeks abrazije od slomljenog GAC-a. Većina GAC-a cilindričnog blik, proizvedenih aktiviranjem para, zasnivaju se na ekstruziji koji se često zovu ekstruzati aktivnog uglja. U slučaju proizvodnje ekstruzata aktiviranog uglja pomoću aktiviranja parne, nakon drobljenja, sirovina se prvo devolatilizuje na visokoj temperaturi, a zatim se fino rastvara, što rezultira u prahu. Praškasti čađ se zatim pomeša sa odgovarajućim vezivima da bi se formirala pasta sa svojstvima maziva. Obično se koriste nekoliko veziva za formiranje paste, jer one imaju različiti zadatke: a) da obezbede osobine maziva kako bi se omogućilo ekstruziranje paste b) da pretvorite u vlažne ekstrudate i konzistentne kratke cilindre tokom koraka sušenja (nisko temperaturno vezivo), i c) da deluju kao visoko temperaturno vezivo u koraku aktivacije. Tip i sastav veziva je stvar daljnjih istraživanja, završna tvrdoća i indeks abrazije zavisi od veziva. Shodno tome, nije neobično da budu mešavina tri veziva, svaka sa određenom misijom.

## **4.2. STRUKTURA AKTIVIRANOG UGLJENIČNOG MATERIJALA**

Aktivni ugljenični materijali spadaju u anizotropne materijale. To znači da se njihove strukturne osobine menjaju u zavisnosti od pravca posmatranja, za razliku od kristalnih izomorfni materijala koji se odlikuju pravilnom građom u svim pravcima i kristalnom rešetkom ponovljivom u prostoru.

Rendgenografskim ispitivanjima je utvrđeno da su osnovne jedinice građe aktivnih ugljeva nasumično raspoređeni mikrokristaliti, sastavljeni iz slojeva kondenzovanih heksagonalnih ugljeničnih prstenova (grafenski slojevi), slično grafitu. Rastojanje između grafenskih slojeva u grafitu iznosi 0,335 nm, dok se to rastojanje kod aktivnih ugljeva kreće u rasponu od 0,34 do 0,35 nm. Slojevi su povezani slabim van der Wallsovim vezama. Pritom su ugljenikovi prstenovi upakovani u heksagonalnu rešetku a svaki sloj je polinuklearna aromatična jedinica. Tri od četiri ugljenikova elektrona

učestvuju u izgradnji  $\sigma$  veze sa susednim ugljenikovim atomima rešetke, dok je četvrti elektron delokalizovan u  $\pi$  elektronskoj matrici čime svaka veza dobija i delimično nezasićen karakter. Elektron spinskom rezonancom je dokazano prisustvo slobodnih radikala i nesparenih elektrona na ivicama grafenskih ravni koji nastaju raskidanjem veza u procesu karbonizacije i koje brzo reaguju sa kiseonikom, vodonikom, sumporom ili azotom iz prekursora formirajući pritom karakteristične organske funkcionalne grupe. Od većeg značaja u strukturi aktivnih ugljeva su i kompleksne alifatično-aromatične formacije koje pomešane sa mikrokristalima čine osnovu nehomogenosti aktivnih ugljeva [46]. Mikrokristalit ima debljinu od 2 do 5 nm i sastoji se iz 5 do 15 grafenskih slojeva pri čemu svaki od slojeva ima prečnik takođe u opsegu od 2 do 5 nm, što je desetak puta duže od jednog ugljeničnog prstena. Mikrokristalna struktura aktivnih ugljeva se razlikuje od strukture grafita u postojanju vakancija (šupljina). Nastanak vakancija u mikrokristalnoj strukturi aktivnih ugljeva je osnova njihove anizotropnosti i zavisi od prisustva nečistoća u prekursoru kao i metodi pripreme aktivnog uglja. Terminalne funkcionalne grupe učestvuju u međusobnom povezivanju mikrokristalita [46]. Veličina mikrokristalita je najviše uslovljena temperaturom karbonizacije. Kod celuloznih prekursora, veličina mikrokristalita raste sa porastom temperature karbonizacije. Makroporozna struktura aktivnih ugljeva se uglavnom formira tokom sagorevanja materije koja je prisutna u intersticijama između mikrokristalita. Sa druge strane, mikropore se uglavnom formiraju pri oksidaciji baznih grafenskih ravni u toku aktivacije [46].



Slika 4.2 Prikaz strukture aktivnog ugljeničnog materijala (a- mikropore, b,c - mezopore, c,e,d makropore)

### 4.3. KARAKTERIZACIJA AKTIVIRANOG UGLJENIČNOG MATERIJALA

Površina aktivnih ugljeva poseduje i kiselna i bazna svojstva koja umnogome diktiraju i njihovu reaktivnost, a time i oblast njihove primene. Amfoterni karakter aktivnih ugljeva je u bliskoj vezi sa funkcionalnim grupama prisutnim na njihovoj površini. Određivanje tipa, vrste i koncentracije funkcionalnih grupa na površini aktivnih ugljeva zahteva spregu nekoliko različitih metoda. Struktura površine ugljeničnih materijala, pored njihove specifične površine i poroznosti, dobija sve veći značaj od osamdesetih godina prošlog veka. Nije preterano reći da je u poslednjih par decenija lavina novih karakterizacionih tehnika iskorišćena za proučavanje aktivnih centara na površini ugljeničnih materijala, njihove građe, reaktivnosti i mogućnosti ciljane modifikacije, a sve ovo u kontekstu različitih oblasti primene. Uzimajući u obzir složenost strukture ugljeničnih materijala, kao i širinu oblasti njihove primene, jedna metoda je nedovoljna za njihovu potpunu karakterizaciju. Stoga se u praksi koristi veći broj komplementarnih karakterizacionih metoda koje se zasnivaju na kiselinsko-baznim titracijama, instrumentalnim tehnikama koje koriste razne vrste zračenja ili jako elektromagnetno polje, sistemima za ispitivanje termodinamičkih parametara itd. Tekstura i morfologija aktivnih ugljeničnih materijala se može ispitati pomoću SEMa i XRDa

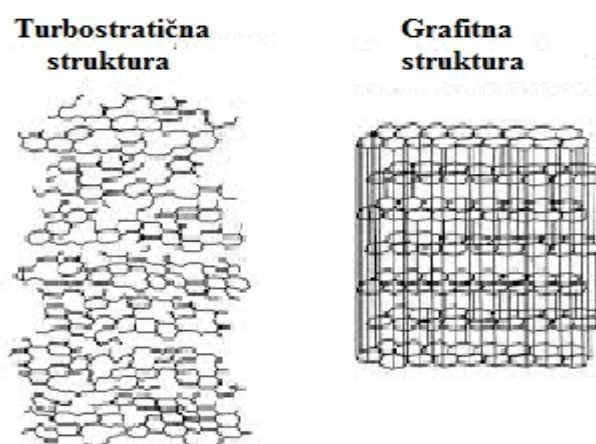
#### 4.3.1. METODE ZA ODREĐIVANJE STRUKTURE I MORFOLOGIJE AKTIVNIH UGLJENIČNIH MATERIJALA

**Skenirajući elektronski mikroskop** (SEM - *scanning electron microscope*) je vrsta mikroskopa koja produkuje mikrografije površine uzorka uz pomoću snopa elektrona visoke energije koji interagujući sa površinom uzorka daje signal na osnovu koga se stiču informacije o topografiji, sastavu i drugim svojstvima ispitivanog uzorka. Vrste signala koji daje SEM podrazumeva sekundarne elektrone, pozadinski rasejane elektrone, karakteristično X-zračenje, katodoluminiscentno zračenje i transmitovane elektrone. Zbog vrlo uskog elektronskog snopa, SEM mikrografije imaju vrlo veliku dubinu u polju što daje karakterističan trodimenzionalni prikaz koristan za razumevanje površinske strukture. Na skenirajućem elektronskom mikroskopu su moguća uvećanja od 10 do 500.000 puta, što je oko 250 puta više od najboljeg svetlosnog mikroskopa.

Uočeni elementi na mikrografiji odgovaraju posmatranim detaljima do reda veličine 1 nm. U tipičnom SEM-u, elektronski snop se termoionski emituje sa katodnog filameta od tungstena. Elektronski zrak obično ima energiju od 0,5 do 40 keV. Prilikom interakcije primarnog elektronskog snopa sa uzorkom, elektroni gube svoju energiju u toku skeniranja, to jest, ponavljanog nasumičnog rasejanja elektrona i njihove apsorpcije u takozvanoj interakcionoj zapremini uzorka koja ima oblik kapi i koja seže u dubinu uzorka od 100 nm do 5  $\mu$ m. Veličina interakcione zapremine zavisi od energije elektrona, atomskog broja hemijskog elementa u uzorku, kao i gustine uzorka. Razmena energije između elektronskog snopa i uzorka ima za posledicu refleksiju elektrona visoke energije putem elastičnog rasejanja, emisiju sekundarnih elektrona putem neelastičnog rasejanja, kao i emisiju elektromagnetnog zračenja. Svaka od ove tri vrste zračenja može biti detektovana uz pomoću odgovarajućeg tipa detektora. Slika površine uzorka se kod modernih SEM instrumenata vidi na monitoru i može se sačuvati na hard disku računara [47]. Da bi se uzorak mogao posmatrati SEM-om, mora bar po površini biti električno provodan i ne sme akumulirati elektrostatičko naelektrisanje na površini. Uzorci koji ne provode struju se prevlače ultratankim slojem elektroprovodnog materijala, najčešće zlata. Na ovaj način se osim povećanja provodljivosti površine, pojačavaju signal i rezolucija, a naročito kod elemenata koji imaju niske atomske brojeve [47].

**Difrakcija X zračenjem (XRD)** spada u nedestruktivne tehnike koje daju informacije o kristalografskoj strukturi, hemijskom sastavu i fizičkim svojstvima materijala i tankih filmova. Ova tehnika se zasniva na posmatranju rasutog intenziteta a rendgenski snop udara uzorak kao funkcija incidentnog i raspršenog ugla, polarizacije i talasne dužine ili energije. Rendgenska difrakcija daje atomsku strukturu materijala i zasniva se na elastičnom raspršivanju rendgenskih zraka iz elektronskih oblaka pojedinih atoma u sistemu. Najsveobuhvatniji opis rasipanja iz kristala daje dinamička teorija difrakcije. Jednokristalna rendgen difrakcija je tehnika koja se koristi za rešavanje kompletne strukture kristalnih materijala, u rasponu od jednostavnih neorganskih čvrstih materija do kompleksnih makromolekula. Praktična difrakcija (XRD) je tehnika koja se koristi za karakterizaciju kristalografije struktura, veličina kristalita (veličina zrna) i poželjna orijentacija u polikristalini ili u prahu čvrsti uzorci. Praktična difrakcija se obično koristi

za identifikaciju nepoznatih supstanci upoređujući difrakcijske podatke sa bazom podataka koju podržava računar (Međunarodni centar za podatke o difrakciji). Kod ugljeničnih materijala koji su amorfni ovi profili izgledaju jednostavni i pokazuju samo dve široke difrakcione trake na opštoj tipičnoj grafitnoj strukturi na  $2\theta = 23$  i  $43^\circ$ , povezano sa visinom kristalita i širinom. Podizanje temperature pirolize, od 600 do  $800^\circ\text{C}$ , praćena je opštom i postepenom promenom povećanjem oštine  $23^\circ$  pika. Kada su ovi slojevi dovoljno veliki, oni se stave sa specifičnom regularnošću: ABAB i slaganje rezultira u grafitnim kristalima koji pripadaju heksagonalnom kristalnom sistemu kada je ABCABC slaganje rezultira u grafitnim kristalima koji pripadaju romboedrijskom kristalnom sistemu; drugi kristali su u metastabilnoj fazi pod atmosferskim pritiskom. Kada su slojevi premali, ne postoji regularna saglasnost odnosno slojevi se paralelno stapaju. Struktura, u kojoj se slojevi jednostavno unose bez pravilnosti, ne može se nazvati grafit i nazvan je (turbostratic) odnosno turbostratična struktura. Poznato je da je to često u različitim slojevitim jedinjenjima, kao što su gline. Turbostratično slaganje je takođe metastabilno u normalnim uslovima, oko sobne temperature pod atmosferskim pritiskom, i smatra se da se stabilizuje prisustvom vodonika i drugih stranih atoma, koji se vezuju za atome ugljenika koji se nalaze na ivicama slojeva, kao i pritiskanjem veza sa susednim slojevima. Razmak između dva sloja koji se slažu bez pravilnosti (turbostratično slaganje) je veće od grafitnog slaganja. Interprostor razmaka grafitnih kristala su precizno određeni da budu 0.3354 nm. Intervalni razmak kod turbostratičkog slaganja iznosi 0,344 nm ali može se reći da ne može da bude jedinstvena vrednost, zbog prisustva stranih atoma na ivicama slojeva. Turbostratična struktura se obično posmatra kod mnogih ugljeničnih prekursora nakon karbonizacije, jer se karbonizacija javlja na temperaturama koje su niže  $700\text{-}1300^\circ\text{C}$ . Na slici 4.3.1. je prikazana turbostratična i grafitna struktura.



Slika 4.3.1. Prikaz turbostratične i grafitne structure

#### 4.3.2. METODE ODREĐIVANJA SPECIFIČNE POVRŠINE, ZAPREMINE, VELIČINE I RASPODELE PORA AKTIVIRANOG UGLJENIČNOG MATERIJALA

Struktura skeleta ugljenika se može smatrati kao smeša grafita izgleda kristalita i neorganizovane faze (amorfna faza) koja se sastoji od složenih aromatičnih-alifatičnih formi. Kristaliti se sastoje od nekoliko (oko tri) paralelnih ravni slojeva grafita, prečnika od kojih se procenjuje na oko  $2 \times 10^{-9}$  m, ili oko devet puta širine jednog ugljenika šestougona [48]. Redovni, regularni niz ugljeničnih veza na površini od kristalita je narušen tokom procesa aktivacije, dajući relativne slobodne valence. Kristaliti su nasumično orijentisani i intenzivno međusobno povezani. Struktura aktiviranog ugljenika može da se sagledava kao gomila slabo razvijenih aromatičnih listova, ploča (kristalita), distribuiranih i nasumično umreženih, razdvojene neorganizovano ugljenične materije i neorganske materije (pepeo) proizvedene iz sirovine (prekursora). Poravnanje anizotropnog kristalita je povezan uz prisustvo šupljina. Tokom aktiviranja, prostori između kristalita postaju oslobođeni uz manje organizovane ugljenične materije i istovremeno, neki od ugljenika je uklonjen iz kristalita. Nastali kanali kroz grafitne regione i pukotinama između kristalita na aktivnom uglju, zajedno sa pukotinama unutar



i paralelno sa grafitnom osnovom, čine poroznu strukturu koja obično ima veliku površinu.

U različitim procesima adsorpcije, kako u gasnoj tako i u tečnoj fazi, molekuli ili atomi su fiksni (adsorbovani) na ugljeničnu (adsorbent) površinu preko fizičkih interakcija (elektrostatičke i disperzivne snage) i / ili hemijskih veza. Stoga, relativno velika specifična površina je jedan od najvažnijih svojstava koji karakterišu ugljenik apsorbujući. Površina aktiviranih ugljenika sastoji uglavnom od osnovnih područja i ivica područja koje čine ivice mikrokristalita. Adsorpcioni kapacitet je srodan parametar koji se određuje merenjem gasa adsorpcije. Specifična površina se obračunava primenom Brunauer-Emmett-

Teller (BET) jednačine [49] na izoterme koje se generišu u toku procesa adsorpcije. Adsorpcija N<sub>2</sub> na 77 K ili CO<sub>2</sub> na 273 K se najčešće koriste za stvaranje ovih izoterma. Teorija BET je zasnovana na pretpostavci da se monosloj nalazi na površinskim mestima podjednake adsorpcione energije i procesa višeslojnog nagomilavanja koji je analogan kondenzaciji tečnog adsorbata. Radi lakšeg snalaženja, BET jednačina je izražena u formi :

$$\frac{p/p^0}{n(p^0-p)} = \frac{1}{nC} + \frac{c-1}{Cn_m} \frac{p}{p^0}, \text{ gde je: } C = \exp\left(\frac{Q_1-Q_l}{RT}\right) \quad (3)$$

koja zahteva linearni odnos između  $(P / P^0) / (N (P^0-P))$  i  $p / p^0$ , od kojih je monosloj kapacitet, nm (mmol g<sup>-1</sup>), koji se može izračunati. Kod aktivnih ugljeva raspon linearnosti BET plota je strogo ograničen na  $p / p^0$  u rasponu od 0.05-0.20. Alternativni oblik linearizacije BET jednačine izučen od Parra i saradnika [50]. Čini se da više odgovara čvrstim mikroporoznim, jer izbor odgovarajućeg eksperimentalnog intervala je bez dvosmislenosti. Jednačina BET, međutim, podleže raznim ograničenjima kada se primenjuje na mikroporoznom ugljeniku. Tako, suženja u mikroporoznoj mreži mogu da izazovu efekat molekularnog sita i molekularni oblik selektivnosti. Difuzioni efekti mogu se javiti kada se koristi N<sub>2</sub> na 77 K kao adsorbat jer na tako niskim temperaturama kinetička energija može biti nedovoljna za prodiranje u sve mikropore. Iz tog razloga

adsorpcije CO<sub>2</sub> na višim temperaturama (273 K) se koristi. CO<sub>2</sub> i N<sub>2</sub> izoterme su komplementarni. Tako, dok se kod CO<sub>2</sub> izoterma mikropore približno 10<sup>-9</sup> m širine mogu izmeriti, N<sub>2</sub> se može koristiti za testiranje većih pora. Uprkos ovim ograničenjima BET površina je parametar koji se najčešće koristi za karakterizaciju specifične površine atoma adsorbenta.

Na osnovu mehanizma obim-punjenje i termodinamičkih razmatranja, Dubinin i Radushkevich [51] su pronašli empirijski da karakteristika krive dobijene pomoću Potencijal Teorija za adsorpciju na mnogim mikroporoznim ugljevima se može linearizovanim koristeći se Dubinin-Radushkevich (DR) jednačina :

$$V=V_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\beta E}\right)^2 \quad (4)$$

gde V<sub>0</sub> je zapremina mikropora, E je adsorpcija energije, β je adsorpciona karakteristika konstanta koja zavisi od adsorbata, i ε = RT ln (p<sup>0</sup> / p) je adsorpcioni potencijal na temperaturi T (K). Za neke mikroporozne ugljeve DR jednačina je linearna tokom mnogih promena veličine pritiska. Za druge, međutim, će se naći odstupanja od DR jednačine. Za takve slučajeve Dubinin-Astakhov jednačina je predložena u kojem eksponent 2 DR jednačine je zamenjen treće podesivim parametrima, n, gde je 1 <n <3.

Oba BET i modeli Dubinin se široko smatraju da adekvatno mogu opisati fizičku adsorpciju gasova na čvrstim ugljevima. BET površina kod mnogih mikroporoznih ugljeva ide u rasponu od 500 do 1500 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Međutim, vrednosti do 4000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> govore o nekom super-aktivnom uglju i to su nerealno visoke vrednosti a samim tim i BET površina. Relativno visoke vrednosti površina aktivnih ugljeva su većinom zbog doprinosa mikropora i većina adsorpcije se odvija u ovim porama. 90-95% od ukupne površine aktiviranih ugljeva mogu da odgovaraju mikroporama.

Međutim, mezo- i makropore takođe igraju veoma važnu ulogu u bilo kom postupku adsorpcije jer oni služe kao prolaz kroz koji adsorbate dostiže i mikropore. Prema tome mezopore, koje su ogranak van makropora, služe kao prolaz za adsorptivna svojstva u

dostizanju mikropora. U takvim mezoporama kapilarne kondenzacije može nastati formiranjem jednog meniskusa u adsorbate. Iako je površina na mezoporama relativno niska u većini aktivnih ugljeva, neki mogu imati razvijenu mezoporoznost ( $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  ili čak više).

Pored toga, u zavisnosti od veličine adsorbata molekula, naročito u slučaju nekog organskog molekula velikih razmera, efekti molekularnih sita mogu javiti zato što je širina pora uža od molekula koji adsorbata zbog oblika pore ne dozvoljava da se molekuli adsorbata da prodru u mikropore. Stoga, mikropore oblika proreza, formirane od strane prostora između ugljeničnog sloja nisu dostupni molekuli sferne geometrije, koji imaju prečnik veći od širina pora. To znači da specifična površina uglja nije obavezno proporcionalna adsorpcionom kapacitetu aktivnog uglja. Pore, raspodela, veličine pora, dakle, je faktor koji ne može da se ignoriše. Prikladnost datog aktivnog uglja za datu primenu zavisi od udela pora određenog veličine. Uopšteno su poželjni visoko mikroporozni ugljenici za adsorpciju gasova i para — i za odvajanje gasa molekula drugačije dimenzije ako ugljenik poseduje odgovarajuću distribuciju uskih pora veličine (molekularna sita) — dok je za adsorpciju rastvora potreban dobro razvijen mezo i makroporozni ugalj.

Postoji mnogo metoda za izračunavanje raspodele veličine pora (PSD) i većina njih je potencijalno primenljiva za nanoporozne ugljeve. PSD za nanoporozne ugljeve obično se procenjuju korišćenjem metoda zasnovanih na jednačini Kelvina ili na Horvath-Kavazoe metodi i njegove modifikacije. Prva grupa uključuje metode Barrett, Joiner i Halenda (BJH), Cranston i Inklei (CI), Dollimore i Heal (DH), i Broekhoff i de Boer (BdB). iako Metode BJH, CI i DH se često smatraju različitim, a svi su zasnovani na njima na opštem konceptu algoritma izloženog u radu BJH. Da implementiramo algoritme predložene u ove tri metode, poznavanje odnosa između veličine pora i kapilarne kondenzacije ili pritiska isparavanja i t-krive je potrebno, i da treba izabrati koja grana izoterma odgovara izračunavanju PSD-a. Originalni radovi BJH, CI i DH nisu potpuno konzistentni što se tiče izbora ovih odnosa i izbora grana izoterma. Ove nedoslednosti su te koje mogu uticati na rezultate kalkulacija mnogo više od malih razlika kod algoritma, koji su najverovatnije odgovorni za tvrdnje da se ove tri metode razlikuju znatno. Metode BJH, CI i DH pretpostavljaju istu generalnu sliku adsorpcione

desorpcije procesa. Adsorpcija u mezoporima date veličine je prikazana kao višeslojna adsorpcija praćena kapilarnom kondenzacijom (punjenje jezgra pora tj. prostor koji je nenaseljen višeslojnim filmom na zidovima pora) pri relativnom pritisku određenom od strane prečnik pora. Desorpcija je prikazana kao kapilarno isparavanje (pražnjenje jezgra pora sa zadržavanjem višeslojnog filma) pri relativnom pritisku koji se odnosi na prečnik pore a praćeno razređivanjem višeslojne. Pošto je koncept koji je u osnovi BJH, CI i DH algoritama tačan, važno je:

(1) uspostaviti tačnu vezu između veličine pora i kapilarne kondenzacije ili pritiska isparavanja,

(2) odrediti da se ispravi t-kriva,

(3) proveriti da li je pogodna adsorpcija ili desorpcija ili obe grane izoterme

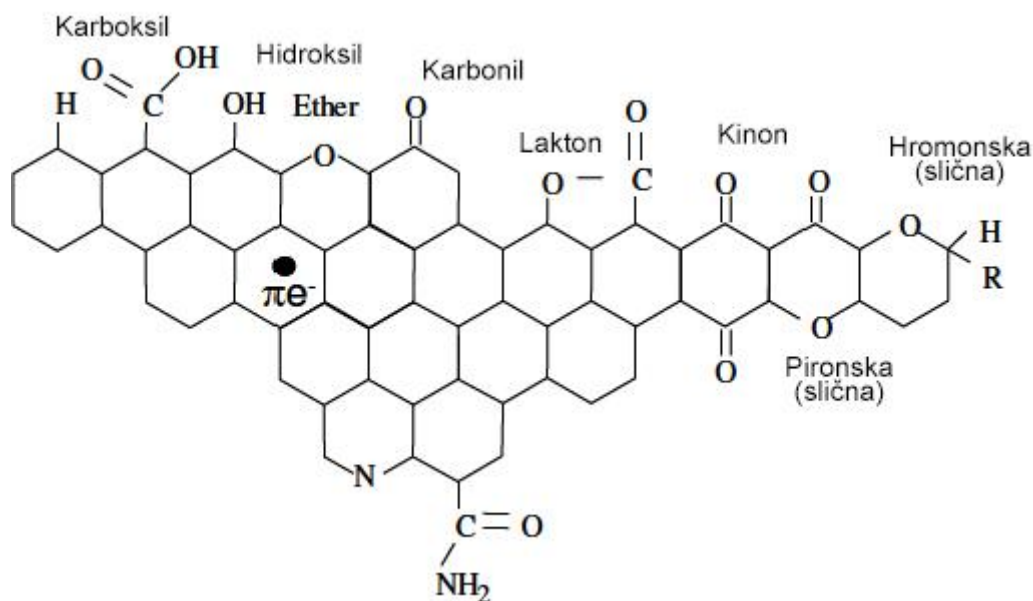
za preciznu procenu veličine pora. Ovo bi omogućilo tačno izračunavanje PSD pomoću ovih jednostavnih algoritama. Teorijska razmatranja, nelokalne funkcionalne teorije (NLDFT), kompjuterske simulacije i studije modela adsorbenata snažno sugerišu da je Kelvinova jednačina obično koristila odnos između kapilara kondenzacije ili isparavanja, a veličina pora potcenjuje veličinu pora. Poroznost nanoporoznih ugljeničnih materijala obično se analizira na bazi adsorpcije azota, koji odražavaju postepeno formiranje višeslojnog filma na zidove pora praćene kapilarnom kondenzacijom u unutrašnjosti pune površine. Pritisak zavisnosti debljine filma utiče na površinu adsorbenta. Dakle, tačna procena raspodele veličine pora (tj. analiza veličine pora) zahteva korekciju za debljinu filma formiranu na zidovima pora. Ova poslednja (tzv. T-krivina) je određena osnova adsorpcione izoterme na neporoznim ili makroporoznim adsorbentima površine osobine analogne onima za ispitani adsorbent.

#### 4.4. HEMIJSKA PRIRODA POVRŠINE AKTIVIRANOG UGLJENIČNOG MATERIJALA

Veliku površina i adekvatne distribucije veličine pora su neophodni uslovi za ugalj adsorbent da bi imao dobre performanse u posebnim primenama. Međutim, postoje mnogi primeri uglja sa sličnim teksturnim karakteristikama, koje pokazuju veoma različite adsorpcione kapacitete sa istim adsorbatom [52].

Razlog za ova različita ponašanja je da je adekvatna porozna tekstura neophodna, ali ne i dovoljan uslov za optimizaciju adsorpcionog kapaciteta aktivnih ugljeva. Priroda i količina površinskih grupa koje mogu biti prisutne na površinama uglja moraju se uzeti u obzir. Atomi ugljenika nalaze na rubovima osnovnih područja su nezasićeni atomi ugljenika, koji poseduju nesparene elektrone. Ove lokacije su obično vezani za hetero atome koji su doveli do površinskih grupa. Među ovim grupama, površinske grupe koje sadrže kiseonik, su daleko najviše uobičajne u ugljevima. Posebno, aktivni ugljevi (negrafitabilni ugalj) imaju relativno velika rubna, ivična područja, što rezultira jakom sklonost ka hemisorpciju kiseonika. Tako, molekularni kiseonik se može odvojiti na atome koji reaguju hemijski sa atomima ugljenika i formiraju kiseonično površinsko jedinjenje. Ovaj proces oksidacije je posebno značajan kada se temperatura reakcije povećava, ali i na sobnoj temperaturi za ugljeve koji su prethodno tretirani na visokim temperaturama, koje predstavljaju veoma reaktivnu površinu.

Površinske grupe koje sadrže kiseonik nisu samo formirane reakcijom sa kiseonikom, ali može rezultirati reakcijom sa mnogim drugim oksidacionim gasovima kao što su ozon, azot oksid, ugljen dioksid, itd i sa oksidacionim rastvorima kao što azotna kiselina, vodonik-peroksid, itd. Prema tome, hemija površine aktivnih ugljeva se može prilagoditi oksidacijom sa različitim agensima u cilju stvaranja kiseonične funkcionalnosti ili termičkom tretmanom kako bi ih uklonili ili selektivno ili potpuno u zavisnosti od temperature korišćenih [53]. Slika 4.4. sumira najvažnije vrste površinskih grupa koje mogu biti prisutne na površinama u uglju.



Slika 4.4. Najvažniji tipovi površinskih grupa koje se mogu nalaziti na površini aktiviranog ugljeničnog materijala

Kao što je pomenuto gore, kiseonične grupe su najčešće i najobimnije, ali vodonik se takođe kombinuje sa atomima ugljenika na rubovima. Pored toga, tretman sa amonijakom, melaminom ili ureom se može koristiti za uvođenje nitrogenazne funkcionalnosti, koje prenosi posebne karakteristike o aktivnim ugljevima. Naravno ne svi od ovih funkcionalnosti su prisutni istovremeno na ugljeniku. Priroda i količina različitih kiseoničnih površinskih grupa od uglja na površini uglja mogu da variraju u zavisnosti od oksidacionih uslova. Površinska mesta u vezi sa funkcionalnim grupama predstavljaju mali deo ukupne površine. Međutim, male varijacije u hemijskoj prirodi jednog aktiviranog ugljenika mogu proizvesti značajne promene u celom adsorpcionom kapacitetu. Važnost površinske grupe leži u činjenici da je njihovo prisustvo ili odsustvo može imati značajan uticaj na interakciju atoma ugljenika sa različitim adsorbatima.

#### 4.4.1. KISELE FUNKCIONALNE GRUPE

Kisele površinske grupe, adsorbuju značajne količine jakih baza, ali vrlo malo jakih kiselina. Nastaju pri termičkoj oksidaciji između 200 i 700 °C, ali je optimalna temperatura za formiranje kiselih kiseoničnih grupa oko 400°C. Ova temperatura je takođe optimalna i za razvoj materijala sa maksimalnim kapacitetom za adsorpciju baza. Kisele funkcionalne grupe, se dobijaju i pri oksidaciji ugljeničnih materijala u rastvoru HNO<sub>3</sub>, KMnO<sub>4</sub> ili (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.

U kisele funkcionalne grupe spadaju: karboksilna, fenolna, hinonska, normalna laktonska, laktonska fluorescentnog tipa i anhidridi, koji potiču od karboksilnih grupa. Funkcionalne kiseonične strukture su stabilne i pri vakuumiranju na temperaturama ispod temperature formiranja. U principu, ove strukture su stabilne do skoro 200 °C, bez obzira na temperaturu formiranja. Ipak, kad se zagreju do viših temperatura razlažu se na CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O, pri nižim temperaturama i CO i H<sub>2</sub> pri višim temperaturama.

Pri postepenom povećanju temperature kiseonik se oslobađa kao CO<sub>2</sub>, u opsegu temperatura od 300-700°C. Na višim temperaturama, od 500-600 °C, počinje da se izdvaja kao CO, dok se potpuno ne izdvoji na oko 1000 °C. Kiseonik se oslobađa, kao vodena para, u intervalu temperatura od 200 – 600 °C.

Sastav oslobođenog gasa za date temperaturske intervale, zavisi od prirode funkcionalnih grupa ili struktura, koje se razlažu u datom intervalu. Kisele grupe se razlažu na 600 °C a bazne u dva koraka, na 900 °C i na 1200 °C.

Rezultati termičke desorpcije ukazuju na dva tipa hemijskih strukture, one koje oslobađaju CO<sub>2</sub> i one koje oslobađaju CO. Najkiselije grupe (karboksili i laktoni) se izdvajaju u vidu CO<sub>2</sub>. U opsegu temperatura od 200-600°C, se izdvajaju karboksilne grupe, a za laktone temperaturski interval izdvajanja je viši od 500 – 950 °C. Manje kisele grupe (fenoli i karbonili) i bazne (pironi) se uglavnom izdvajaju kao CO ili CO+CO<sub>2</sub> u opsegu temperatura, od 800-1300 °C. Prisutna voda je rezultat razgradnje karboksilnih grupa, a izdvaja se kao vodena para, u intervalu temperatura od 200 – 600 °C. Ostale hemijske strukture, koje oslobađaju CO su uglavnom stabilne i razlažu se tek iznad 500 °C, pa se pretpostavlja da su u pitanju fenoli ili hinoni.

#### 4.4.2. BAZNE FUNKCIONALNE GRUPE

Aktivni ugljenični materijali, koji se dobijaju oksidacijom na sobnoj temperaturi ili oko 800-900 °C, imaju bazni karakter, adsorbuju jake kiseline i vrlo malo jakih baza. Ne postoji tačno definisan temperaturski opseg, ali postoji, unutrašnji u kojem izlaganje ugljeničnog materijala kiseoniku, isključivo razvija kiselu karakter i spoljni opseg, u kojem se isključivo razvija bazni karakter. U stvarnosti postoji određeno preklapanje temperatura, gde jedan tip karaktera počinje da deklinira, a drugi počinje da raste.

Iako je bazni karakter aktivnog ugljenika vezan za prisustvo nekih grupa koje sadrže kiseonik na ivicama kristalita (na pr. tipovi strukture hromena i pirona), glavni doprinos potiče od Lewis-ovih baza koje ne sadrže kiseonik, smeštenih na bazalnim ravnima, tj. unutar garfenskih slojeva. Drugim rečima, baznost ugljenika je povezana odsustvom grupa, koje sadrže kiseonik [54,55]. Zato se većina tretmana, koji se predlažu za dobijanje ugljenika sa baznom površinom, sastoji u zagrevanju ugljenika u prisustvu različitih gasova sa ciljem da se odstrani kiseonik. Obično je to zagrevanje iznad 700°C u inertoj atmosferi, a zatim sledi izlaganje vazduhu na 200°C. Dobijeni ugljenik se obično naziva H-ugljenik. Takođe, vrlo često se koristi i izlaganje ugljenika vodoniku.

Tretiranje amonijakom i hlorom su se pokazala kao vrlo efikasna za širok spektar primena. Obično se ugljenici zagreju do 400-900°C, da bi se odstranile kisele grupe, koje sadrže kiseonik, a eventualno, može doći i do uvođenja baznih grupa, koje sadrže azot, kao što su amini. Ovo može dovesti do formiranja kovalentnih veza sa aktivnim mestima ugljenika, što inhibira reaktivnost ugljenika. Do desorpcije ovih C-Cl grupa dolazi tek na 1200°C. Tretiranje aktivnog ugljenika sa Cl<sub>2</sub> na 180°C rezultuje u malom povećanju hidrofobnosti.



#### 4.5. METODE ODREĐIVANJA FUNKCIONALNIH GRUPA

Izuzetna složenost ugljeničnih površina čini neophodnim da se shvati da nema nijedne discipline analitičke hemije može uspešno objasniti sve površinske hemijske osobine.

Štaviše, na fizičko-hemijske osobine ugljeničnih materijala snažno utiče njihova hemijska priroda. Stoga svaka informacija o površinskim funkcionalnostima postaje ključno pitanje u davanju tačnije i koherentnije slike površine i predviđanja primena ugljeničnih materijala.

Za karakterizaciju ugljeničnih površina koriste se brojne tehnike. Neke od njih pružaju odgovarajuće informacije o sastavu i koncentraciji površinskih grupa kao što je Infracrvena

Spektroskopija (IR), Boehm titracije i potenciometrijske titracije i termička analiza, dok druge, kao što su elektronske mikroskopije i rentgenske spektroskopije, fokusira se na krupanost kristalografske strukture. Ove tehnike, u kombinaciji sa hemijskim analizama, pružaju moćno istraživačko sredstvo da odredi sastav i koncentraciju funkcionalnosti površine prisutnih na ugljeničnim materijalima. Najtačnija slika površine ugljenika treba dati kada se koriste komplementarne tehnike i rezultati se kombinuju. Na primer, Boehm i potenciometrijske titracije pružaju kvalitativne i kvantitativne informacije o površini ugljenika (iako su informacije o kiselim grupama ograničene na nekoliko funkcionalnosti). U drugu ruku, programirana desorpcija temperature (TPD) detektuje više sadržaja kiseoničnih grupa nego Boehm titracija, iako raspolaže sa manje kvantitativnih informacija. Štaviše, rendgen fotoelektronska spektroskopija (XPS) i difuzna refleksna infracrvena spektroskopija (DRIFT) pruža kvalitativne informacije o površini ugljenika.

**Boehm-ove titracije** su daleko najpopularniji pristup klasičnih hemijskih analiza za određivanje tipa grupa a količina funkcionalnih grupa na površinama ugljenika se zasniva na selektivnoj neutralizaciji uravnoteženja sa nizom osnova povećane čvrstoće. Ovu metodu je prvi razvio Boehm [56]. Ideja je da njihove funkcionalnosti neutrališu

kiseline, jer je poznato da funkcionalna grupa datog pKa može biti neutralizovana samo bazom koja ima veću vrednost pKa. Kao baze što su natrijum bikarbonat,  $\text{NaHCO}_3$  (pKa = 6,37), natrijum karbonat,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (pKa = 10,25), natrijum hidroksid,  $\text{NaOH}$  (pKa = 15,74) i natrijum etoksid,  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  (pKa = 20,58). Pretpostavlja se da natrijum bikarbonat neutrališe karboksilne kiseline, natrijum karbonat - karboksilne kiseline i laktoni, natrijum hidroksid - karboksilne kiseline, laktoni i fenoli, dok će natrijum etoksid reagovati sa svim vrstama kiseonika izuzetno slabe kiseline (pKa <20,58). U praksi titracija Boehm-a je ograničena na određivanje karboksilnih grupa, laktona i fenola. Natrijum etoksid se ne koristi veoma često zahvaljujući neophodnosti izvođenja eksperimenta u nevodnim medijima i uslova bez kiseonika. Jedan od razloga zašto su natrijumove soli izabrane kao osnove jeste to što se ne formira, precipitira nakon reakcije sa gasovitim  $\text{CO}_2$  i njihova specifična interakcija sa površinom ugljenika su minimalne. Boehm titracija je veoma pouzdan metod za procenu opštih trendova površinske kiselosti. To je jednostavno, brzo i obično daje dobru reproduktivnost. Veliki nedostatak je to što sve grupe su klasifikovane kao kiseline koje sadrže kiseonik. Pošto se selektivnost zasniva na vrednosti pKa od površinske vrste, sve ostale grupe, koje sadrže na primer azot, fosfor ili sumpor mogu se smatrati karboksilnim kiselinama, laktonima ili fenolima. Vrlo često u slučajevima kada ih nema, dovoljne su značajne količine drugih heteroatoma koje je predložio Boehm da bi se dobila dobra korelacija sa drugim testiranim osobinama. Međutim, čitanje literature pokazuje nejasnoće i neusaglašenosti u objavljenim rezultatima iz Boehm metode kada se primjenjuje na ugljenične materijale. To zahvaljujući činjenici da površinska heterogenost ugljeničnih materijala čini izuzetno teškim bilo koji pokušaj da se tačno odredi funkcionalnost površina na ugljenicima, samim tim prema tome njihove kisele i bazne osobine. Ovaj problem je razmatrao Leon [57]. Dvosmislenost dobijenih rezultata može nastati zbog nekoliko ograničenja. Jedan od njih jeste činjenica da se jednostavno uzimanje odnosa titracije uvek ne postiže uzimanje baza i vreme uravnoteženja u poroznim ugljenima mogu uticati na različita razmatranja. Sa druge strane, kada se primeni na porozne ugljenične hidrate ograničava se pristupačnost i mogu se pojaviti unutrašnje pore, kao i postojanje sporednih reakcija bilo na površine ugljenika ili sa reaktantima. Čak i interakcija sa vodom (titracija vodenih medija) i hidrofilne lokacije ugljenika mogu promeniti ove lokacije, a time i učiniti drugačiji rezultat od metoda koje ne uključuju

vodu ili druge rastvarače. Štaviše, blizina više funkcionalnih grupa mogu promeniti, dobiti osobine svake od njih. Konkretno, poznato je da osobine funkcionalnih grupa su snažno povezane sa njihovim lokalnim okruženjem. Boehm titracija je zgodna i jednostavna za upotrebu, ali rezultat je samo kod karakterizacije kisele lokacije određene čvrstoće i ograničene su na nekoliko kiselih funkcionalnosti kao što su fenoli, laktone i karboksilne kiseline, zanemarujući bilo koji drugi doprinos drugih grupa (tj. funkcionalnosti azota). Kada su ostali heteroatomi prisutni u ugljeniku, kisele grupe se ne mogu klasifikovati se kao karboksilna, laktonska i fenolna, zbog činjenice da neki nitrogeni sadrže organske grupe koje mogu da se ponašaju kao kiseline u vodi, naročito amin grupa pokrivajući pKa vrednosti slične kiseoničnim grupama koje se uklapaju u Boehmovu klasifikaciju. Prema tome, rezultati Boehm titracije na ugljenicima koji sadrže azot mogu biti samo predstavljeni u pogledu ukupnih kiselih i bazičnih grupa, koji odgovara količinama hidrohlorida i natrijum hidroksida koji su reagovali sa ugljenikom. Alternativnu karakterizaciju Boehmovoju titraciji predložio je Rivin [58], koji je kombinovao TPD i titracione analize. Pod pretpostavkom da desorpcija CO nastane iz raspada samo fenolne i karbonilne grupe i da desorpcija CO<sub>2</sub> nastane od karboksila i laktona samo uz grupe i uzimajući u obzir da NaHCO<sub>3</sub> neutrališe karboksilne grupe i da Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bavi sa grupama karboksila i laktona, količina pojedinačnih funkcionalnih grupa prisutne na površinama ugljenika mogu se izračunati oduzimanjem od ukupne količine.

**Potencimetrijske titracije** su jedan od razloga zašto postoje napredni pristupi titracijama funkcionalnih grupa zato što je razvijena bila nemogućnost dobijanja pouzdane procene površinske hemije na osnovu potencimetrijske titracije u vodenim medijima. Do sredine devedesetih bilo je mnogo pokušaja ali dobijene krive nisu otkrili nikakve diskretne krajnje tačke korisne za smislena tumačenja. Verovalo se da su glatke krive titracije predstavljaju kontinuum tesno interaktivnih funkcionalnih grupa. Evaluacije zasnovane na količina NaOH koja se koristi za dostizanje određenog pH su slične po svojoj prirodi uz Boehm titraciju. Derivati dobijeni u nekim studijama bili su teški za karakterizaciju zbog mnogih maksimuma otkrivenih kada nije bilo dobro definisanje krajnjih tačaka. Prva smislena dekonvolucija krivih titracije sa teorijskim opisom kiselina disocijacija na površini ugljenika opisana je sredinom devedesetih godina prošlog veka. U ovom pristupu se pretpostavlja da sistem koji se ispituje se

sastoji od kiselih lokacija koje karakterišu njihove konstante kiselosti,  $K_a$ . Takođe se pretpostavlja da populacija lokacija može biti opisana kontinuiranom  $pK_a$  distribucijom,  $f(pK_a)$ . Eksperimentalni podaci mogu biti transformisani u izoterme vezivanja protona,  $Q$ , predstavlja ukupnu količinu protoniranih lokacija, mesta, koji se odnose na distribuciju  $pK_a$  sledećom integralnom jednačinom (jednačina 5):

$$Q(pH) = \int_{-\infty}^{\infty} q(pH, pK_a) f(pK_a) dpK_a \quad (5)$$

Prvo, rešenje ove integralne jednačine dobijeno je korišćenjem Rudzinskog-Jagiella metoda (RJ aproksimacija). Iako su dobijene distribucije pokazale prisustvo vrhova, pikova povezanih sa različitim funkcionalnim grupama, aproksimacija nije bila u mogućnosti u potpunosti rešiti vrhove za vrlo heterogene površine. Značajan napredak bila je primena numeričke procedure SAIEUS (Rešenje integralne jednačine adsorpcije), koja koristi regulaciju u kombinaciji sa ne-negativnošću ograničenja. Izbor stepena regulacije / pomeranja baziran je na analizi a meru efektivne pristrasnosti uvedene regulacijom i merom neizvesnosti rastvora. SAIEUS je testiran korišćenjem simuliranih podataka i podataka o eksperimentalnoj titraciji organskih standarda, i pokazalo se da ova metoda može u potpunosti rešiti vrhove koji su manje od 1  $pK_a$  jedinice [59, 60]. Ovo rezultira preciznom procenom površinske grupe koje imaju određenu vrednost  $pK_a$ . Upoređivanje dve navedene metode iznad pokazala se superiornost SAIEUS pristupa u rezoluciji i rešavanju vrhova [59, 60].

Na primer, prisustvo tri različite vrste koje imaju  $pK_a$  u kategorijama karboksilne kiseline se mogu otkriti koristeći potenciometrijsku titraciju [59, 60,]. Zbog činjenice da mnoge heteroatomske konfiguracije mogu rezultirati sličnim  $pK_a$ , što takođe zavisi na nepoznate aktivnosti rastvora, tačna klasifikacija vrste nije moguće. Međutim, poznavanje elementarnog sastava ugljeničke matrice mogu se dobiti informacije o prirodi vrste (funkcionalnost azota, fosfora ili kiseonika grupe). Kada se proučavaju promene u nizu ugljenika ovaj metod jasno pokazuje trend u funkcionalnosti površine. Potenciometrijska titracija nudi značajan opis kiselih svojstava površine ugljenika, u smislu njihove raspodele protonskog afiniteta, dokazujući kvalitativne i kvantitativne informacije o broju i jačini kiselih lokacija, i time daju komplementarne informacije onome koji daju druge tehnike. [60].

Potenciometrijska titracija takođe predstavlja i određena ograničenja, kao što je veoma usporeno uspostavljanje ravnoteže jonske razmene. Veličina uzorka i brzina titracije su bili razmatrani da utiču na krivu vezivanja protona. Ipak, pod optimizovanim uslovima, potenciometrijska titracija je održiva i nezavisna metoda, koja pruža na sveobuhvatan i detaljan opis hemijske kiseline bazirane na ugljeniku suspenzije elektrolita. Kvantitativno poređenje između direktne potenciometrijske titracije i klasičnog Boehma metoda za karakterizaciju kiselosti aktiviranih ugljenika poupreta je bila istraživanjem raznih istraživača. Iako se dosta generalno postiže prihvatljivog sporazuma između obe metode, kada se primenjuje na površinu ugljenika gde je kiseonik glavni konstituent, neke sličnosti i neke razlike su pronađene. Naime, Contescu i saradnici su prijavili da su informacije preuzete analizom potenciometrijske titracije krive se kvantitativno preklapaju sa Boehmovim metodom titracije. Barkauskas i Cannon [61] su izvestili da se bolji sporazum pokazao kada je uzorak aktiviranog ugljenika kiselog pH uronjanjen nego kada je pokazao osnovni pH potapanja. Štaviše, Salame i Bandosz je izveštavao o nekim razlikama, usled neznatno različitih uslova eksperimenata i ograničenje potenciometrijske titracije.

Sumirajući, Boehm i potenciometrijska titracija pružaju informacije o kiselim i osnovnim vrstama grupa na površini ugljenika, isključujući neutralne funkcionalnosti, (približno ketoni, aldehidi, estri, etri, itd.) od otkrivanja na površini. Dakle, da bi se vrste objasnile, komplementarne analitičke tehnike, kao što su spektroskopske i termičke metode treba da se koriste.

**Temperaturno programirana desorpcija (TPD)** je važna metoda za određivanje kinetičkih i termodinamičkih parametara procesa desorpcije ili reakcije razlaganja. Uzorak se zagreva programom temperature  $\beta(t) = dT / dt$  (sa temperaturom T obično je linearna funkcija vremena t) i parcijalni pritisci atoma i molekula evoluiraju od uzorka koji je izmeren, npr. masnom spektrometrijom. Kada se eksperimenti izvode pomoću dobro definisanih površina uzoraka od jednog kristala u neprekidno ultra visoku vakuumsku (UHV) komoru, ova eksperimentalna tehnika često se naziva i termička desorpciona spektroskopija (TDS).

Termička analiza ugljeničnih materijala omogućava proučavanje funkcionalnosti površine na njihovoj termalnoj stabilnosti, ali ne pruža direktne kvalitativne podatke o

hemiji ugljenika. Međutim, upoređivanjem rezultata koji proizilaze iz konzorcijuma metoda odgovarajućeg modela površinskog stanja ugljenika može se razviti. Temperaturna programirana desorpcija podrazumeva zagrevanje ugljenika u tečnom gasu nosača na programiranoj brzini grejanja da bi se indukovala termička desorpcija adsorbovanih vrsta iz površine ugljenika. Desorbovani gasovi se analiziraju konvencionalnim tehnikama kao što masena i IR spektroskopija, gasna hromatografija ili gravimetrijska analiza. Tumačenje termičkih desorpcionih profila (u odnosu na broj pikova, temperaturu desorpcije i sl.) pruža korisne informacije o tipu, vrsti desorbovanih iz ugljenične površine i na prirodu interakcija gasovitih vrsta i ugljenika. Količine različitih površinskih grupa mogu se proceniti dekonvolucijom TPD-a spektara. Pokazano je da višestruka Gaussova funkcija adekvatno odgovara podacima [62]. Funkcionalnosti površine koje su hemijski ograničene na ugljenične ploče se raspadaju nakon zagrevanja i javlja se oslobađanje gasnih jedinjenja na različitim temperaturama. Zbog sposobnosti ugljenika, površine reaguju sa kiseonikom, dominantni gasovi nastali tokom termičke desorpcije su oksidi. Generalno, funkcionalne grupe koje sadrže kiseonik raspadaju se uglavnom kao CO i CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O dok se kod funkcionalnosti azota takođe oslobađaju NO. Količina kiseonika se razvila kao oksid koji su obično u dobroj saglasnosti sa odgovarajućim vrednostima dobijenim ultimativnim analizom ugljeničnih materijala [62]. Korelacija između hemijske prirode grupa koje sadrže kiseonik na površini ugljenika i količina CO i CO<sub>2</sub> desorbovanih nakon termičkog raspada bila je predmet mnogih istraživanja. Takođe se javlja neka konfuzija u vezi sa dodeljivanjem pikova TPD specifičnim površinskim grupama, kao pika na temperaturi može uticati tekstura materijala, brzina grejanja i geometrija korišćenog eksperimentalnog sistema. Otake i Jenkins su prijavili da su gasovi desorbovali i temperaturu na kojima su gasovi karakteristični za različite komplekse kiseonika. Predloženo je da kompleksi koji daju prinos CO<sub>2</sub> uglavnom bili odgovorni za kiseli karakter ugljenika umesto grupa za proizvodnju CO grupa. Kompleksi koji prate grupe CO<sub>2</sub> bili su pokazani da se raspadaju na dve različite temperature, pozivajući se na dve vrste hemijskih ili energetskih različitih entiteta. Prema tome, dok su predložene karboksilne kiseline pretežno odgovorne za niskotemperaturni pik (648 K), evolucija visokotemperaturnog CO<sub>2</sub> (898 K) se pripisuje karboksilnim anhidridima i laktonima. Slično, CO-prinos grupe su nastale na dve različite grupe vrhova koji imaju maksimum CO evolucije na 898 i 1098

K, koji odgovaraju strukturama fenola, etara i karbonila. Vrhovi koji odgovaraju vodenoj evoluciji takođe su zabeleženi u TPD profilima na različitim temperaturama. Vrh na niskim temperaturama generalno se pripisuje desorpciji vode sa fizički sorbovanom vodom, dok je na visokim temperaturama dodeljen ili evoluciji vode H-vezan do kompleksa kiseonika, do kondenzacije bilo koje fenolne grupe ili do dehidracije reakcije susednih karboksilnih grupa da daju karboksilne anhidride. Dandekar i saradnici istraživali su površinsku hemiju tri različite forme ugljenika, (tj. aktivni ugljenik, grafitizovana ugljenična vlakna i dijamantski prah) pomoću TPD kombinovanog sa IR spektroskopijom. Uzorci su proučavani nakon tretmana azotnom kiselinom da se uvedu funkcionalne grupe kiseonika na njegovu površinu ili da tretmanom visoke temperature u H<sub>2</sub> za uklanjanje površinskih grupa. TPD profili su pokazali značajne rezultate. Količina desorpcije CO i niskih i visokih temperatura nastala je iz tretiranog ugljenika sa HNO<sub>3</sub>, što ukazuje da su i na njegovu površinu uvedene i snažne i slabo kisele grupe nakon oksidacije. Sa grafitizovanim ugljeničnim vlaknima i dijamantskim prahom, veće količine CO ukazuje na prisustvo pretežno slabih kiselih ili ne-kiselih grupa na njihove površine.

Fizičko-hemijske osobine ugljeničnih materijala istražuju se različitim spektroskopskim tehnikama, kao što su infracrvena (IR), rendgenski fotoelektron (XPS), elektro spin rezonanca (ESR) ili Ramanska spektroskopija (RS). Ove tehnike pružaju veoma korisne kvalitativne informacije o ugljeničnim površinama.

**Furijeova transformacija sa infracrvenom spektroskopijom (FTIR)** bila je jedna od najčešće korišćenih instrumentalnih analiza metode za karakterizaciju površinskih funkcionalnosti u ugljevima, crni ugalj, aktivirani ugalj, aktivna ugljenična vlakna i ugljenični filmovi. Od svog uvođenja, Fourier transformacija infracrvena (FTIR) spektroskopija je pronašla široku primenu kako za kvalitativnu tako i za kvantitativnu analizu ugljeničnih materijala. Jedan od razloga za njegovu primenu bio je činjenica da se smisleno informacije često teško mogu dobiti konvencionalnim prenosom / apsorpcijom. Furije analiza obezbeđuje poboljšanje odnosa signal-šum (S / N), veću energiju propusnosti, veća tačnost skale frekvencije i kapacitet za raznovrsne podatke, u suprotnosti sa disperzivnom IR spektroskopijom. Prednost superiornog S / N je posebno

važna za ugljениčne materijale, zbog njihove neprovidnosti, što smanjuje propusnost energije, smanjuje spektralni odnos  $S / N$ . Činjenica, jedan od glavnih problema u rukovanju uzorkom u FTIR analizi ugljениčnih materijala da su mnogi od njih efikasni apsorberi crnog tela; oni su suviše neprozirni za direktnu analizu prenosa u srednjem infracrvenom spektralnom regionu. Tradicionalno, ugljениčni materijali se razređuju odgovarajućim transparentnim medijumom kako bi se omogućio intenziviranje dovoljnog signala (obično KBr) za dobijanje infracrvenih spektara prenosa. Ovaj pristup, međutim, nije u potpunosti zadovoljavajuću. Određuju se vremenski zahtevi i uslovi za brušenje i vlažnost koji utiču na spektar uzorka. Te faktore je teško kontrolisati tokom pripreme uzorka, tablete . Osim toga, pojavljuje se i rascepanje svetlosti kod čestica, što uzrokuje ne samo gubitak radijacije ali i refleksija formira površinu i pomera baznu liniju spektra u regionu visoke frekvencije. Ovo dodatno komplikuje tumačenje spektara prenosa. Upotreba alternativne tehnike uzorkovanja kao što su zrnasta refleksija, difuzna refleksija (DRIFT), fotoakustična spektroskopija (FTIR-PAS) ili potpuna unutrašnja refleksija (ATR) ovi problemi su bili delimično rešeni i alternativne tehnike su takođe korišćene za karakterizaciju ugljениčnih površina. Difuzna refleksija i fotoakustične metode su daleko najviše prometne u karakterizaciji ugljениčnih površina, a oba zahtevaju minimalanu pripremu i izmenu uzorka. DRIFT pokazuje dobru osetljivost i visoku kvantitativnu preciznost i FTIR-PAS eliminiše moguće spektralne artefakte kao što su promene u osnovnoj liniji zbog rasipanje svetlosti [63].

**Fotoelektronska spektroskopija X-zračenjem**, poznata i kao XPS ili ESCA (elektronska spektroskopija za hemijsku analizu), zanimljiva je tehnika za karakterizaciju čvrstih materija i uzoraka praha zbog svoje sposobnosti da izmeri vezane energetske varijacije koje proizlaze iz njihovih hemijskih okruženja. Tokom proteklih 20 godina ova vrsta spektrometrije se pojavila kao ključni alat u analizi površina, uglavnom zbog dve glavne karakteristike: mogućnost kvantitativne analize i informacije o hemijskoj prirodi i stanju detektovanih elemenata. Druga glavna prednost XPS-a su to što je visoko specifična površina zbog kratkog dometa fotoelektrona koji su pobuđeni sa čvrste materije i da je to ne-destruktivna tehnika. Ovo tehnika je u stanju da dobije



hemijski sastav različitih površina materijala do 1 nm dubina. Stoga je moguće saznati da li je materijal površno oksidiran, ako sadrži gvožđe ili ugljenik itd. XPS koristi X-zrake da pobudi elektrone, a zatim se meri njihova kinetička energija. X- zraci fotona  $h\nu$  energije (obično energija incidentnih fotona kreće se od 1 do 2 KeV) uzorka apsorbuju atomi čvrste materije, što dovodi do jonizacije i emisije unutrašnjeg omotača elektrona. Apsorbujući foton, atomi dobijaju energiju fotona i oslobađaju elektron koji se vraća u izvorno stabilno stanje energije. Izbačeni elektron zadržava svu energiju iz udarnog fotona i onda može da izbegne atom sa kinetičkom energijom što zavisi od njegove energije vezivanja, energije incidentnih fotona i korektivnog faktora koji se naziva radna funkcija. Shodno tome, postoje neki atomi koji nemaju elektrone iz kojeg su oslobođeni fotoelektroni. Da bi se vratio iz ovog jonizovanog mesta atom može da emitira još jedan foton (fluorescenciju) ili prolazi kroz tranziciju. Kinetička energija od izbačenih elektrona zavisi od njihove energije vezivanja, različite hemijske vrste mogu biti identifikovane. Za svaki element će biti karakterističan skup vrhova fotoelektronskog spektra u kinetičkim energijama određenim energijom fotona i odgovarajuće energije vezivanja. Osim toga, intenzitet vrhova je povezan sa koncentracija elementa u regionu uzorkovanja, tako da se kvantitativna analiza površinskog sastava se može izvesti. Ipak, kada se ispituju porozni uzorci, često spoljašnja površina je jače oksidovana ili funkcionalizovana od unutrašnjeg jezgra, stoga, rezultati mogu biti pogrešni. Treba napomenuti da je, u ovom slučaju, kvantifikacija samo odgovara površini materijala. XPS se mora izvoditi u ultra visokim vakuumskim uslovima, pošto elektroni ne prolaze kroz vazduh. To takođe podrazumeva da uzorci moraju biti osušeni, a sušenje može promeniti čvrsta površina indukovanjem hemijskih transformacija. XPS spektroskopija se koristi za karakterizaciju funkcionalnosti ugljeničnih površina, jer pruža korisne informacije o vezivanju energija fotoelektrona C1s, N1s i O1s površinskih grupa. Zadaci specifične energije vezivanja površinske funkcionalnosti na površinama ugljenika su bile obimno razmatrane u literaturi [64]. Ovaj zadatak potvrđuje prisustvo različitih površinskih grupa na ugljeniku, kao i efekat lokalnih sredina, stanje vezivanja susednih atoma itd. Za identifikaciju funkcionalnosti kiseonika, pogodnije je meriti signal C1s, a ne O1s-ov elektron vrha, kao razlike u energijama vezivanja za različita vezujuća stanja za elektronegativne elemente (kao što je kiseonik) koji su prilično mali, a time i

preklapanje odgovarajućih vrhova XPS uzorka koji se obično pojavljuju. Nasuprot tome, atomi ugljenika se razlikuju u svojoj energiji zavisno od broja atoma kiseonika sa kojima su povezani, pojavljujući se odgovarajući signal u glavnom C1s-u ugljenika.

#### **4.6. ELEKTROHEMIJSKE OSOBINE AKTIVNIH UGLJENIČNIH MATERIJALA**

Ugljenični materijali predstavljaju veoma dobre materijale za primenu u elektrohemiji. Zahvaljujući različitim alotropskim modifikacijama, dobrim osobinama, svojstvima i različitim formama postojanja (prahovi, kompoziti, vlakna i itd.). Interes za upotrebu ugljenika kao elektrodnog materijala rezultat je i drugih karakteristika kao što su relativno niski troškovi proizvodnje, hemijska stabilnost u različitim rastvorima i širokom opsegu temperature. Takođe su dobro ustanovljene metode za dobijanje materijala sa velikom specifičnom površinom i kontrolisanom raspodelom pora koja određuje granicu dodira elektroda / elektrolit na kojoj se odigrava elektrohemijska reakcija. Praškasti ugljenični materijali su intenzivno proučavani kao elektrodni materijali za elektrohemijske kondenzatore, materijali za skladištenje vodonika, visoko efikasni katalizatori, elektrokatalizatori za gorivne ćelije, itd. Njihove performanse, kao i područje primene su uglavnom određene teksturalnim svojstvima i površinskom hemijom, koja zavise od uslova sinteze [65-68]. Skladištenje naelektrisanja u vidu dvojnog električnog sloja kod elektrohemijskog kondenzatora, podrazumeva elektrostatičku adsorpciju jona elektrolita na suprotno naelektrisanjoj elektrodi, bez prenosa naelektrisanja kroz granicu elektroda/elektrolit. Ako skladištenje naelektrisanje podrazumeva, pored formiranja dvojno-električnog sloja, i prenos naelektrisanja (Faradejeva reakcija), onda je reč o pseudokapacitivnom ponašanju. Naime, takvi kondenzatori se zovu pseudokondenzatori ili superkondenzator. Relativni doprinos ova dva načina površinskog skladištenja naelektrisanja u ukupnoj količini skladištenog naelektrisanja na nekom ugljeničnom materijalu, zavisi od strukture pora i površinske hemije tog materijala, ali i od prirode elektrolitičkog rastvora [69-75]. U cilju dobijanja velike snage elektrohemijskog kondenzatora i njegove stabilnosti tokom višetrukog punjenja i pražnjenja, istraživanja su fokusirana uglavnom na razvoj ugljeničnih

materijala sa velikom specifičnom površinom. Iako se teži da se sintetišu materijali što razvijenije specifične površine, da bi se dobila što veća količina skladištenog naelektrisanja, pokazano je da uvek ne važi proporcionalnost između površine i specifičnog kapaciteta, Neki autori su pokazali da se specifični kapacitet povećava sa povećanjem površine [75-78], dok postoje literaturni podaci koji pokazuju da se specifični kapacitet povećava sa smanjenjem specifične površine [77,78,79]. U zavisnosti od tipa ugljenika [77,79], oba gledišta mogu biti prihvaćena. Zapravo, pored visoke specifične površine, postoje drugi parametri, kao što su veličina pora, distribucija, električna provodljivost i prisustvo površinskih heteroatoma [78,79] koji mogu da odrede performanse ugljeničnog kondenzatora. Mnoge studije [80-88] otkrivaju značaj mikro i mezopora u površini punjenja naelektrisanja. Pokazano je da smanjenje srednjeg radijusa pora ispod dijametra solvatisanog jona značajno povećava kapacitet dvojnog električnog sloja ugljenika. Zapravo, ključnu ulogu mikropora u efikasnom skladištenju naelektrisanja jasno su pokazali Gogotsi i ostali [81,82] a potvrđena je posle toga i od strane drugih istraživača [75,82]. Zbog toga su poslednjih godina mikroporozni ugljenični materijali intenzivno proučavani kao elektrodni materijali superkondenzatora. Međutim, pored mikropora, koje služe kao aktivni centri za adsorpciju jona iz elektrolitičkog rastvora, uloga mezopora se takođe ne može zanemarivati. Mezopore, predstavljaju put kojima se joni kreću kroz materijali da bi došli do mikropora, pa samim tim utiču na brzinu kretanja jona pa samim tim i kapacitet dvojnog sloja, pogotovo na visokim strujama/punjenja i pražnjenja. Naime, kada su struje punjenja/pražnjenja male, joni imaju dovoljno vremena da dođu do mikropora i uloga mezopora nije značajna u količini skladištenih jona. Međutim, pri velikim strujama punjenja i pražnjenja, joni nemaju dovoljno vremena da prodru do mikropora i što je veći broj mezopora to će biti veći broj jona koji se adsorbivao na mikroporama. Zbog toga, dobro izbalansiran odnos mikro i mezopora dovodi do najviših vrednosti kapacitivnosti na različitim strujama punjenja/pražnjenja [84-89]. Mehanizam skladištenja naelektrisanje na faznoj granici porozni ugljenični materijal/elektrolit, ispoljenog odstupanjem ciklovoltamograma od pravolinijskog oblika, još nije rešen. Kinetika prodiranja jona u pore i pseudokapacitivni procesi se smatraju razlozi za devijacije ciklovoltometrijskih krivih.

## **5. EKSPERIMENTALNI DEO**

### **5.1. MATERIJAL**

Material koji se koristio u ovom doktoratu je sakupljen od drveta *Platanus orientalis* koji raste u Beogradskim parkovima (Srbija) a plod (seme) se dobija u septembru. *Platanus orientalis* je široko rasprostranjen u istočno-mediteranskom regionu Evrope (južne Italije, Balkana, gde se Srbija nalazi i Turska) i zapadne Azije. Korišćeni platan ima prečnik semena (ploda) koji iznosi oko 2-3 cm. "Achenes" (semena) sa svojim tankim čekinjastim vlaknima su korišćeni za eksperimentalni rad ovog doktorata. Njihova dužina je do 1 cm i oko 1 mm debljine, dok su sama vlakna kraća i nekoliko puta tanja. Da bi se smanjio uticaj na biološku promenu populacije (npr . *Platanus orientalis*), materijal koji se koristi u našoj studiji je uzet sa pet stabala *Platanus orientalis* sa istih mesta (beogradski park). Osim toga, kako bi se dobili precizniji i pouzdaniji rezultati u eksperimentalnom radu, deset plodova platana su uzeti sa svakog drveta. Sav prikupljen materijal je zatim prethodno pripremljen za proces karbonizacije i HTC kao što je opisano u narednom odeljku. Što se tiče broja ponavljanja, treba istaći da su samo tehnička ponavljanja merenja (TRM) (označena sa N \*) bila na raspolaganju. TRM znači da je jedan te isti uzorak snimljen nekoliko puta, da bi se videle greške merenja ili samog eksperimentalnog postupka.

### **5.2. METODE DOBIJANJA AKTIVNIH UGLJENIČNIH MATERIJALA**

#### **5.2.1. KARBONIZACIJA SIROVOG UZORKA I AKTIVACIJA SA CO<sub>2</sub>**

Plodovi platana (PTS) su prvo očišćeni i isprani vodom da bi se uklonila prljavština i zatim su osušeni na 80°C za 24h u sušnici (ručno pravljen) da bi se smanjio sadržaj vlage. Osušeni PTS je zatim stavljen u mlin za kafu i posle toga se prosejava u sitima (0,5-1,5 mrežice). Frakcije veličine čestica je u opsegu od 0,5-1,5 mm koje su korišćene

za eksperimente. Proces koji uključuje karbonizaciju je izveden u horizontalnoj cevnoj peći od nerđajućeg čelika sa programatorom (proizvodnja Banja Koviljača). 20g materijala je stavljeno u horizontalnu cevnu peć. Proces karbonizacije je rađen u inertnoj atmosferi odnosno korišćen je gas azota ( $N_2$ ). Temperatura peći je povećavana od sobne temperature do željene operativne temperature  $850^\circ C$  (radna temperatura). Ova temperatura je izabrana u skladu sa tehnološkim i praktičnim primenama za testiranja materijala [90,91]. Kada je operativna temperatura dostigla željenu vrednost, držana u toku 1h. Na kraju procesa karbonizacije, gasni protok  $N_2$  u peći je održavan u toku hlađenja do sobne temperature. Brzina zagrevanja peći je bila konstantna i iznosi  $= 4^\circ C \text{ min}^{-1}$ .

Aktivacija karbonizovanog PTS je izvedena u različitoj horizontalnoj peći (ručno izrađena) sa fiksnim temperaturama  $T = 650, 750 \text{ i } 850^\circ C$  za vreme 0,3, 1 i 2h, pod protokom  $CO_2$ . Tako dobijeni aktivni ugljenici su označeno kao AC (T-t) gde T označava temperature aktivacije ( $650, 750 \text{ i } 850^\circ C$ ), i t predstavlja vreme aktivacije (0,3, 1 i 2 h). Pošto ugljenici dobijeni na temperaturama  $650^\circ C$  i  $750^\circ C$  za 0,3 i 1h sa protokom  $CO_2$  nisu pokazali reprezentativne rezultate (uzorci nisu aktivirani), njihova analiza nije predstavljena u ovom doktoratu. Za proces aktivacije, prvo je azot pušten da teče u sistemu dok nije dostignuta određena zadata temperatura a zatim je gas azota zaustavljen da bi se pustio gas  $CO_2$  za određeno zadato vreme a posle zadatog vremena je zaustavljen gas  $CO_2$  a zatim opet pušten gas azota do hlađenja peći do sobne temperature a nakon toga su izvađeni uzorci koji su posle korišćeni za dalja ispitivanja.

Izračunavanje prinosa aktiviranog ugljeničnog materijala je bilo zasnovano na procentualnom gubitku mase uzorka. Procenat masenog prinosa određen je iz formule: prinos aktiviranog ugljeničnog materijala  $= (m / m_0) \times 100$ , gde je m trenutna masa uzorka, dok je  $m_0$  početna masa uzorka koji je iskorišćen u procesu aktivacije.

### **5.2.2. HTC I AKTIVACIJA SA FOSFORNOM KISELINOM ( $H_3PO_4$ )**

Pre eksperimenta je očišćen plod platana (5,0 g) zatim je stavljen u staklenu posudu sa destilovanom vodom i mešao se tokom 15 min, ispran je bio nekoliko puta sa

destilovanom vodom da bi se uklonile nečistoće. Nakon toga, plod platana je filtriran kroz filter papir i sadržaj na filter papiru se sušio 24 časa na vazduhu, a zatim je prebačen u staklenu posudu sa poklopcem i sušen je u sušnici (ručna izrada) na 100°C tokom 1h. Nakon sušenja, seme platana je samleveno u mlinu za kafu u trajanju od 5 min, zatim je prebačeno u kontejnere sa 1, 3 i 6 M u H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> rastvoru. Rastvori se obrađuju na takav način da su bili podvrgnuti uticaju kombinovanjem magnetne mešalice (MM) i ultrazvučnim kupatilom (USM) tokom 0.5, 1 i 3h (tabela 6.3.). Na ovaj način tretirana semena platana su preneti u stakleni reaktor i zatim su stavljani u peć (ručne izrade) na 260°C tokom 20h. Nakon pomenutog procesa u peći koja zapravo predstavlja nisku temperaturnu HTC, svi dobijeni aktivni ugljeni materijali su tretirani sa destilovanom vodom i magnetnom mešalicom a zatim su se uzorci stavljali u filter papir i filtrirani su u više navrata do neutralizacije rastvora (da bi se dobio potpuno bistri rastvor), zatim su uzorci osušeni u sušnici na temperaturi 100°C u vremenu od par sati. Takvi dobijeni aktivni ugljeni materijali su označeni u tabeli 6.3. kao: AC @ MM-T-t (molaritet rastvora), AC @ USM-T-t (molariteta rastvora) i AC @ MM-t-USM-t-T (molaritet rastvora), gde je MM i USM predstavlja magnetnu i ultrazvučno mešanje, T označava temperature mešanja (25 °C i 60 °C), a t predstavlja vreme mešanja (0,5, 1 i 2 h)

### **5.3. EKSPERIMENTALNE TEHNIKE ZA KARAKTERIZACIJU UZORAKA**

#### **5.3.1. POSTUPAK PROKSIMATIVNE, ULTIMATIVNE ANALIZE I ODREĐIVANJE TOPLOTNE MOĆI**

Elementarna analiza je izvedena na LECO elementarnom analizatoru, model CHN 628 (LECO Corporation, St. Joseph, Michigan, USA). Opseg instrumenta za sadržaj ugljenika je od 0.02 mg do 175 mg, sadržaj vodonika od 0.1 mg do 12 mg, a sadržaj azota od 0,04 mg do 50 mg. Što se tiče gasova, precizni opseg ovog instrumenta je: ugljenik (0,01 mg), vodonik (0,05 mg) i azot (0,02 mg). Helijum (99.995%) je korišćen kao noseći gas, a uzorci su sagorevani u struji čistog kiseonika (99.995%). Pre svakog

merjenja, kalibracija provjere je proverena sertifikovanom referentnim materijalom etilen di-amin tetra sirćetna kiselina (EDTA). I kalorične i elementarne analize su izvedene u ovlašćenoj laboratoriji i u saglašenosti sa svim zahtevima predstavljenim u ASTM D5373 [87]. Određivanje više toplotne moći (HHV) je sprovedeno na uređaju IKA, model C200 (IKA®- Verke GmbH & Co. KG, Janke & Kunkel-Str. 10 79219 Staufen, Nemačka / Deutschland). Uzorci su pripremljeni mlevenjem na granulaciju ispod 200 µm. Sadržaj vlage uzorka je jednak ravnotežnoj vlazi, tj uzorak je doveden u stanje ravnoteže sa sadržajem vlage u laboratoriji. Sadržaj vlage je određivan pre svakog merjenja u kalorimetru. Merjenja su izvedena u izoperiboličkom režimu. Pripremljen uzorak se smešta u posudu za sagorevanje i smešta na nosač u kalorimetarskoj bombi. Za postupak paljenja se koristi konac poznate kalorične vrednosti koju uređaj automatski oduzima od izmerene vrednosti. Jedan kraj konca za paljenje je povezan za žicu nosača kroz koju se prilikom paljenja uzorka provodi struja dok je drugi kraj konca uronjen u sam uzorak. U cilju postizanja kompletnog sagorevanja, kalorimetarska bomba se puni kiseonikom (čistoće 99,5%) do pritiska od 30 bar. Pre svakog merjenja, izvršena je provera ispravnosti uređaja uz pomoć sertifikovanog uzorka- tablet benzoeeve kiseline, poznate toplotne moći. Merjenja su izvršena sa duplim ponavljanjima pri kojima su postignuti kriterijumi ponovljivosti merjenja koja su propisana standardom ISO 1928 (2009). Donja toplotna moć se izračunava iz izmerenih vrednosti gornje toplotne moći I elementarnog sastava goriva a prema metodi koja je data u standard ISO 1928. Masa uzorka je oko 0,5 g.

Nakon prosejavanja, u skladu sa standardnom metodom TAPPI (T 257 cm-12) [92], sirovi materijal sa česticama dimenzije između 0.5 i 1 mm je odveden na analizu određivanja hemijskog sastava. Sadržaj vlage u uzorcima je određen gravimetrijski prema TAPPI standardnoj metodi T 264 cm-97 [93]. Sadržaj celuloze u uzorcima je određen Kurschner-Hoffer metodom [94]. Sadržaj lignina nakon ekstrakcije (toluen-etanol) je određen od strane Klasonove metode (T 222 OM-11) [95], sa spektrofotometrijskog određivanja (Specord®Plus UV / VIS spektrofotometar, Analytik AG JENA, Analytical Instrumentation Konrad-Zuse-Str. 1, 07745 Jena, Germani). Sadržaj kiselog rastvorljivog lignina (na osnovu apsorpcije ultraljubičastog zračenja, uz najčešće korišćenu talasnu dužinu od 205 nm) je merena prema TAPPI Metodu T UM 250 [96]. Za određivanje ekstraktiva rastvorljivih u organskim rastvaračima, korišćen je

TAPPI standard metoda T 264 cm-97 [93]. U konkretnom slučaju, smeša toluena i metanola u zapreminskom odnosu 1: 2 ( $C_6H_5CH_3 / C_2H_5OH = 2/1, v / v$ ) je korišćena. Sadržaj ekstraktiva rastvorljivih u toploj vodi je određena prema TAPPI standard metodi T 207 cm-99 [97]. Sadržaj minerala kroz pepeo je određen prema standardu ASTM D1102-84 [98]. Sadržaj hemiceluloze je izvršen otprilike, kao dopuna sadržaja pojedinih komponenti do 100% . Rezultati su izraženi u odnosu na apsolutne suve mase ispitivanog materijala, i predstavljeni kao srednja (aritmetička sredina) za četiri ponovljena merenja

### **5.3.2. GASNO - HROMATOGRAFSKA I MASENO - SPEKTROMETRIJSKA ANALIZA**

GC-MS analiza je izvedena na karbonizovanom i aktiviranom uzorku PTS (plane tree seed) uzorke (sa  $N^* = 2$ ). Uzorci su dostavljeni u plastičnoj kesii. Otprilike je izmereno i prebačeno u staklenoj bočici za ekstrakciju 1 g uzorka. Postupak ekstrakcije je održan u ultrazvučnom kupatilu tokom 30 min na sobnoj temperaturi uz dodatak 5 mL metanola, što je ekstrakcija rastvarača. Analiti rastvoreni u metanolu su razdvojene od mulja kroz membranski filter. Zatim 1 mL filtrata je bio uzet za analizu od strane GC-MS metode. Kvalitativne analize jedinjenja prisutnih u testiranom uzorku je izvedena sa gasnom hromatografijom TRACETM1300Thermo Fisher Scientific (Thermo Fisher Scientific Co., Valtham, Massachusetts, USA) koji je izdvojio različite analite u smeši od kolone hromatografa DB5, HP5, 30 mk 0,25 mm ID, film 0.25 $\mu$ m, Trace Gold TG-5MSGC (Thermo ScientificTMTraceGOLD, Thermo Fisher Scientific Co., Valtham, Massachusetts, USA). Mod temperature kod kolone je počela na inicijalnoj temperaturi od 40°C tokom 4 minuta, temperatura je povećana do 280°C, uz korak porasta od 10°C  $min^{-1}$ . Kada je dostignuta temperatura od 280°C temperatura je držana 42 min. Ubrizgana je zapremina od 3 $\mu$  L sa auto-semplerom HB 1310 (Termo ScientificTMAI / KAO 1310Series AutoSampler, Thermo Fisher Scientific Co., Valtham, Massachusetts, SAD). Detekcija je utvrđena sa Thermo Scientific ISK LTsingle četvorostruki maseni detektor (ISQ<sup>TM</sup>Series, Thermo Fisher Scientific Co, Uoltem, Masačusets, SAD) u 1.2-1100 u masenom rasponu. Obrada podataka je izvršena u



kompjuterskom programu Xscalibur 2.2.SP1., koja je uključivala pretragu podataka iz postojeće biblioteke.

### **5.3.3. ODREĐIVANJE SPECIFIČNE POVRŠINE, ZAPREMINA PORA I RASPODELE PORA**

Aktivirani ugljenični materijali sa CO<sub>2</sub> i njihove vrednosti specifične površine ispitivanih aktivnih ugljeva su određene Brunauer-Emmett-Teller metodom (BET). BET postupak za aktivirane uzorke tretirane sa CO<sub>2</sub>, adsorpcione / desorpcione izoterme na osnovu adsorpcije / desorpcije N<sub>2</sub> na 77 K određivani su korišćenjem Sorptomatic 1990 Termo Finnigan uređaja. Pre merenja, uzorci su degazirani 12 h na 110°C i tokom 24 h na 350°C pod vakuumom. Vrednosti raspodele veličina pora, površine mezopora i zapremina mikropora su izračunati iz dobijenih izoterma korišćenjem softvera AOP verzija 5.13 GV Instrumenta. Dollimore i Heal metoda [99] je primenjena za dobijanje mezopora distribucija veličine pora, zapremina mezopora (V<sub>meso-DH</sub>) i površina mezopora (S<sub>meso-DH</sub>). Zapremina mikropora (V<sub>mic-DR</sub>) je izračunata prema Dubinin-Radushkevich - (DR) ovoj jednačini [100], dok Dubinin metoda predstavlja modifikovanu Kaganer metodu [101] a koja je bila iskorišćena za izračunavanje specifične površine mikropora. Raspodela veličina pora, kao i prosečna veličina pora u mikroporoznom regionu i površina mikropora (Šmic-HK) [102] su dobijeni Horvath-Kovazoe metodom. Ukupna specifična površina (Stot) je procenjena kao zbir S<sub>MIC-HK</sub> i S<sub>meso-DH</sub>.

Aktivirani ugljenični materijali sa H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> i njihove vrednosti specifične površine ispitivanih aktivnih ugljeva su određene Brunauer-Emmett-Teller metodom (BET). Merenja su obavljena korišćenjem McBain vage (ručne izrade) (kvarc spirale, osetljivosti 0.2 mm mg<sup>-1</sup>) i na osnovu dobijenih izoterma adsorpcije i desorpcije N<sub>2</sub> na -196 °C specifična površina je utvrđena kao funkcija relativnog pritiska. Pre merenja, uzorak je degaziran (oslobođen gasova) na 120 °C i vakuumiran 24 h. Pritisak (merni opseg 5.6 × 10<sup>-3</sup> - 1 × 10<sup>3</sup> mbar, gde je 2% greška merenja pritiska ≤ 10<sup>-2</sup> mbar) je izmerena sa piranskim manometrom u vakuumu. U mbar opsegu, merenje pritiska je

provereno sa živinog manometra. Pored konkretnih vrednosti specifične površine, vrednosti raspodele veličina pora, površina mezopora i zapremine mikropora su izračunati iz dobijenih izoterma. Distribucija veličine pora je dobijena primenom Barrett-Joiner metod Halenda (BJH) [103] za desorpcijonu granu izoterme. Vrednosti mezopora površinskih i zapremine mikropora su procenjene korišćenjem visoke rezolucije  $\alpha_s$ - metode [103-105], a vrednost površine mikropora je izračunata oduzimanjem vrednosti površine mezopore od ukupne vrednosti specifične površine.

#### **5.3.4. ODREĐIVANJE POVRŠINSKIH GRUPA INFRACRVENOM SPEKTROSKOPIJOM SA FURIJEVOM TRANSFORMACIJOM (FTIR)**

Analiza površinskih funkcionalnih grupa i struktura sirovog uzorka i aktiviranih materijala različitih metoda je ispitivana pomoću Furijerove transformacije infra-crvene (FTIR) spektroskopije. FTIR spektri ispitivanih uzoraka su sakupljeni korišćenjem PerkinElmer Spectrum dva FTIR spektrometra (PerkinElmer, Inc., Valtham, Massachusetts, USA) (sa  $N^* = 3$ ), u prenosnom modu. Uzorci za merenje su pripremljeni korišćenjem tehnike presovane KBr tablete (1: 100) (odnos mase uzorka prema masi KBr). Spektri su snimljeni u rasponu od 4000 do 400  $\text{cm}^{-1}$  sa režimom rezolucije od 4  $\text{cm}^{-1}$ , u cilju dobijanja linija spektara.

#### **5.3.5. ODREĐIVANJE POVRŠINSKIH GRUPA FOTOELEKTRONSKOM SPEKTROSKOPIJOM (XPS)**

XPS metodom su određivane površinske grupe kod karbonizovanog uzorka i aktiviranog uzorka sa  $\text{CO}_2$ . Fotoelektronska spektroskopska (XPS) analiza (sa  $N^* = 2$ ) je izvršena da se odredi elementarni sastav ispitivanih uzoraka površina i da se identifikuju hemijske veze. XPS merenja su izvedena na prilagođenom UHV površinskom sistemu analize (SPECS Surface Nano Analysis GmbH, Voltastrasse 5, 13355 Berlin, Germani, DE) sadrži dvostruku anodu Al/Ag monohromatskog izvora,

PHOIBOS 100 spektrometar služi za analizu energije, elektronski i jonski “pištolj“. Istraživanja iz XPS spektra su snimljene monohromatskim izvorom Al K $\alpha$  linijom (energija fotona 1486.74 eV) u FAT 40 modu sa energetske korakom od 0.5 eV i vremena zadržavanja od 0.2s. Spektri visoke rezolucije su snimljeni u FAT20 režimu sa energetske korakom od 0,1 eV i vremena zadržavanja od 2s. Analiza spektra je određivana korišćenjem Shirley-ove metode za oduzimanje pozadinskog “šuma“. Najbolje uklapanje C1s i O1s pikova komponenata su dobijeni primenom Gaus-Lorencove funkcije (70:30).

### 5.3.6. XRD ANALIZA

Sirovi uzorak, aktivirani uzorci posle tretmana sa CO<sub>2</sub> i aktivirani uzorci posle HTC bili su karakterisani primenom X-zračenja, prah-difrakcije (XRPD) analizirani korišćenjem Ultima IV Rigaku (Rigaku Corporation 3-9-12, Matsubara-cho, Akishima-shi, Tokyo 196-8666, Japan) difraktometar (with N<sup>\*</sup>= 3), opremljen sa bakarnom katodom K  $\alpha$ 1,2 izvora zračenja (generatora napona od 40.0 kV i generatora struje od 40.0 mA). Ispitivani uzorci su snimani u rasponu od 5 do 80°2 $\theta$ , sa korakom skeniranja od 0.02° i pri brzini skeniranja od 2°min<sup>-1</sup>.

### 5.3.7. SEM ANALIZA

Morfologija sirovog platana kao aktivnih ugljeničnih materijala AC dobijenih različitim metodama je proučavana korišćenjem skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM) JEOL JSM-5800. (JEOL, Ltd., Akishima, Tokio, Japan). Uzorak AC je stavljen na ugljeničnu traku (koji je lepljiva na obe strane - na jednoj od lepljive strane trake sa pincetom je nanet prah homogenizovanog uzorka), a druga strana lepljive trake je zalepljena na nosač uzoraka i zatim je nosač uzoraka zajedno sa uzorkom stavljen u komoru SEMa, a zatim se sprovodilo odgovarajuće merenje. Hemijski sastav pepela ostatka, dobijen posle spaljivanja aktivnog uzorke ugljenika, određen korišćenjem

energetski disperzivnog X-zračenja spektrometrije (EDS). Ti rezultati nisu prikazani u ovom doktoratu.

### 5.3.8. PRIPREMA ELEKTRODE I ELEKTROHEMIJSKA MERENJA

Elektrodni materijali su pripremljeni mešanjem aktivnih ugljeničnih materijala dobijenih sa aktivacijom CO<sub>2</sub> (85 tež.%), ugljenično crni (aditiv) (10 mas.%) i poli (Vinilidenefluoride) (PVDF) veziva (5%) u N-metil 2-pirolidonu. Kao ugljenični aditiv Vulcan KSC 72R je korišćen, koje osigurava dobru elektronsku provodljivost, ali doprinosi neznatno u ukupnom kapacitetu. Nakon tretmana u ultrazvučnom kupatilu, suspenzija je deponovana na elektrodi od staklastog ugljenika. Tako pripremljene elektrode su osušene na 130° C pod vakuumom, i zatim su testirane u 6 mol dm<sup>-3</sup> KOH, 0,5 mol dm<sup>-3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i 0.5 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vodenim rastvorima. Ciklična Voltometrijska merenja su urađena na Gamri PCI4 /300 Potenciostat / galvanostat uređaju, u klasičnoj troelektrodnoj ćeliji sa širokom Pt (platina) folijom kao pomoćnom elektrodom, i zasićenom kalomelskom elektrodom kao referentnom elektrodom. Specifične kapacitivnosti (F g<sup>-1</sup>) su procenjene na osnovu integracije površina anodnog i katodnog dela ciklovoltamograma, prema jednačini:

$$C = (\int I \cdot V \cdot dV) / (m \cdot v \cdot \Delta V) \quad (6)$$

gde je I merena struja, V je potencijal, m je masa elektroaktivnog materijala na provodnoj elektrodi v je brzina polarizacije i ΔV je interval napona.

### 5.3.9 ADSORPCIJA METILEN PLAVOG

Krenuli smo od aktivnog uglja (6-AC@MM-0.5-USM-0.5-60 tabela 6.3.2) koji je dobijen hidrotermalnom karbonizacijom ploda platana a kao aktivirajuće sredstvo je korišćena koncentrovana fosforna kiselina 85%(wt.%) za pH=1. Uzorak je ostao u prvobitnom stanju, odnosno nije tertian a početna pH vrednost je 1. Izmerili smo 0.5g

uzorka netretiranog i stavili u polietilensku bocu. Uzorak je pripremljen za sorpciju bojom MP.

Isptivanje adsorpcije MP je vršeno uravnotežavanjem po 50 mg uzoraka sintetisanog aktivnog uglja (netretiranog) sa po 50 cm<sup>3</sup> rastvora MP različitih početnih koncentracija ( $C_0 = 50 - 1000 \text{ mg dm}^{-3}$  bez podešavanja pH koje je iznosilo oko 5). Adsorpciona ravnoteža MP na pripremljenom materijalu je postignuta posle 24 h mešanja na mešilici pri temperaturi od 25 °C. Uravnotežena suspenzija je razdvojena na centrifuge pri broju obrtaja  $n=4000 \text{ min}^{-1}$  u trajanju 30 min. Ravnotežne koncentracije  $C_e$  su merene na UV-VIS spektrofotometru Thermo Fisher Scientific Evolution 60S pri talasnoj dužini 665 nm.

## 6. REZULTATI I DISKUSIJA

U ovom poglavlju biće prikazana diskusija rezultata vezanih za sirovinu i materijale dobijene karbonizacijom u horizontalnoj cevnoj peći kao i rezultati dobijenih aktivacijom sa CO<sub>2</sub> na različitim vremenima i temperaturama. Isto tako u ovom poglavlju biće prikazani rezultati i diskusija vezani za nisku temperatursku hidrotrotermalnu karbonizaciju platana uz upotrebu fosforne kiseline kao katalizatora za aktivaciju ugljeničnih materijala.

### 6.1. PROKSIMATIVNE, ULTIMATIVNE ANALIZE I ODREĐIVANJE TOPLOTNE MOĆI

Tabela 6.1. Rezultati ultimativne proksimativne analize zajedno sa rezultatima prinosa aktiviranog ugljeničnog materijala

Sirovina	
Ultimativna i proksimativna analiza <sup>a</sup>	
Vlaga(%)	9.430 ± 0.129 <sup>b</sup>
Pepeo (%)	3.610 ± 0.458
Sadržaj ekstrakta u toploj vodi (%)	9.680 ± 0.750
Sadržaj ekstrakta u smeši toluena/etanola (%)	7.120 ± 0.305
Azot (%)	1.685 ± 0.005
Ugljenik (%)	47.760 ± 0.101
Vodonik (%)	6.616 ± 0.208

<b>Sirovina –lignocelulozni sastav<sup>a</sup></b>	
Celuloza(%)	33.790 ± 0.629
Hemiceluloza(razlikado 100 %) (%)	19.910
Lignin (%)	25.890 ± 1.837
HHV (kJ kg <sup>-1</sup> )	19817
LHV (kJ kg <sup>-1</sup> )	18456
<b>Aktivacija na 850 °C (2 h)</b>	
Azot(%)	1.649 ± 0.192
Ugljenik (%)	64.341 ± 3.694
Vodonik (%)	1.589 ± 0.418
HHV (kJ kg <sup>-1</sup> )	20966
LHV (kJ kg <sup>-1</sup> )	20680
<b>AC prinos (wt. %)</b>	
650 °C (0.3 h)	32.00 ± 1.05
750 °C (0.3 h)	33.23 ± 1.19
850 °C (0.3 h)	26.81 ± 1.25
650 °C (1 h)	32.12 ± 1.01
750 °C (1 h)	33.97 ± 1.33
850 °C (1 h)	21.61 ± 1.17
650 °C (2 h)	30.30 ± 1.04

750 °C (2 h)	24.50 ± 1.09
850 °C (2 h)	15.32 ± 1.32

---

<sup>a</sup> rezultati su izraženi preko apsolutne težine suvog materijala.

<sup>b</sup> SD – standardna devijacija.

U tabeli 6.1. prikazani su rezultati ultimativne i prokismativne analize sirovog uzorka zajedno sa rezultatima prinosa aktiviranog ugljeničnog materijala dobijenog aktivacijom sa CO<sub>2</sub>.

Iz tabele 6.1 može se primetiti da sirovina ima prihvatljive visoko i nisko toplotne vrednosti HHV i LHV u poređenju sa materijalom od drveta njegovim produktima [106,107], ali ima nešto povišene toplotne vrednosti u poređenju sa poljoprivrednim otpadom [108].

Prekursor sadrži visok sadržaj ugljenika i vodonika (tabela 6.1.). S druge strane sadržaj azota u prekursoru je nizak u poređenju sa sadržajem ugljenika i vodonika.

Sadržaj vlage u prekursoru je nešto veći od preporučene vrednosti koja iznosi 3% težinske vrednosti (wt%) tabela (6.1), što znači da prekursor pri ovim uslovima nije pogodan za duže skladištenje.

S druge strane sadržaj pepela nije toliko veliki u poređenju sa palmom *Phoenix dactylifera L (urmom)* [109] i *palm leaflets (palmini listići)* [110] kao i sećernom trskom [111].

Iz tabele 6.1. se vidi da smanjenje sadržaja vodonika nakon procesa aktivacije direktno indicira na smanjeni udeo vlage. Nakon proces aktivacije, termalni postupak na višim temperatura ce rezultovati u dehidraciji i devolatizaciji ( isparavanje lakih ugljovodonika ) prekursora do gasovitih produkata, prvenstveno dajući ugljen-monoksid (CO) i na taj način prouzorkovati dobijanje uzorka obogaćenog ugljenikom (C(%)=64.341, tabela 6.1.) (sadržaj kiseonika za prekursor je bio izračunat : O(%) = 100 % – pepeo (%) – C (%) – N (%) – H (%) = 40.329 %).



Proces karbonizacije prozurokuje porast frakcije ugljenika, dok prouzrokuje opadanje vodonika zbog isparavanja frakcije molekula niskih molekulskih težina koje sadrže vodonik.

Sa produženjem vremena aktivacije od 0.3h do 2h na najvišoj temperaturi aktivacije dolazi do opadanja sadržaja kiseonika (tabela 6.1) zbog inteziviranja C-CO<sub>2</sub> reakcije.

Iz tabele 6.1. se može primetiti porast toplotnih vrednosti aktiviranog materijala u poređenju sa istim veličinama vezanim za prekursor.

Poredeći sa literaturnim podacima, HHV i LHV vrednosti dobijene za aktivirani materijal na 850°C (tabela 6.1.) su vrlo bliske vrednostima dobijenim za lešnikovu ljusku (HHV = 20714 kJ kg<sup>-1</sup>) i čempresovu piljevinu (LHV = 18727 kJ kg<sup>-1</sup>), koje su bogate ugljenikom, ali ove vrednosti su manje od vrednosti dobijene za bitumenski ugalj (HHV = 27061 kJ kg<sup>-1</sup> i LHV = 24856 kJ kg<sup>-1</sup>) [111].

Sadržaj celuloze koja čini osnovu gradivnu jedinicu ćelijskog zida biljaka u prekursoru iznosi 33.790% (tabela 6.1.) što je nešto niža vrednost imajući u vidu da je određena iz ploda (semena) platana. [112].

Međutim nasuprot ovome, ukupan sadržaj lignina iznosi 25,890% (tabela 6.1.) što je nešto veća vrednost od one prisutne za Klason lignin, koja iznosi približno 21% za slučaj orijentalni platan. Vrednosti sadržaja ekstrakta (nerastvorni ostatak) rastvorenih u toploj vodi i smeši toluen-etanol (tabela 6.1.) su nešto veći imajući u vidu da materijal potiče iz fiziološki aktivnih delova biljke.

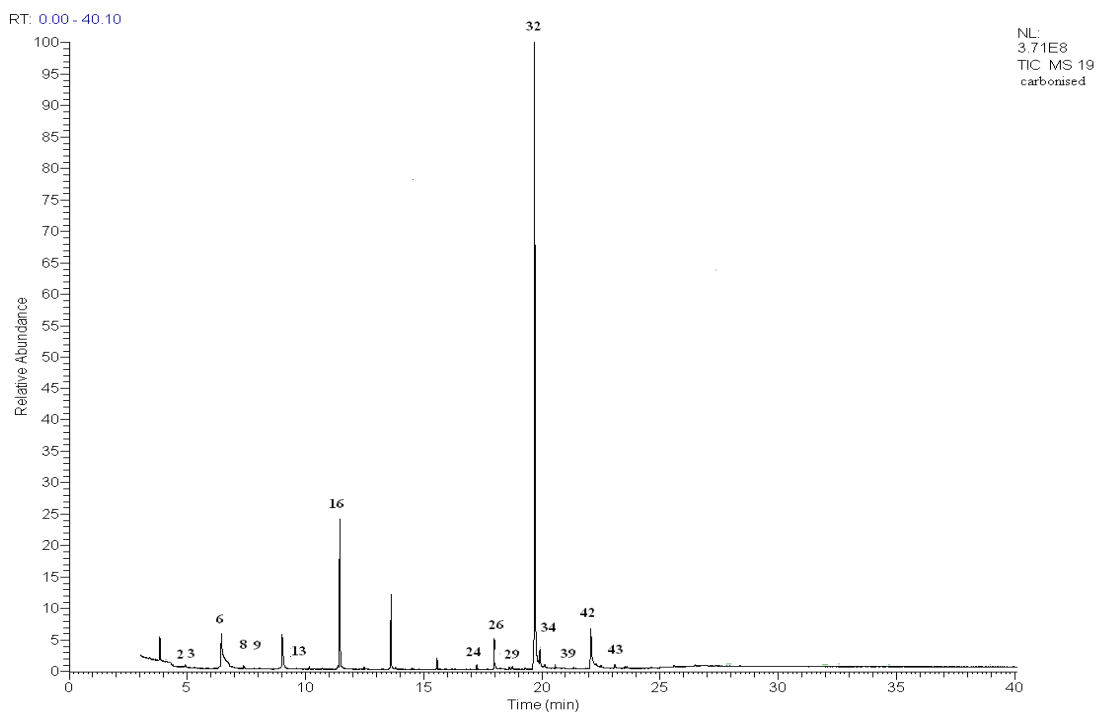
Iz tabele 6.1 se može videti da ključni parametar među svim operacionim parametrima procesa aktivacije jeste temperatura aktivacije. Efekat temperature aktivacije i vremena aktivacije na prinos AC (activated carbon) ugljeničnog materijala je jasno prikazan u tabeli 6.1. Naime, posmatrajući vremena aktivacije na višim temperaturama aktivacije, prinos ugljeničnog materijala se smanjuje zato što se mnogo više ispraljivih jedinjenja tada oslobadja. Međutim, za 0.3 i 1h na temperaturi aktivacije od 750°C može se uočiti izvestan rast koji malo odstupa od aktulenog trenda vrednosti koji je indetifikovan po rezultatima prikazanim u tabeli 6.1. Ipak velikih razlika u prinosu ugljeničnog materijala nema. Ovo bi se moglo pripisati relativno maloj promeni u porastu

temperature aktivacije. Imajući u vidu razlike vremenima aktivacije, najveća razlika je primećena za ugljenični materijal posle 2h aktivacije u poređenju sa ostala dva slučaja ( tabela 6.1 ).

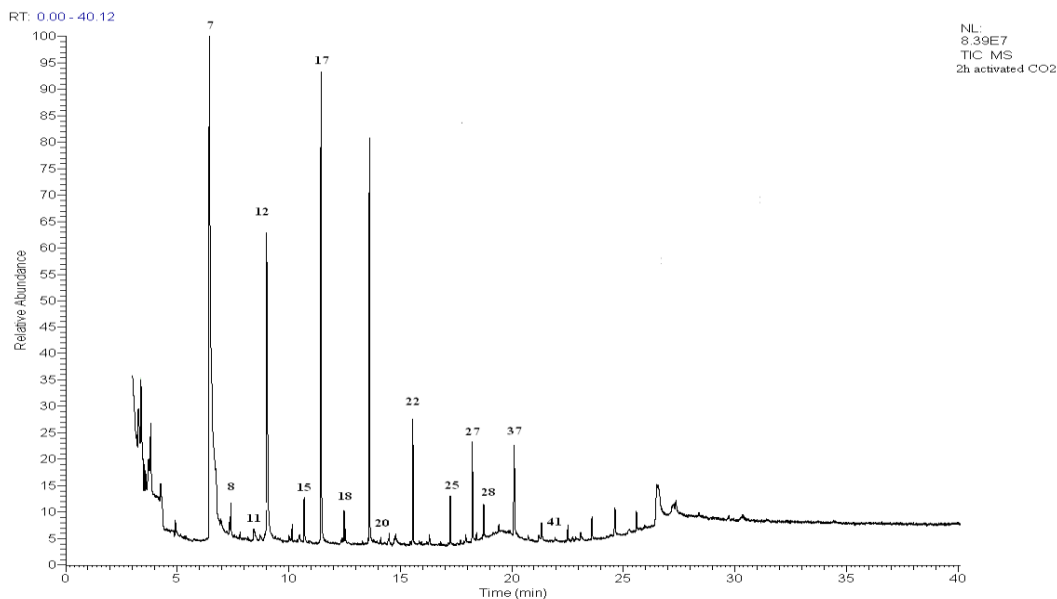
Sa porastom temperature aktivacije prinos ugljeničnog materijala opada od 30,30 wt% do 15,32wt% tabela (6.1.).

## 6.2. GASNO-HROMATOGRAFSKI I MASENO-SPEKTROMETRIJSKA ANALIZA

Na slici 6.2. prikazani su GC-MS spektri karbonizovanog (a) i uzorka aktiviranog sa CO<sub>2</sub> na 850°C tokom 2h (b).



a)



b)

Slika 6.2. GC-MS spektri karbonizovanog (a) i uzorka aktiviranog na 850°C, 2h (b).

U slučaju karbonizovanog uzorka, postoji veliko prisustvo aromatičnog jedinjenja sa većim brojem aromatičnih prstenova (kao što je benz(j)acentrilen-1-ol, 1,2-dihidro-3-metil-) zatim izomerni amini butana, laktoni i itd (tabela 4.5.)

Tabela 6.2. Pregled identifikovanih jedinjenja primenom GC-MS analize u slučaju karbonizovanog i aktiviranog uzorka.

Pik No.	Retenci -ono vreme (min)	Jedinjenje	2h's aktivirani	Karbonizovano	m/z
1	4.21	Benzene, 1-methyl-2,3-dinitro-			165,135,63,52,89
2	4.91	9.10-Anthracenedione, 1-amino		+	223,167,195,139
3	5.28	2,4,6-Trimethoxyacetophenone		+	195,210,180

4	6.08	Methane, isocyanato-			57,28,56,27,55
5	6.43	Prednisolone acetate	+		121,122,43,147
6	6.48	Benz[j]aceanthrylen-1-ol, 1,2-dihydro- 3-methyl-		+	266,284,267,265,252
7	7.34	Gibberellic acid	+		121,136,137,152,155
8	7.40	Ergoline	+	+	253,254,223,237
9	7.81	N-acetylcolchinol methyl ether	+	+	371,312,297,281,254
10	8.04	Tridecane		+	57,43,71,41,85,29,56
11	8.43	7H-Dibenzo(a,g)carbazole, 12,13- dihydro	+		266,267,268,269,270
12	9.00	Ergoline-8-carboxamide, 9,10- didehydro-6-methyl	+		267,221,207,180,154,127
13	9.60	Nonane		+	43,57,41,85,71,29,56
14	10.10	Benzeneacetaldehyde			91,92,120,65
15	10.68	Aldosteron	+		329,311,283,255,131
16	11.36	1-Butanamine		+	30,73,28,27,41,39
17	11.44	Dioxolane	+		43,60,71,73
18	12.47	Hydrocortisone acetate	+		43,41,123,124,163,227
19	13.52	1,3-Dioxolane			73,44,29,45,15,43
20	14.11	2-methoxy-1,3-dioxolane	+		45,73,103
21	14.77	Benzocaine	+		65,92,120,137,165
22	15.54	Prednisone	+		121,147,223,255,299,358
23	16.17	Tridecanoic acid, methyl ester	+		55,74,87,143
24	17.20	Colchicine		+	312,399,297,43,281
25	17.22	Bechlomethasone	+	+	121,147,223

26	17.96	Oleyl Alcohol		+	55,82,96,81,67
27	18.21	Hexadecanoic acid	+	+	55,74,87,143
28	18.40	Benzene, 1,3-bis(1-methylethyl)	+		147,119,91
29	18.59	Dibutyl phthalate		+	149,150,41,76,104
30	18.73	Propane, 2-methoxy-2-methyl-		+	73,57,41,29,43
31	19.27	Oxirane, [[(2-ethylhexyl)oxy]methyl]-		+	57,41,55,43,56
32	19.60	9-Tetradecen-1-ol, (E)-		+	55,41,67,82,81
33	19.65	1,6-Octadien-3-ol, 3,7-dimethyl-			71,93,55,43
34	19.66	Undecanoic acid, hydroxy-, lactone		+	41,55,29,27,39,42
35	19.77	9-Hexadecen-1-ol, (Z)-			82,55,41,96,67
36	19.82	9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester			55,69,74,83,97
37	20.08	Octadecanoic acid, methyl ester	+		74,87,43
38	20.55	Pentadecylamine		+	30,45,43,44,41
39	21.36	1,3-Dioxolane, 2-heptyl-		+	73,45,41,27,29,74
40	21.78	Heptadecanoic acid, methyl ester			74,87,43,41,75,55
41	21.95	Retinoic acid, methyl ester	+		314,105,91,41
42	22.07	Oxacyclododecan-2-one		+	41,55,98,69,29,84
43	23.08	n-Tridecan-1-ol		+	55,41,43,69,83,56
44	23.09	Pentadecane			57,43,71,85,41
45	23.53	Bis(2-ethylhexyl) phthalate		+	149,167,57,279,71

Ovi rezultati su u saglasnosti sa rezultatima dobijenih primenom raman analize gde postoji rast u broju aromatičnih prstenova. S druge strane, za aktivirani uzorak, najistaknutiji pikovi u GC-MS spektru su oni koji pripadaju pojavi gibberelinske kiseline,

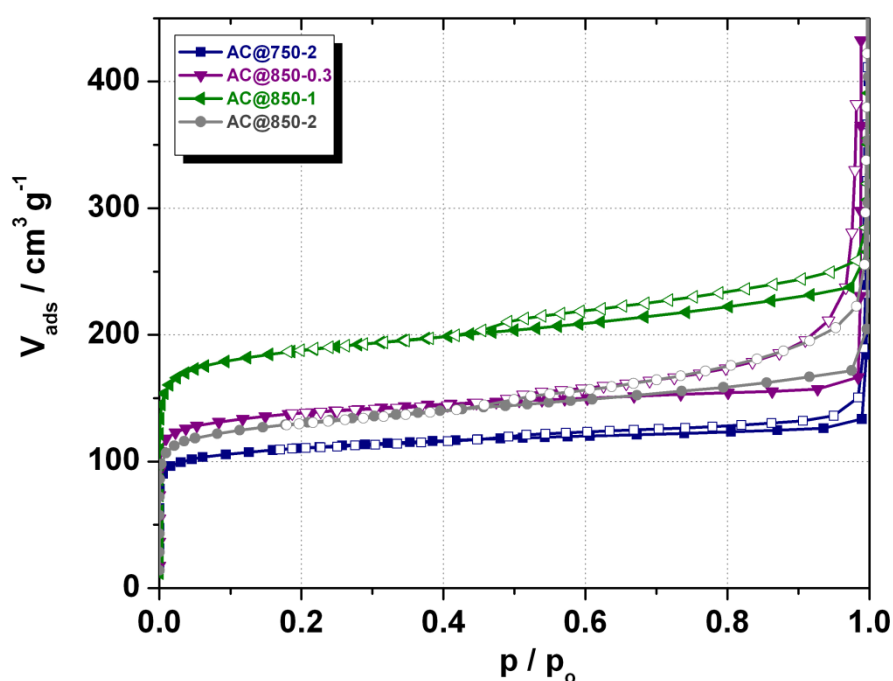
ergolin-8-karboksiamid, 9,10- didehidro-6-metil i dioksolanu ( heterocikličnom acetalu).

Hemijska jedinjenja koja sadrže kiseoničnu grupu ili hemijske vrste sa kisoenikom su takođe dominantne. Grupe koje sadrže kiseonik postaju u velikoj meri zastupljene i u značajnoj meri mogu doprineti intezitetima pikovima ramanskih spektara. Ova činjenica može objasniti porast inteziteta G i D traka posle proces karbonizacije, navedeni rezultati su u potpunoj saglasnosti sa rezultatima GC-MS analize. Ovo se naročito odnosi na identifikovane amide koji podstiču amid - gas interakciju što omogućavaju "otvaranje" sistema za kvalitetnu aktivaciju. S toga prisustvo amidnih grupa može biti od izuzetnog značaja za ostvarivanje poboljšanog procesa aktivacije.

Posebnu pažnju treba obratiti na interakciju gasa sa C=O grupama prisutnih u estrima. S toga pomeraj u C=O istežućim frekvencijama može ukazati na interakciju molekula gasa (CO<sub>2</sub>) i polarnih C=O grupa. Jačina ove interakcije zavisi od vezivne geometrije C=O...CO<sub>2</sub> kompleksa, i ovakve strukture se mogu pretežno razlikovati u orijentaciji molekula gasa u odnosu na različite R-grupe molekula koji sadrži C=O. Stoga kod acetatnih grupa se može očekivati da dodatak estarskih kiseonikom bogatih grupa čini C=O elektronski mnogo bogatijim pa će stoga favorizovati vezivanje CO<sub>2</sub> gasa. Aromati čine posebnu klasu jedinjenja, s obzirom da na višim temperaturama aktivacije dehidrogenaciono/aromatizacione reakcije mogu dovesti do pojave većih polinuklearnih aromatičnih ugljovodonika, pri čemu se njihov prinos može dodatno povećati tokom proces karbonizacije. Niži sadržaj aromatičnih jedinjenja u aktiviranom uzorku se može pripisati smanjenom sadržaju lignina gde na višim temperaturama aktivacije dolazi do odvajanja alkil grupa iz aromatičnih jedinjenja. Najverovatnije se može očekivati da aromatična jedinjenja se kondenzuju u policiklične aromatične ugljovodonike na višim temperaturama aktivacije.

### 6.3 IZOTERME, SPECIFIČNA POVRŠINA, VELIČINA, ZAPREMINA I RASPODELA PORA

Aktivirani ugljeni materijali sa CO<sub>2</sub> i njihove N<sub>2</sub> adsorpciono/desorpcione izoterme čiji je eksperimentalni postupak za njihovo dobijanje opisan u delu 4.3.2. Prikazane su na slici 6.3.1. za sve aktivirane uzorke dobijene postupkom karbonizacije pa tretmanom aktivacije sa CO<sub>2</sub>.



Slika 6.3.1. N<sub>2</sub> adsorpciono/desorpcione izoterme aktiviranih uzoraka. “Puni simboli” označavaju adsorpciju dok “prazni simboli” označavaju desorpciju

Kao što se može videti sa slike 6.3.1. adsorpcioni desorpcioni proces varira sa vremenom aktivacije nezavisno od primenjene temperature aktivacije. Početna brz adsorpcija može se prepisati sorbovanom površini, koja odgovorna za interakciju gasa sa datom površinom. Saglasno IUPAC klasifikaciji [113]. Sve izoterme pripadaju kombinaciji tipa I (u niskoj oblasti pritiska) i tipa II (u višoj oblasti pritiska) izotermi.

Može se primetiti da kod svih uzoraka pri nižim pritiscima adsorpcione i desorpcione krive se gotovo poklapaju što je preliminarna indikacija o postojanju materijala sa mikroporama. S druge strane pri viši pritiscima ( $p/p^0 > 0.50$ ) dolazi do razdvajanja adsorpcionih od desorpcionih krivi, gde ovaj fenomen zapažen naročito kod uzoraka koji su aktivirani na vremenima 0.3h i 1h a na temperaturi od 850°C (slika 6.3.1.).

Ukoliko pretpostavimo da postoji samo fizička adsorpcija, možemo očekivati pojavu potpuno identičnih izoterma za adsorpciju i desorpciju, kada je pritisak nizak. Međutim, ukoliko postoje male frakcije čestica (gasa) koji "trpe" hemijsku adsorpciju ili gde je gas "zatočen" u "kavezima" u materijalima ugljeničnog tipa, u tom slučaju moguće je da desorpcione krive da budu niže od onih adsorpcionih. Ukoliko postoje pore različitih dimenzija u poroznom materijalu, adsorpcione i desorpcione izoterme ne prate isti trend (slika 6.3.1.). Na osnovu ovih činjenica možemo zaključiti da dobijeni materijal se verovatno karakteriše mikro i mezoporoznom strukturom.

Potvrda gore navedenih rezultata može se videti u tabeli 6.3.1. Tabela 6.3.1. prikazuje rezultate teksturalnih parametara koji su dobijeni iz izoterma kao i na osnovu raspodela prisutnih pora u ispitivanim uzorcima. Iz tabele 6.3.1. može se videti uticaj temperature i vremena aktivacije. Takođe iz iste tabele vidi se dobro razvijena mikro i mezoporoznost. "Razvoj" mikro- ( $0.169\text{cm}^3\text{g}^{-1} \rightarrow 0.211\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ ) i mezo- ( $0.047\text{cm}^3\text{g}^{-1} \rightarrow 0.058\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ ) poroznosti se može primetiti sa porastom temperature aktivacije od 750 do 850° što je posledica brže C-CO<sub>2</sub> reakcije na višim temperaturama. Na 850°C kada vreme aktivacije poraste od 0.3h do 1h razvoj mikro i mezoporoznosti se nastavlja gde mezoporoznost "raste na račun" mikroporoznosti. Kada vreme aktivacije poraste od 1h do 2h na 850°C, može se primetiti odgovarajuće odstupanje u uočenom trendu u poroznosti sistemu. Naime, zapremina mikropora za uzorak 850°C na 2h postaje manja ali ne značajno manja od uzorka na 850°C na 1h. Takođe iz tabele 6.3.1. može se videti da frakcija mezopora u ukupnoj površini ( $S_{\text{mes-DH}}/S_{\text{mezo-DH}}+S_{\text{mic-HK}}$ ) raste sa porastom temperature aktivacije i vremenom aktivacije.

Iz tabele 6.3.1. se može videti da specifična površina raste sledećim redom : 750°C na 2h < 850°C na 0.3h < 850°C na 1h. Proces aktivacije na 850°C na 1h daje najviše razvijenu specifičnu površinu koja iznosi  $965\text{m}^2\text{g}^{-1}$  sa relativno velikim udelom površine koja pripada mikroporama ( tabela 6.3.1.). Ipak posmatrajući istu temperaturu



(850°C) ali prilikom porasta vremena aktivacije od 1h do 2h specifična površina opada na vrednost na 704,3m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. Generalno sumirajući rezultate iz tabele 6.3.1. može se zaključiti da dobijeni aktivni materijal da se karakteriše visokom specifičnom površinom i dobro razvijenom poroznom strukturom, naročito sa prisustvom veće zapreminske frakcije mikropora.

Tabela 6.3.1. Teksturna svojstva aktiviranih ugljeva: ukupna površina ( $S_{tot}$ ), površina mezopora ( $S_{meso}$ ), površina mikropora ( $S_{mic}$ ) i zapremina mikropora ( $V_{mic}$ ).

Uzorci	AC@750-2	AC@850-0.3	AC@850-1	AC@850-2
$V_{meso-DH}$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	0.047	0.058	0.1	0.097
$S_{meso-DH}$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	47.7	62.6	93	94.3
$V_{mic-HK}$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	0.169	0.211	0.266	0.198
$S_{mic-HK}$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	526	684	872	610
$V_{mic-DR}$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	0.169	0.203	0.259	0.191
$D_{mic}$ , (nm)	0.563	0.538	0.532	0.559
$S_{tot} = S_{meso-DH} + S_{mic-HK}$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	573.7	746.6	965	704.3

U saglasnosti sa referencom [114] mehanizam aktivacije se može opisati sa dva konkurentna procesa : 1, otvaranje pora (proces aktivacije) i 2, površinsko sagorevanje.

U nižem stadijumu sagorevanja (850°C na 0.3 i 850°C na 1h) uočeni razvoj pora prouzorkovan je otvaranjem prethodno zatvorenih pora i širenjem već postojećih. Naime, mikro i mezopore se formiraju tokom procesa aktivacije odstranjivanjem sloja po sloj u zidovima pora i taj trend se nastavlja sa porastom temperatura aktivacije i vremena aktivacije, idući od 0.3h ka 1h. Porast temperature aktivacije do 2h na konstantnoj temperaturi od 850°C čini reakciju sagorevanja dominantnijom, što ima za rezultat brže uklanjanje slojeva u ugljeničnom materijalu. Kao posledica toga mikro pore postaju šire i transromišu se u mezopore. Zbog toga, značajno smanjenje u sadržaju mikropora za uzorak na 850°C na 2h se može identifikovati s obzirom da više ne postoji

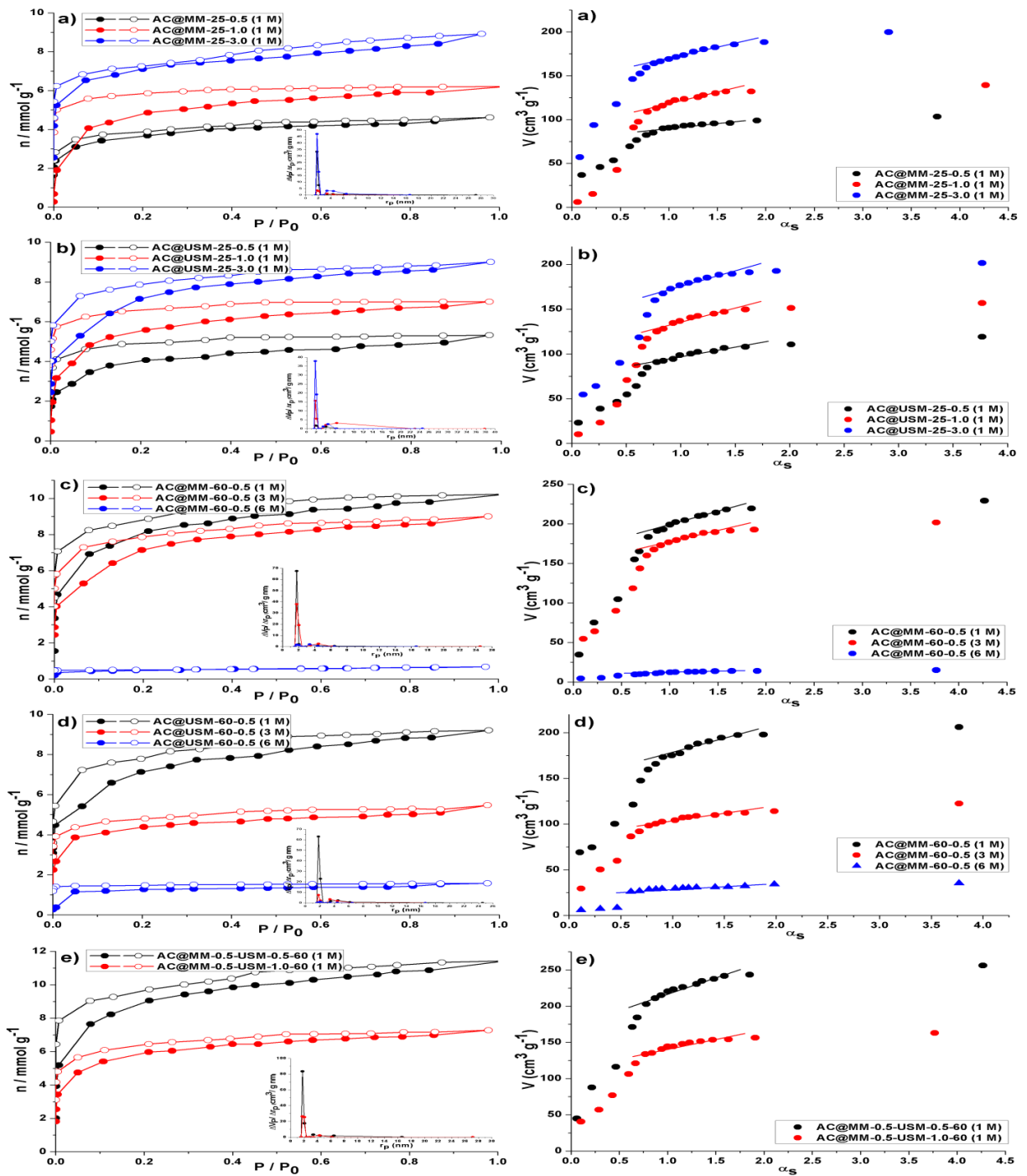
dostupan materijal za dalju aktivaciju i formiranje novih mikropora. S obzirom na ovu činjenicu, prinos konačnog produkta ( 850°C na 2h ) je niži u poređenju sa onim koji je dobijen korišćenjem vremena aktivacije od 0.3h i 1h. Zapremina mezopora za uzorak na 850°C na 2h nije promenjena u poređenju sa uzorkom 850°C na 1h. (tabela 6.3.1.). Opadanje količine mezopora se može pripisati intezivnom procesu sagorevanja koji se “kompenzuje“ procesom stvaranja novih mezopora iz mikropora.

Aktivirani ugljenični materijali sa H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> i njihove vrednosti specifičnih površina S<sub>BET</sub> ispitivanih aktivnih ugljeva (tabela 6.3.2.) bila su izračunate primenom adsorpcionih/desorpcionih izoterma sa azotom (tj. količine adsorbovanog azota N<sub>2</sub> u funkciji reaktivnog pritiska na -196°C). Sorpcione izoterme prikazane su na slici 6.3.2. (levo).

Tabela 6.3.2. Teksturalne osobine ispitivanih aktiviranih ugljeničnih materijala: BET površine ( S<sub>BET</sub>), površina mezopora(S<sub>meso</sub>), površina mikropora ( S<sub>mic</sub>) i zapremina mikropora (V<sub>mic</sub>) koji su aktivirani u 1,3,6M molarnom rastvoru fosforne kiseline H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> tokom 20h.

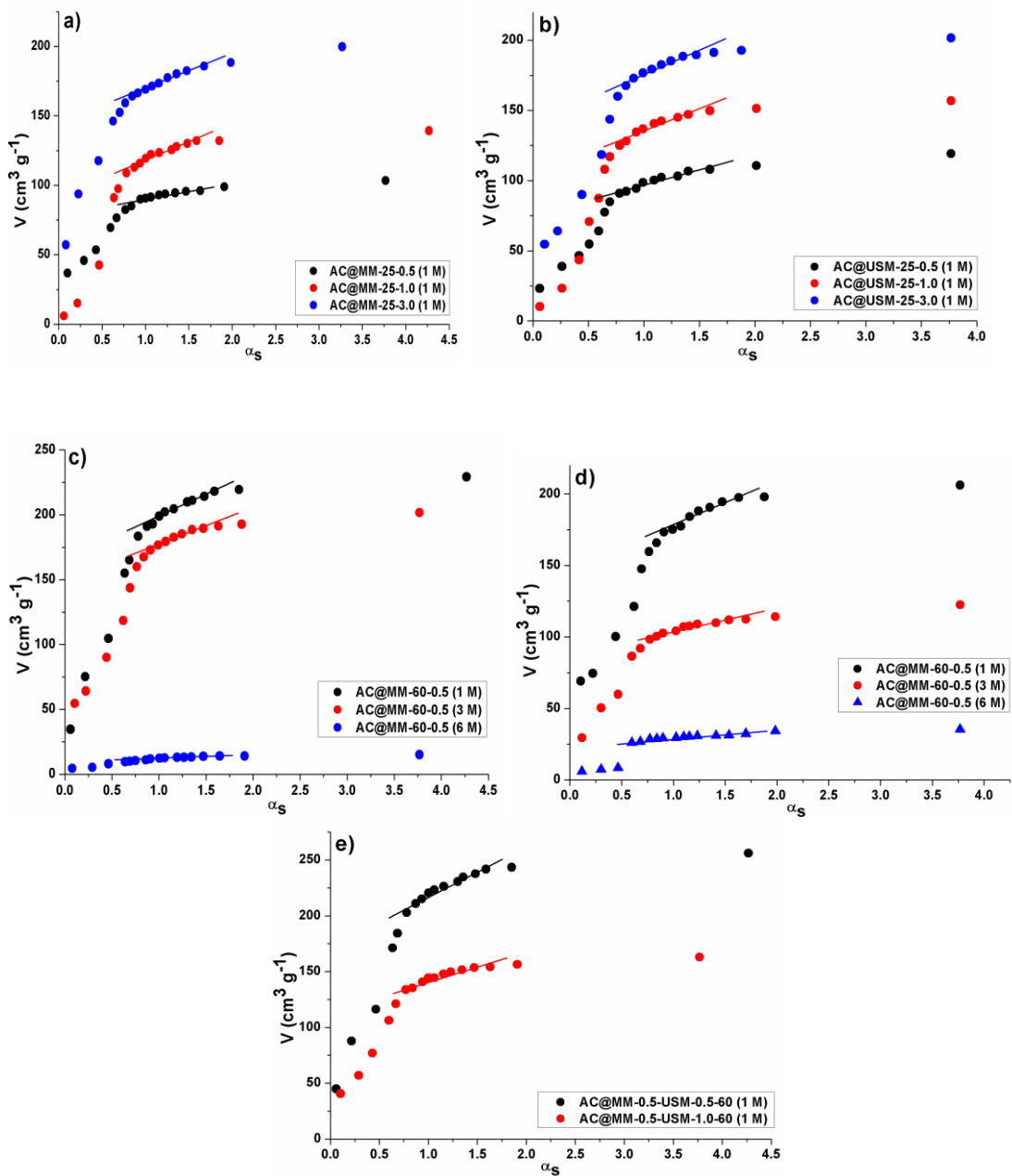
<i>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></i>	1 M				3 M				6 M			
	<i>S<sub>BET</sub></i> [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	<i>S<sub>meso</sub></i> [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	<i>S<sub>mic</sub></i> [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	<i>V<sub>mic</sub></i> [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	<i>S<sub>BET</sub></i> [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	<i>S<sub>meso</sub></i> [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	<i>S<sub>mic</sub></i> [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	<i>V<sub>mic</sub></i> [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	<i>S<sub>BET</sub></i> [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	<i>S<sub>meso</sub></i> [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	<i>S<sub>mic</sub></i> [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	<i>V<sub>mic</sub></i> [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]
<i>Uzorci</i>												
<b>AC@MM-25-0.5</b>	277	21	253	0.127	207	20	187	0.089	/	/	/	/
<b>AC@MM-25-1</b>	359	61	298	0.148	315	53	262	0.126	/	/	/	/
<b>AC@MM-25-3</b>	537	68	469	0.229	445	55	390	0.188	24	4	20	0.010
<b>AC@MM-60-0.5</b>	603	92	511	0.252	547	76	471	0.227	35	6	29	0.016
<b>5-AC@USM-25-0.5</b>	319	45	274	0.125	205	21	184	0.090	/	/	/	/
<b>AC@USM-25-1</b>	446	94	352	0.154	293	59	234	0.109	/	/	/	/
<b>AC@USM-25-3</b>	532	117	415	0.210	452	120	332	0.215	37	5	32	0.015

<b>AC@USM-60-0.5</b>	543	87	456	0.224	330	35	295	0.141	46	9	37	0.018
<b>6-AC@MM-0.5-USM-0.5-60</b>	666	103	563	0.278	660	61	599	0.268	95	12	83	0.039
<b>AC@MM-0.5-USM-1-60</b>	448	53	395	0.189	343	47	306/	0.122	28	7	21	0.011



Slika 6.3.2. Levo: N<sub>2</sub> adsorpcione izoterme, adsorbovana količina N<sub>2</sub> u funkciji relativnog pritiska  $p/p_0$  aktiviranih ugljenika (popunjeni simboli- proces adsorpcije, otvoreni simboli- proces desorpcije); Desno: raspodela veličina pora ispitivanih aktivnih ugljeničnih materijala

U saglasnosti UPAC klasifikacijom [113] ,sve izoterme pripadaju kombinaciji pripadaju tipa I i tipa IV sa prisustvom histerezisne petlje, što predstavlja indicaciju materijala sa prisustvom mikro i mezopora. Dokazano je da sepcifična površina linalno raste sa porstom vremena kod MM i USM aktiviranih ugljenika tokom 0.5, 1h i 3h na sobnoj temperaturi (25°C), a koji su naknadno aktivirani u 1M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> na 260°C (Slika 6.3.2. a-levo i b-levo, Tabela 6.3.2.). Slični rezultati su bili dobijeni primenom MM i USM na sobnoj temperaturi a zatim aktivirani u 3M rastvoru H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> na 260°C (tabela 6.3.2.). Ipak, vrednosti specifične površine su nešto niže od vrednosti koje su dobijene za aktivirane uzorke sa 1M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> na 260°C. Sa daljim porastom molarnosti rastvora H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> do 6M vrednosti specifičnih površina opadaju ili čak nestaju (tabela 6.3.2.) Rezultati takođe pokazuju da dolazi do daljeg porasta u specifičnim površinama sa porastom temperature do 60°C tokom 0.5h primenom USM a naknadno aktiviranih u 1M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (slika 6.3.2. c levo i d levo) Maksimalno dobijene površine su dobijene od 603 i 543m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> , redom (tabela 6.3.2). Sa porastom mlarnosti rastvora H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> do 3 i 6M vrednosti specifičnih površina se smanjuju (tabela 6.3.2.) Kombinovanim mešanjem prvo MM tokom 0.5h a zatim 0.5h sa USM dovodi do daljeg porasta sepcifične površine nakon aktivacije u 1,3 i 6M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> rastvorima (slika 6.3.2. e levo; tabela 6.3.2.). Sa daljim porastom vremena USM i molarnosti rastvora H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> vrednosti specifičnih površina opadaju (tabela 6.3.2.). Ove promene ukazuju da temperature i vreme mešanja kao i molarnost rastvora igraju značajnu ulogu u razvoju porazne strukture datih materijala. Raspodela veličina pora aktiviranih ugljeva je data na (slici 6.3.2. desno) raspodela je kontinualna i pokazuje da prečnik pora kod svih uzoraka je oko 2nm.



Slika 6.3.3.  $\alpha_s$ -krive u slučaju  $N_2$  adsorpcijskih izoterma ispitivanih aktiviranih ugljeva

Pored toga na bazi standardnih adsorpcijskih izoterma dobijene su  $\alpha_s$  krive i one su prikazane na slici 6.3.3. ( $\alpha_s = W/W_{0.4}$ , gde je  $W$  aktualna količina adsorbovanog  $N_2$  a  $W_{0.4}$  je količina adsorbovanog azota na porama veličina veličine 3.5nm i pri  $P/P^0=0.4$ ) [100]. Ove krive su iskorišćene za određivanje specifične površine različitih površinskih

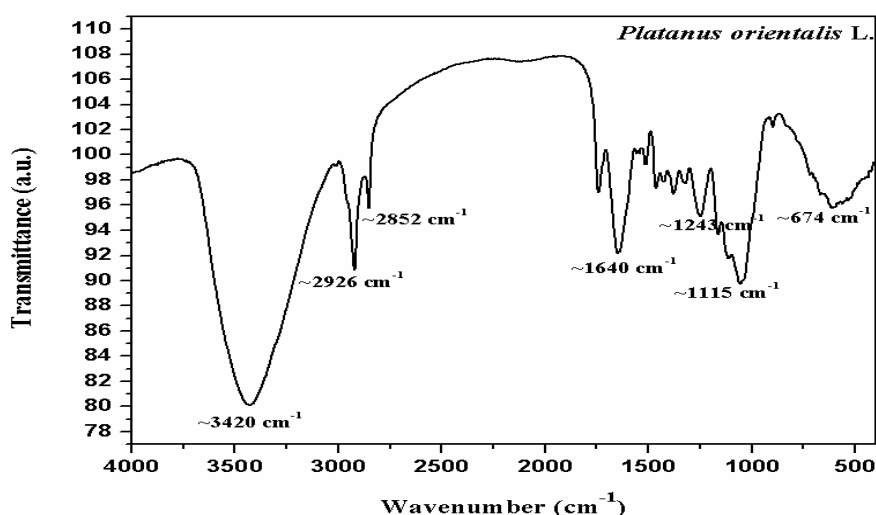
oblasti odgovornih za proces adsorpcije. Nagib pravih linija (slika 6.3.3.) u središnjim delovima datih krivih daju vrednosti delova površina zaposednutih mezoporama, uključujući i doprinos spoljašnjih površina ( $S_{meso}$ ), dok zapremina mikropora ( $V_{mic}$ ) se može dobiti iz odsečka pravih linija sa Y osom. Oduzimanjem  $S_{meso}$  iz  $S_{BET}$  predstavlja vrednost površine mikropora ( $S_{mic}$ ). Kao što se može videti iz tabele 6.3. dominira prisustvo mikroporozne strukture, pri čemu vrednosti  $S_{meso}$ ,  $S_{mic}$  i  $V_{mic}$  pokazuju isti trend kao i odgovarajuće vrednosti  $S_{BET}$ .

Na osnovu dobijenih rezultata može se pretpostaviti da aktivacija površine ispitivanih uzoraka, a posle hemijskog tretmana u 1,3 i 6M rastvorima i kombinacijom MM i USM pri brzom zagrevanju do 260°C tokom 20h može se izvesti sledeći reakcioni mehanizam: a) tokom zagrevanja kiselina deluje na PTS kao lignoceluloznog materijala i dovodi do serija reakcija [115], što je praćeno i sekundarnim reakcijama kao što su degradacija i kondenzacija; b) Tokom niskog HTC procesa postoji intenzivno oslobađanje CO/CO<sub>2</sub> i metana, što dovodi do smanjenja u zapremini čestica [115]. Tokom HTC postupka, brzina u gubitku mase uzorka se smanjuje, struktura uzorka počinje da se razgrađuje što ujedno dovodi do razvoja poroznosti. Literaturni podaci [145] pokazuju da mikropore počinju da se javljaju tek nešto iznad 200°C, a zatim dramatično rastu i dostižu maksimum na oko 300°C što je u potpunoj saglasnosti sa rezultatima u ovoj tezi. Takođe literaturni podaci pokazuju da mikropore prelaze u mezopore kada se materijal zagreva u temperaturskom opsegu od 300°C do 450°C. Iznad 450°C, oblast mikropora i mezopora opadaju [115]. Ovaj glavni razlog zašto su uzorci zagrevani do 260°C.

c) Daljom analizom dobijenih rezultata može se pretpostaviti da isti mehanizam aktivacije se javlja i pri daljem porastu molarosti H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> rastvora do 3 i 6M, gde vrednosti specifičnih površina opadaju (tabela 6.3.2.). Stoga se može zaključiti da temperatura i vreme mešanja kao i molarost rastvora imaju značajnu ulogu u razvoju porozne strukture.

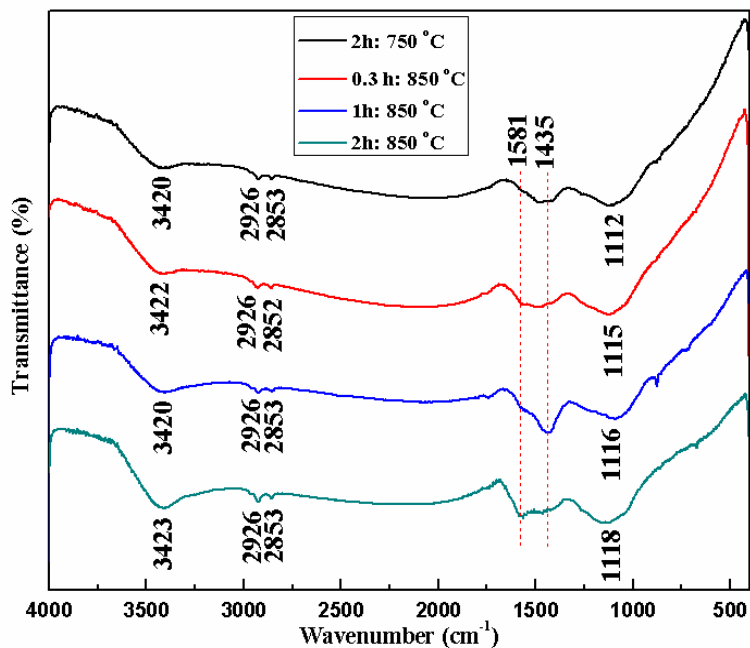
## 6.4. FTIR ANALIZA

Slike 6.4.1. i 6.4.2. pokazuju rezultate analiza FTIR spektara prekursora ploda platana orijentalisa (sirovine) kao i aktiviranih uzoraka na različitim vremenima i temperaturama aktivacije sa CO<sub>2</sub> [116]. Široki adsorpcioni pik na 3420cm<sup>-1</sup>, koji se može uočiti na spektrima svih posmatranih uzoraka može se prepisati O-H istežućoj vibraciji hidroksilnih grupa na površini aktiviranog materijala. Oštre adsorpcione trake na 2926cm<sup>-1</sup> i 2852cm<sup>-1</sup> se mogu prepisati asimetričnim i simetričnim istežućim vibracijama metilenskih (C-H) grupama. Pojava trake na 1640cm<sup>-1</sup> (slika 6.4.1.) sugerise na δ H-O-H savijajuću vibraciju koja potiče od molekula vode ali koja ne postoji u FTIR spektrima aktiviranih uzoraka (slika 6.4.2.). Isto tako ova traka može takođe poticati od prisustva C=C vibracije zbog već prisutne aromatizovane šećerne strukture. Odsustvo ove trake u FTIR spektrima aktiviranih uzoraka (slika 6.4.2.) se može pripisati kompletnoj dekompoziciji glikozidnih struktura.[117]. Uočeni pik na 1243cm<sup>-1</sup> (slika 6.4.1.) možese pripisati vibracijama guacil prstenova i istežućih vibracija C-O veza. Traka na 674cm<sup>-1</sup> (slika 6.4.1.) može se pripisati izvan ravni O-H savijajućoj vibraciji. [118].



Slika 6.4.1. FTIR spektar sirovog PTS





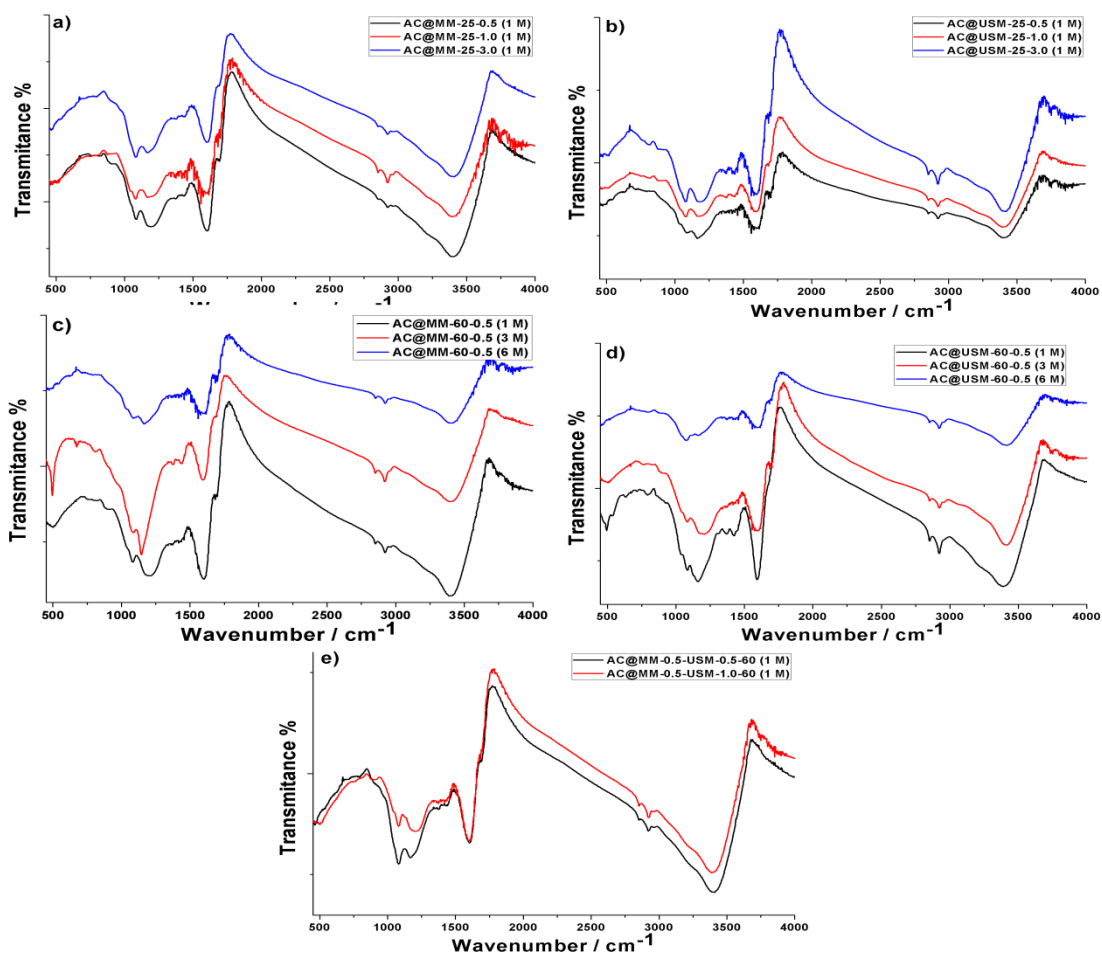
Slika 6.4.2. FTIR spektar aktivnih ugljeniĉnih materijala

Pikovi na  $1581\text{cm}^{-1}$  (slika 6.4.2.) moĝe se pripisati prisustvu ketonskih grupa uvedenih tokom aktivacije. Simetriĉnoj C-H isteĝuĉoj vibraciji moĝe se pripisati traka na  $1435\text{cm}^{-1}$ , gde intezitet ove trake raste sa porastom vremena aktivacije (0.3h do 1h na  $850^\circ\text{C}$ ). Intezitet trake na  $1435\text{cm}^{-1}$  opada sa porastom vremena aktivacije od 1h do 2h, ŝto ukazuje da dolazi do raskidanja inter-molekulskih veza sa produĝenjem vremena aktivacije na najviŝoj temperaturi ( $850^\circ\text{C}$ ). Traka na  $1115\text{cm}^{-1}$  (koja se pripisuje isteĝuĉim C-O-C vibracijama) (slika 6.4.2.) je neŝto pomerana ka viŝim talasnim brojevima sa poveĉanjem vremena aktivacije za uzorak tretiran na  $850^\circ\text{C}$ . U sluĉaju uzorka tretiranog tokom 2h na  $750^\circ\text{C}$ , moĝe se uoĉiti suprotan trend pri ĉemu ista traka se pomera ka niŝim talasnim brojevima.

Aktivirani ugljeniĉni materijali sa  $\text{H}_3\text{PO}_4$  i primenom FTIR spektroskopije pokazan su rezultati koji se odnose na prisustvo polarnih povrŝinskih struktura kod aktiviranog

ugljenika AC (fenolni ostaci), karbonilne i hidroksilne funkcionalne grupe i alifatične dvostruke veze.

Na slici 6.4.3.. (a-e) prikazani su spektri dobijenog AC primenom HTC i aktivacijom  $H_3PO_4$



Slika 6.4.3 FTIR spektri ispitivanih ugljeničnih materijala dobijenih HTC metodom

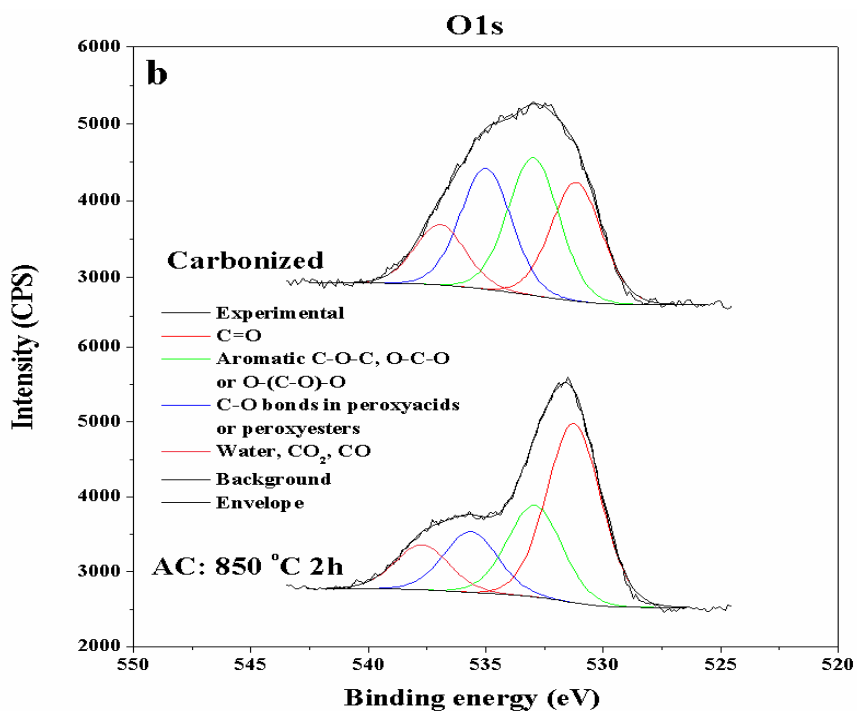
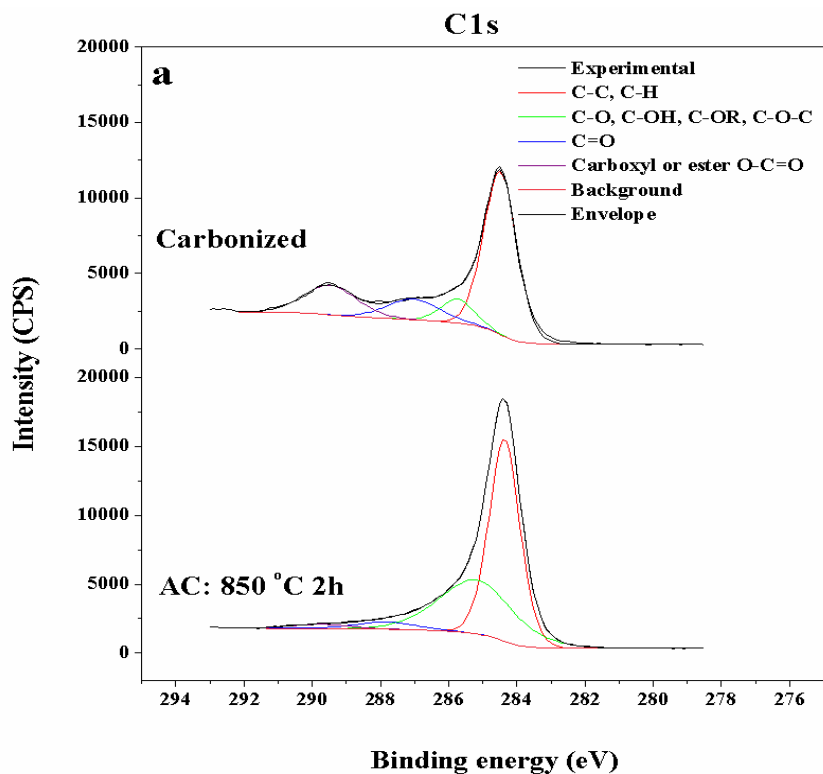
Sa slike 6.4.3 u slučaju svih uzoraka može se uočiti absorpcioni pik na  $3420cm^{-1}$  koji pripada O-H istežućoj vibraciji hidroksilnih grupa na površini aktiviranih ugljenika [142].

Absorpcione trake na oko  $2926\text{cm}^{-1}$  i  $2850\text{cm}^{-1}$  mogu se pripisati asimetričnim i simetričnim istežućim vibracijama metilenskih (C-H) grupama [120]. Absorpciona traka na oko  $1692\text{cm}^{-1}$  može se prepisati karbonilnoj (C=O) istežućoj vibraciji prisutnoj u aldehidima, ketonima, estrima i acetilnim derivatima [119,120]. Pikovi na oko  $1593\text{cm}^{-1}$  (slika 6.4.2) mogu se prepisati prisustvu kinonskoj strukturi sa C-O istežućom vibracijom [120]. Simetrična savijajuća vibracija koja priprada C-H se može zapaziti na  $1437\text{cm}^{-1}$ [120]. Trake na oko  $1081\text{cm}^{-1}$  i  $1172\text{cm}^{-1}$  mogu se prepisati C-O istežućim vibracijama [120]. Prisustvo traka na oko  $1884\text{cm}^{-1}$  i  $743\text{cm}^{-1}$  se mogu prepisati izvan ravni savijajućoj C-H kod benzenovih derivata. Kao što se može videti sa slike 6.4.2. posle kombinovanja (MM) i (USM) tokom 0.5. 1 i 3h i zatim aktivacije u rastovrima  $\text{H}_3\text{PO}_4$  različitog molariteta tokom 20h , ponašanje inteziteta gore pomenutih traka u tom slučaju se može prepisati ponašanjju funkcionalnih grupa gde njihov uticaj postaje mnogo slabiji. To pokazuje niske koncentracije površinskih organskih komponenata nakon hemijskog tretmana. To znači da se može pretpostaviti da hemijski tretman koji uključuje (MM) i (USM) utiče na koncentraciju površinskih organskih grupa kod ispitivanih aktivnih ugljenika.

## 6.5. FOTO-ELEKTRONSKE SPEKTROSKOPIJE (XPS)

Foto-elektronska spektroskopija je rađena za karbonizovan uzorak kao i aktivirani ugljenični materijal sa  $\text{CO}_2$  na temperaturi  $850^\circ\text{C}$  za vreme 2h,

Na slici 6.5. prikazani su visoko rezolucioni C1s a) i O1s b) XPS spektri karbonizovanog i aktiviranog uzorka  $850^\circ\text{C}$  na 2h, redom.



Slika 6.5. Visoko rezolucioni C1s a) i O1s b) XPS spektri karbonizovanog i uzorka aktiviranog na 850°C, 2h

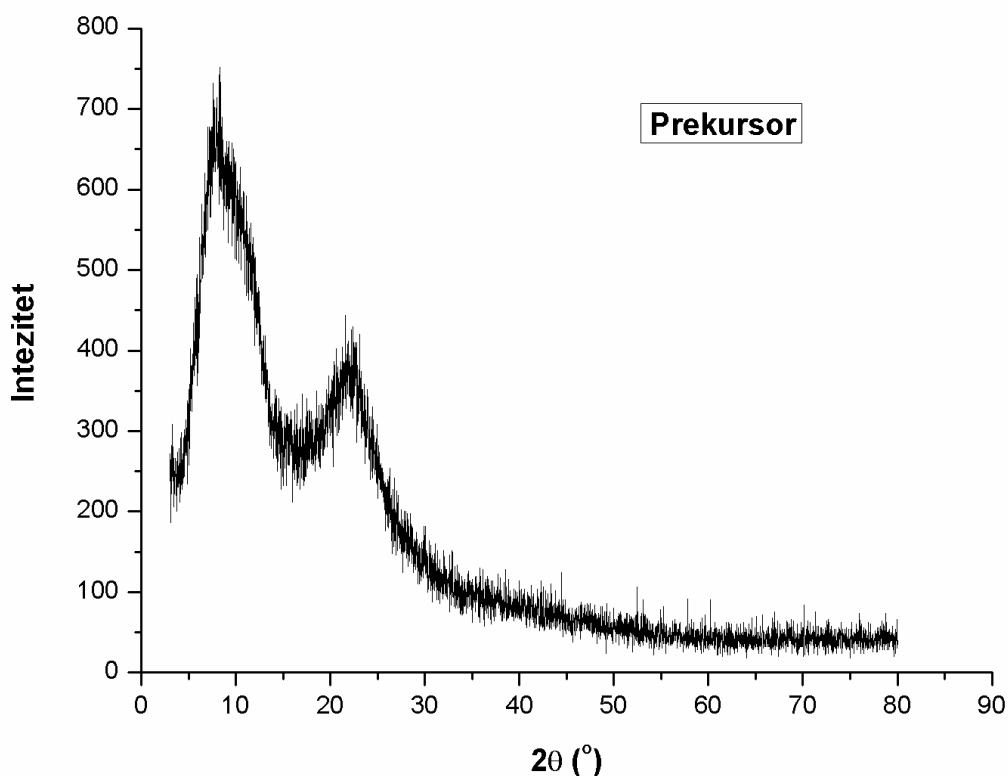
Na datoj slici 6.5. su prikazani detaljni XPS spektri, zajedno sa fitovanim rezultatima C1S i O1S linija za oba ispitivana uzorka. C1S linija (slika 6.5 a) za oba uzorka (karbonizovani i aktivirani) se veoma dobro fituje u 4 komponente koje se mogu interpretirati na sledeći način:

Doprinos na oko 284,5eV se može pripisati C-C, C-H vezama, pik na 285,7eV u slučaju karbonizovanog uzorka ( odnosno na 285,3eV za aktivirani uzorak ) se može pripisati C-O u hidrokسيلnoj vezi ( ili C-OR, C-O-C); U opsegu od 287-288eV, može se očekivati doprinos povezan sa karbonilnim grupama ( -C=O) [121]. Pik na 289,5-289.7eV odgovara karboksilnoj (COO) ili estarskoj O-C=O grupi.

Sa slike 6.5 b) može se videti da je O1S relativno širok i asimetričan ukazujući na prisustvo na nekoliko značajnih doprinosa. O1S linija je uspešno razložena na 4 odvojene komponente. Doprinosi na 531,2 i oko 533eV se mogu pripisati C=O vezama i aromatičnim C-O-C, O-C-O, (ili O-(C-O)-O) vezama, redom. Treba napomenuti da hemijske vrste koje sadrže kiseonik kao što su alkoholi, estri, ketoni, etri i organske kiseline se nalaze u opsegu od 532,0 do 533,7eV [121]. Pik na oko 535,3eV se može pripisati C-O vezama u peroksi kiselinama i peroksi estrima [122]. Konačno, pik na višim energijama na oko 537eV se može pripisati vodi, CO<sub>2</sub> ili CO [123].

## 6.6. XRD ANALIZA

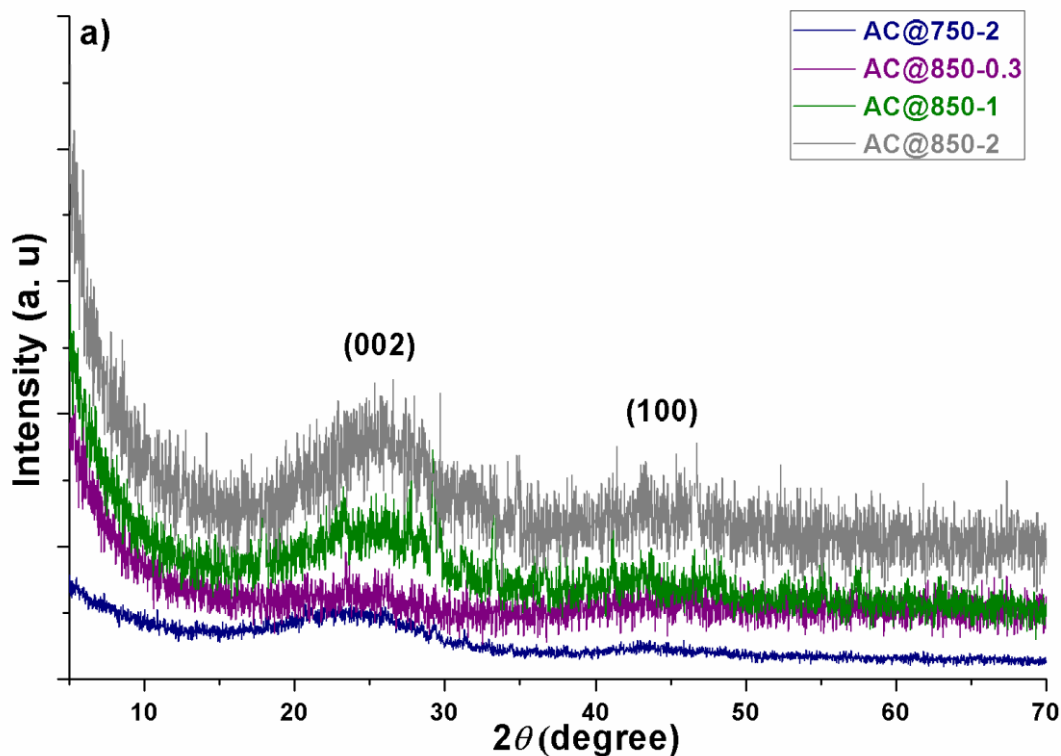
Slika 6.6.1. pokazuje difraktogram sirovine pripremljene u obliku praha



Slika 6.6.1 Difrakcioni spektri X-zračenjem ispitivanog praškastog uzorka prekursora

Sa slike 6.6.1 može se videti da materijal pokazuje amorfne karakteristike. Može se zapaziti pojava dva široka pika različitih inteziteta , koji se nalaze na  $2\theta=10^\circ$  i  $2\theta=24^\circ$ , redom. Uočena dva difrakciona pika su tipična za materijal bogat ugljenikom, gde pik na  $2\theta=10^\circ$  visokog inteziteta indicira na porast u među-slojnom prostoru unutar grafitne strukture. Drugi pik ( $\sim 24^\circ$ ) ukazuje na prisustvo (002) heksagonalne grafitne ravni. Ovaj širok pik na  $2\theta=24^\circ$  je jasna indikacija o prisustvu amorfne faze. Sa slike 6.6.1. postoji još nekoliko neindikisanih malih pikova koji se nadovezuju na širok pik pozicioniran na  $24^\circ$  u obliku "reza" a koji idu sve do kraja difraktograma. Ovi pikovi prvenstveno se mogu prepisati mineralnim oksidima (povezanih sa K, Mg, Pb, Ca, itd.)

Slika 6.6.1.1. Pokazuje da svi ispitivani uzorci pokazuju amorfne osobine koje proizilaze iz velike količine prisutnog ugljenika [124].

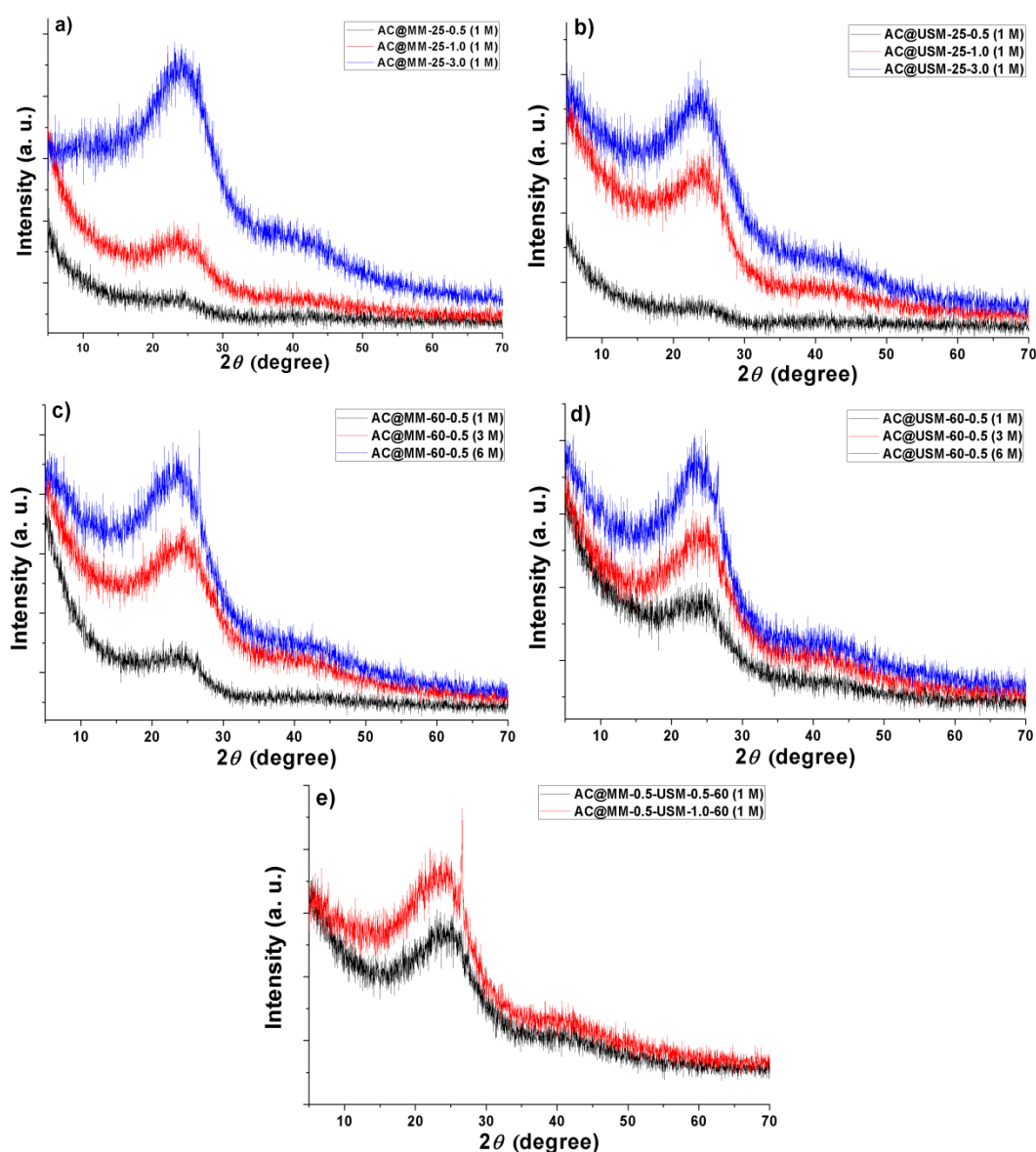


Slika 6.6.1.1. Difrakcioni spektri X-zračenjem ispitivanih aktiviranih ugljeničnih materijala na različitim vremenima i različitim temperaturama aktivacije.

Jasno uočljivi pik na  $24^\circ$  pokazuje da razmatrani materijal ima ipak slabo kristalnu strukturu [125,126]. Međutim ovaj pik je karakterističan za prisustvo grafitnog tipa ugljenika što se može pripisati za turbostratičnu strukturu. Nakon aktivacije, pojava (002) difrakcionog pika u nižem opsegu uglova može biti posledica stuktornog narušavanja do grafita. Takođe na svim temperaturama aktivacija i svim vremenima aktivacije može se uočiti pojava amornog ugljenikovog pika na  $44,5^\circ$ . Pojava ovog pika može se pripisati (100) grafitnoj ravni, što je nedvosmisleni rezultat gore navedenih činjenica.

Na slici 6.6.2 prikazani su XRD spektri aktiviranih ugljenika primenom niske HTC (različite molarnosti  $H_3PO_4$ ) na sirovom platanu [127,128].

Viši po intezitetu i oštiriji (002) pikovi na  $2\theta=24$  ukazuju na viši stepen grafitizacije. Ovaj rezultat nam govori da je moguće dobiti čist grafit na višim temperaturama aktivacije. Pa stoga, na osnovu ovih činjenica može se zaključiti da je moguće dobiti amorfni ugljenik koji bi imao veliku unutrašnju površinu i "razvijenu" zapreminu pora.

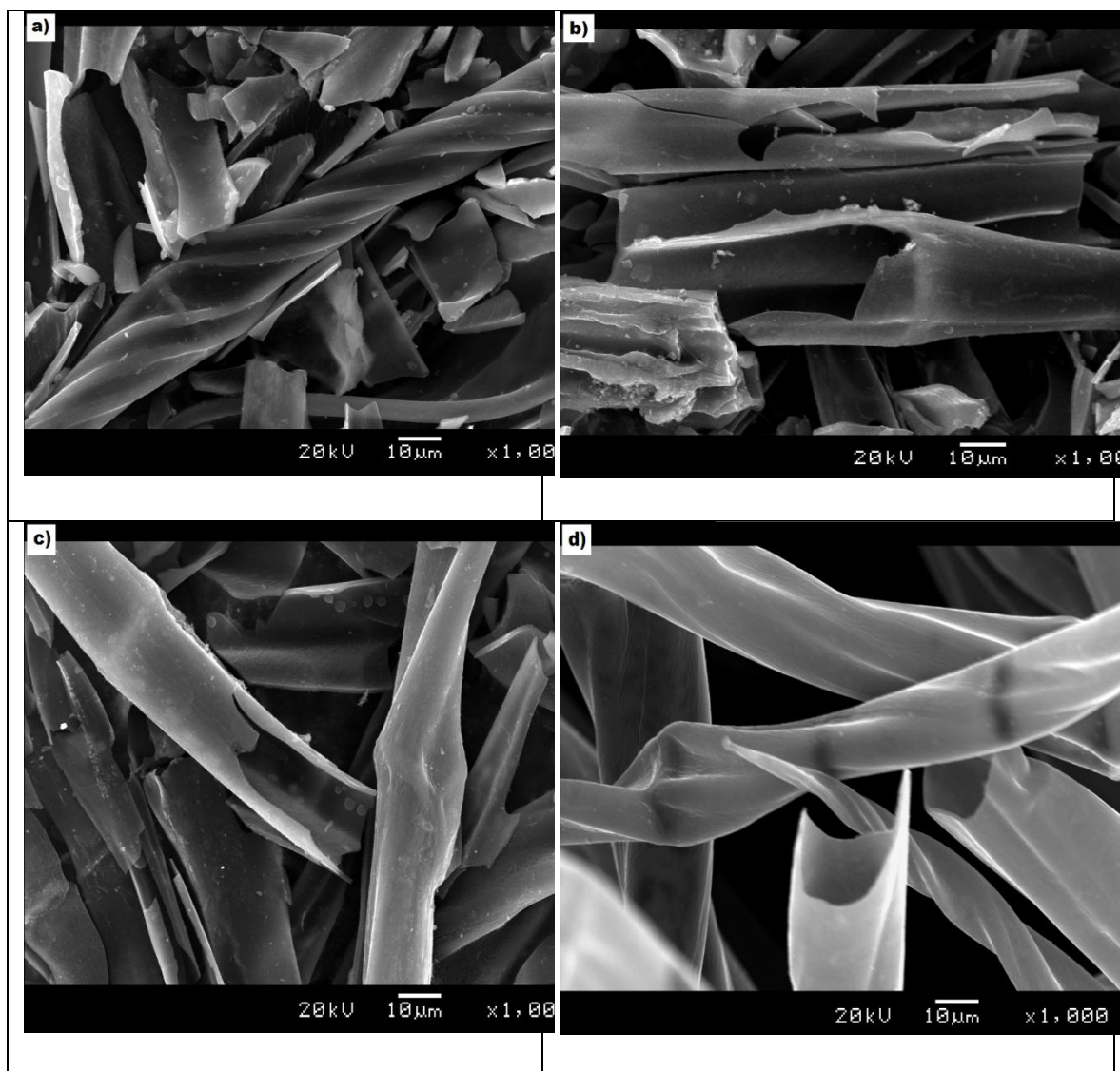


Slika 6.6.2. Difrakcioni spektri X-zračenjem ispitivanih aktivnih ugljeničnih materijala



Sa slike 6.6.2. se mogu uočiti dva karakteristična pika koji se nalaze na poziciji  $2\theta=24^\circ$  i  $44^\circ$  što odgovaraju pikovima amornog ugljenika ( sa pravicima krisalografskih ravni ) (002) i (100) ,redom.

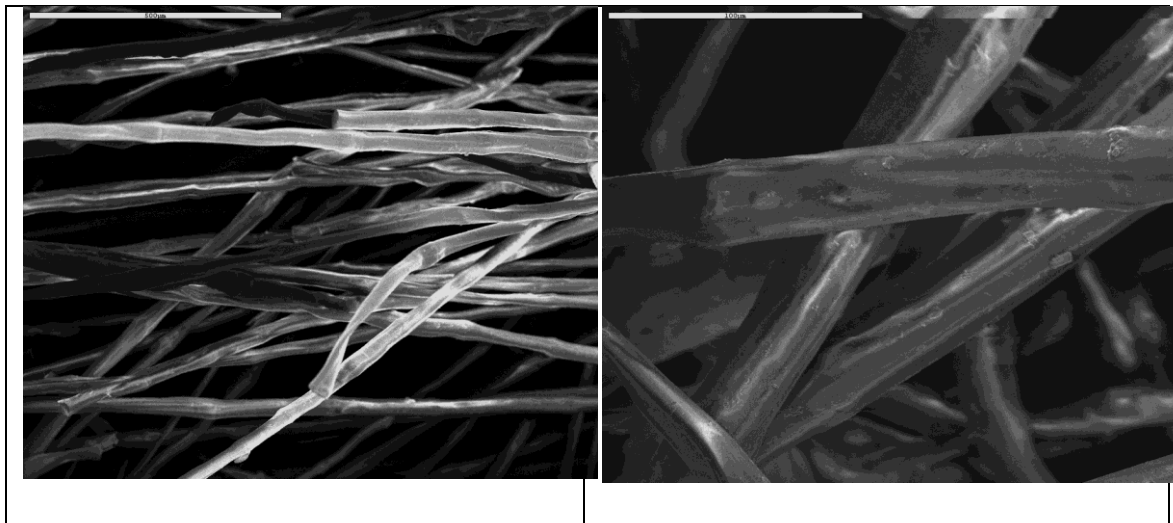
## 6.7. SEM ANALIZA



Slika 6.7.1. SEM slike ispitivanih aktiviranih uzoraka : a)  $750^\circ\text{C}$  na 2h b)  $850^\circ\text{C}$  na 0.3  
c)  $850^\circ\text{C}$  na 1h d)  $850^\circ\text{C}$  na 2h

Morfologija aktiviranih uzoraka je dobijena primenom SEM analize a rezultati su prikazani na slici 6.7.1.

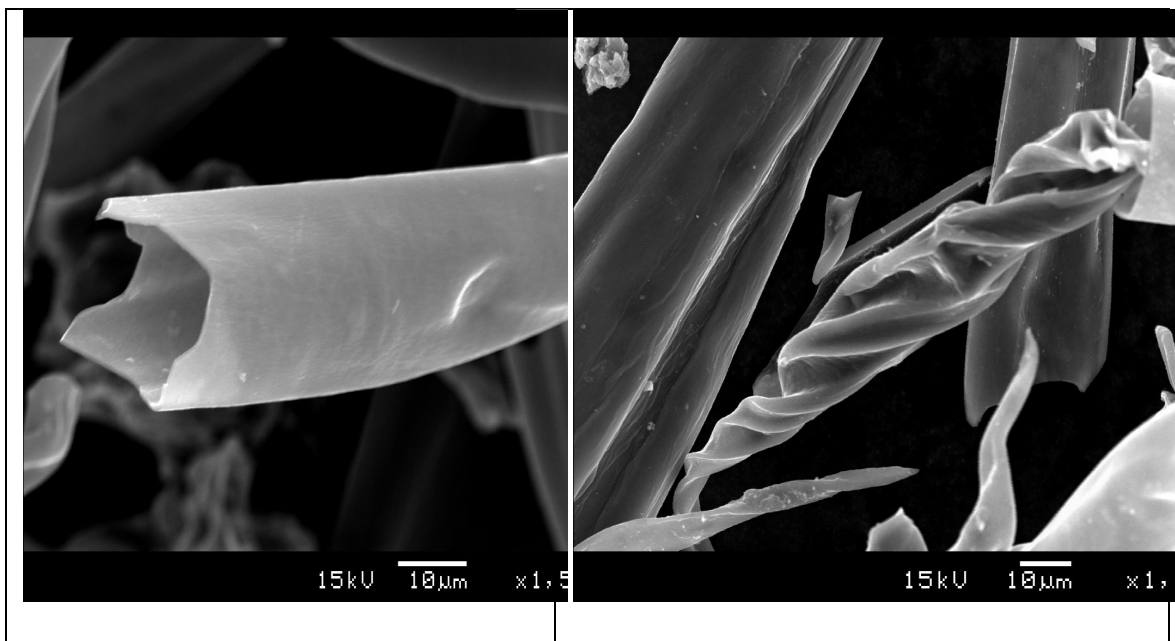
SEM snimci aktiviranih uzoraka (6.7.1.) pokazuju da je morfologija veoma slična morfologiju uzoraka sirovog materijala (slika 6.7.2.)



Slika 6.7.2 SEM slike sirovog uzorka semena platana različitih uvećanja : a) 100mikrona b) 500mikrona

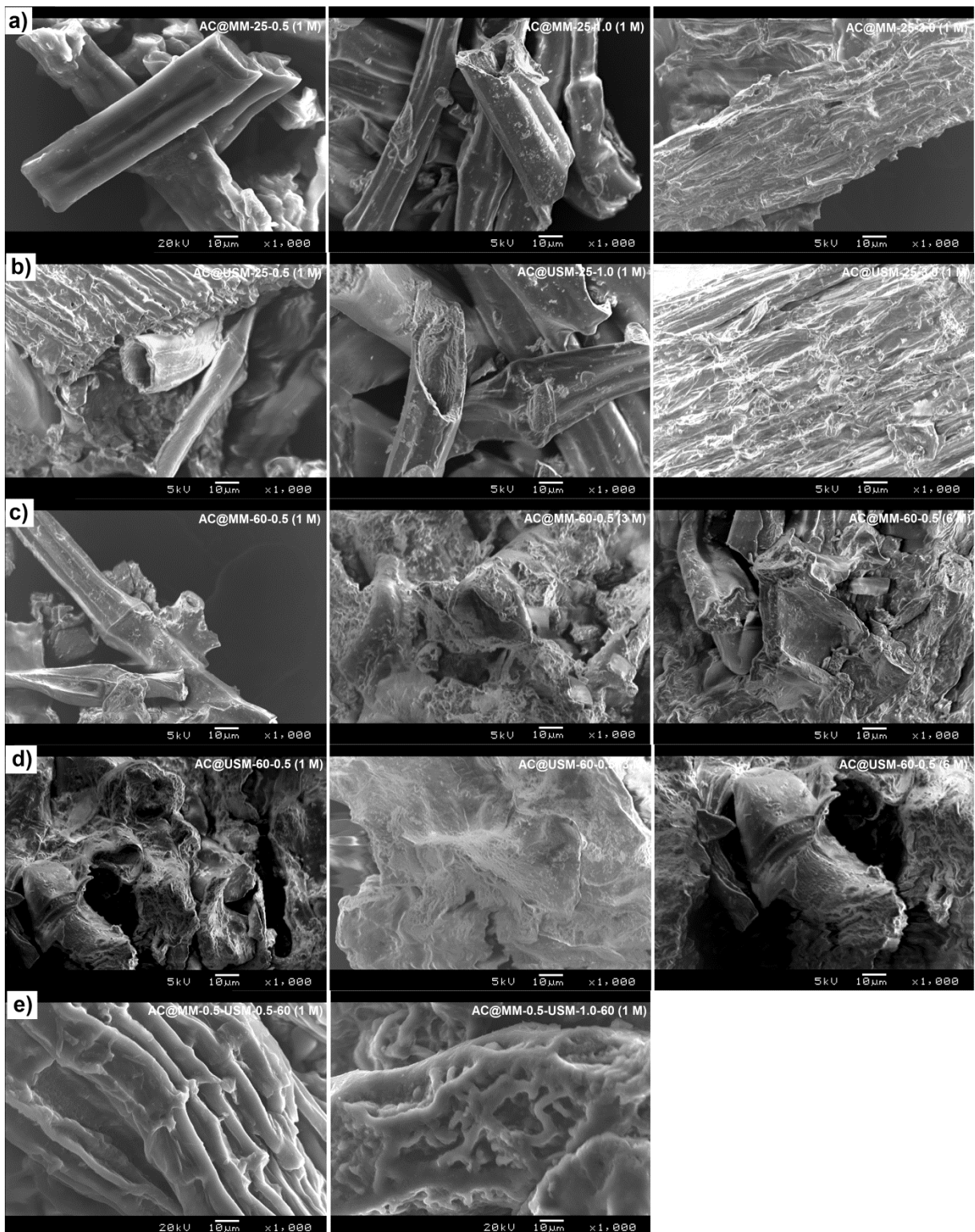
U slučaju karbonizovanog uzorka na 750°C na 2h i 850°C na 0.3h (slika 6.7.1. a i b) može se zapaziti da produkt sadrži ovalno-napukle (slika 6.9.1. b) kao i torziona upletene (slika 6.7.2. a) strukture. Sa druge strane, uzorak na 850°C na 1h i 850°C na 2h (slika 6.7.1. c i d) pokazuju cevasto - napukle strukture. Identifikovane naprsline izvorno mogu poticati i od tretiranja sirovog semena platana, imajući u vidu mehanički i termalni stres. Ove činjenice su u saglasnosti sa rezultatima saopštenim od strane Alvareza i saradnika [129], koji su došli do zaključka da stepen narušavanja strukture će rasti sa porastom temperature karbonizacije.

Sa druge strane, semena platana sadrže vlakna različitih debljina i oblika [130], pri čemu je zadržana gotovo ista struktura i posle procesa karbonizacije (slika 6.7.3. a i b). U slučaju uzorka koji je aktiviran na 850°C (0.3h, 1h i 2h) (slika 6.7.1. b,c,d), može se uočiti formiranje većih šupljina unutar prisutne vlaknaste strukture.



Slika 6.7.3. SEM slike karbonizovanih uzoraka: a)1500x b) 1000x

Aktivirani ugljenični materijali sa  $H_3PO_4$  i njihove morfološke strukture ispitanih aktivnih ugljeničnih materijala dobijenih magnetnim (MM) i ultrazvučnim mešanjem (USM) tokom 0.5, 1 i 3 h, a zatim aktivirane u rastvorima  $H_3PO_4$  sa različitim molaritetom (1, 3 i 6 M) tokom 20 h, bile su posmatrane od strane skenirajućeg elektronskog mikroskopa. SEM mikro grafici na sl. 6.7.4. pokazuju teksturalna svojstva aktivnog uglja nakon procesa aktivacije na 260 °C tokom 20h u  $H_3PO_4$ , koji su vrlo slični teksturiranju semenu platana kao početne sirovine [130]. Naime, seme platanovog drveta sastavljeno je od vlakana različite debljine i oblika [130], a ova struktura je zadržana nakon kombinovanih procesa mešanja i aktivacije. Prema tome, kao što se može videti (slika 6.7.4), vlaknasta struktura aktiviranih ugljeničnih materijala je i dalje ostala nepromenjena u odnosu na seme platana početne sirovine, održavajući njihove dimenzije, bez obzira na prethodni tretman. Naredna struktura koja se formira na ovaj način omogućava primenu aktivnih ugljeničnih materijala kao potencijalnog materijala za složene elektrohemijske istrage (primene u oblasti pretvaranja energije, ponašanja u skladištima, konkurentne u performansama prema najsavremenijim materijalima) [131-135].



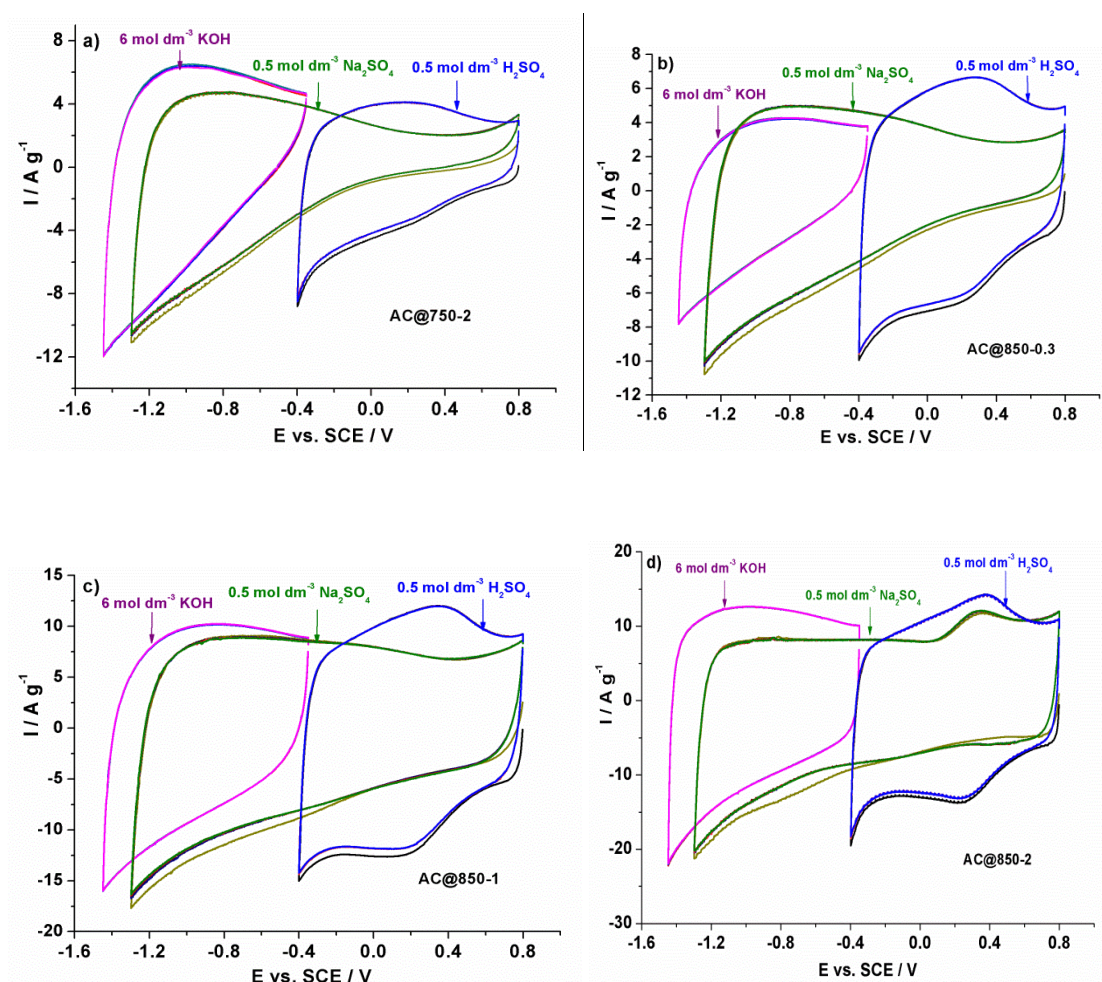
Slika 6.7.4. SEM ispitivanih uzoraka aktivnih ugljeničnih materijala



## 6.8. ELEKTROHEMIJSKA MERENJA

### Ciklična voltometrija (CV) različitih vodenih elektrolitičkih rastvora

Priroda dvojnog električnog sloja sintetisanih aktiviranih ugljeničnih materijala sa  $\text{CO}_2$  ispitana je u vodenim rastvorima različite pH vrednosti, koristeći Cikličnu Voltometriju. Ciklični voltamogram svih uzoraka u  $6 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KOH}$ ,  $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  i  $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ , u odgovarajućem opsegu potencijala, predstavljeni su na slici. 6.8.1.



Slika 6.8.1. CVs za AC @750–2 (a) AC@850–0.3 (b), AC@850–1 (c) and AC@850–2 (d) za vreme trajanja 5 ciklusa, u vodenom rastvoru za  $6 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KOH}$ ,  $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  i  $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ . Brzina rasta je  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Oblik svih CV kriva je asimetričan u zavisnosti od vrste materijala i izbora elektrolitičkog rastvora. Redoks pikovi Cikličnih voltamograma snimljenih u 1M sumpornoj kiselini, pozicionirani na oko 0,24 V / 0,38 V (u odnosu na ZKE), potiču od redoks reakcija oksidovanih površinskih funkcionalnim grupama kinon/hidrohinona [136, 137]. Redoks pikovi postaju izraženiji kako se temperatura ili vreme tretmana aktivacije povećava, ukazujući na povećanje pseudofaradejskog doprinosa ukupnoj kapacitivnosti. Ovo je u skladu sa FTIR rezultatima koji pokazuju isti trend porasta kinonskih grupa sa porastom temperature/vremena aktivacije. Redoks pikovi nisu zapaženi u CV merenim u vodenim KOH i Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rastvorima. Pažljivim posmatranjem svih CV u neutralnim i baznim rastvorima, može se zaključiti da punjenje skladišta u ovim elektrolitičkim rastvorima potiče isključivo od punjenja dvostrukog sloja tj. elektrostatičke adsorpcije jona u porama ugljeničnog materijala. Prisustvo anodnog strujnog "brežuljka" u tim cikličnim voltamogramima, može poticati od oksidacije skladištenog vodonika na negativnim potencijalima [138].

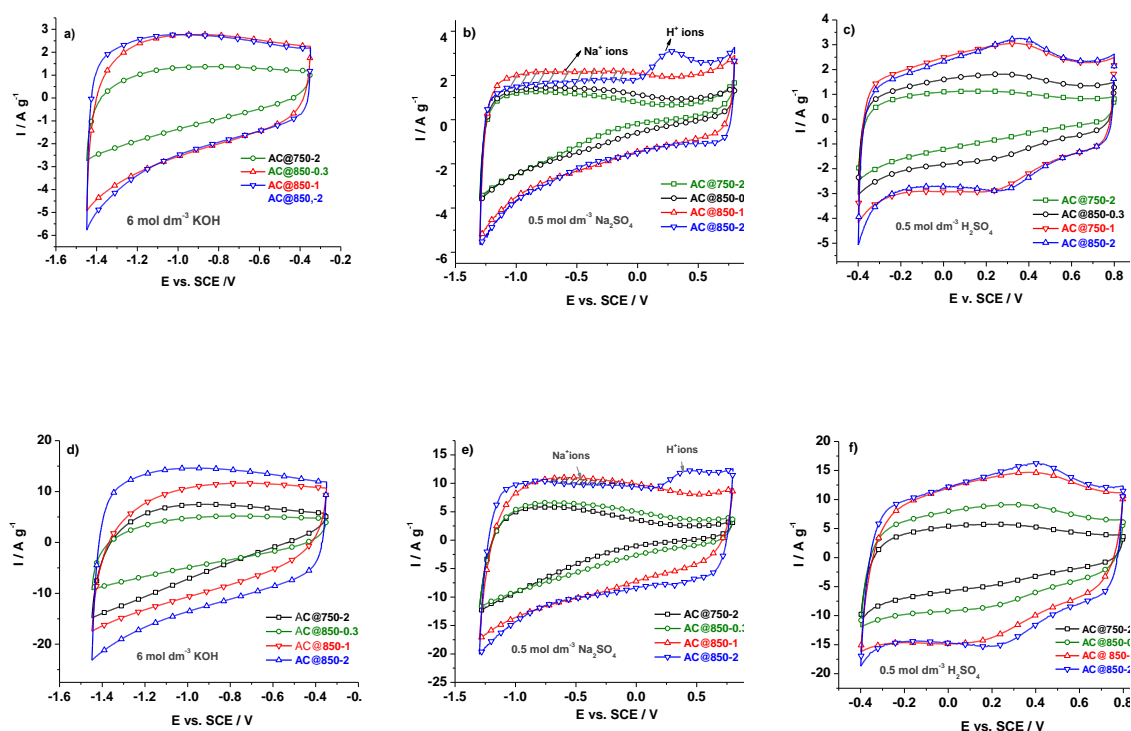
Povećanje i mikropora, (adsorpcionih mesta), i mezopora, (transportni kanali za adsorbovane jone), će omogućiti bolju dostupnost jona u površinske mikropore čak i na pozitivnim potencijalima [139, 140]. Kao rezultat toga, opadajuća CV distorzija prati proširenje mikro / mezoporoznosti. Iako je zapremina mikropora AC@850-2 manja od AC@850-0.3 i AC @ 850-1, distorzija u CV AC @ 850-2h nije izražena, što se može objasniti razvijenom mezoporoznošću AC @ 850-2 uzorka .

Generalno, proces CO<sub>2</sub> aktivacije dovodi do poboljšanja reverzibilne adsorpcije jona u okviru čitavog intervala potencijala, poboljšavajući akumulaciju punjenja na faznoj granici ugljenik/ elektrolit (sl. 6.8.2). Svi materijali su zadržali osnovni oblik ciklovoltamograma sa porastom brzine polarizacije (sl. 6.8.2), do čak 300 mV s<sup>-1</sup>, što ukazuje na jako dobro kapacitivno ponašanje kao i brzu difuziju jona. Progresivna transformacija CV uključujući smanjenje CV asimetrije sa razvojem specifične površine tj. razvojem mikro/mezoporoznosti je takođe primećena i na veoma visokim brzinama polarizacije (Slika 6.3.1 ).

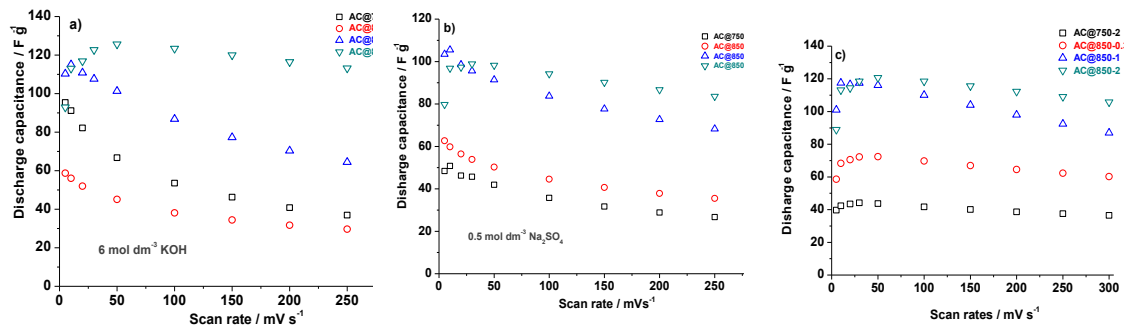
Može se zapaziti da prodoru pozitivnih jona u porama pri negativnom katodnom skeniranju odgovara linearni deo krive CV. Nagib CV krive ukazuje na teškoće penetracije jona u pore, ali oni se lako desorbujе sa površine. CVs snimljeni unutar

opsega potencijala u kome ne dolazi do značajnog razlaganja vode, jasno ukazuju na doprinos  $K^+$  ili  $Na^+$  jona na struju "brežuljka". Dokaz se može videti u CV merenom u  $Na_2SO_4$  usled visokog nadnapona za desorbciju vodonika. Pošto je razgradnja vode neznatno više katalizovana u AC@850-2 uzorku nego u AC @ 850-1, nešto više vodonika, kada se uporedi sa  $Na^+$  jona, se adsorbuje u AC @ 850-2 tokom duboke negativne polarizacije. Kao rezultat toga, osenčeni deo CV u neutralnom medijumu, potiče od desorbcije  $Na^+$  jona, a anodni pik AC @ 850-2 odgovara oksidaciji vodonika sa ugljenične površine.

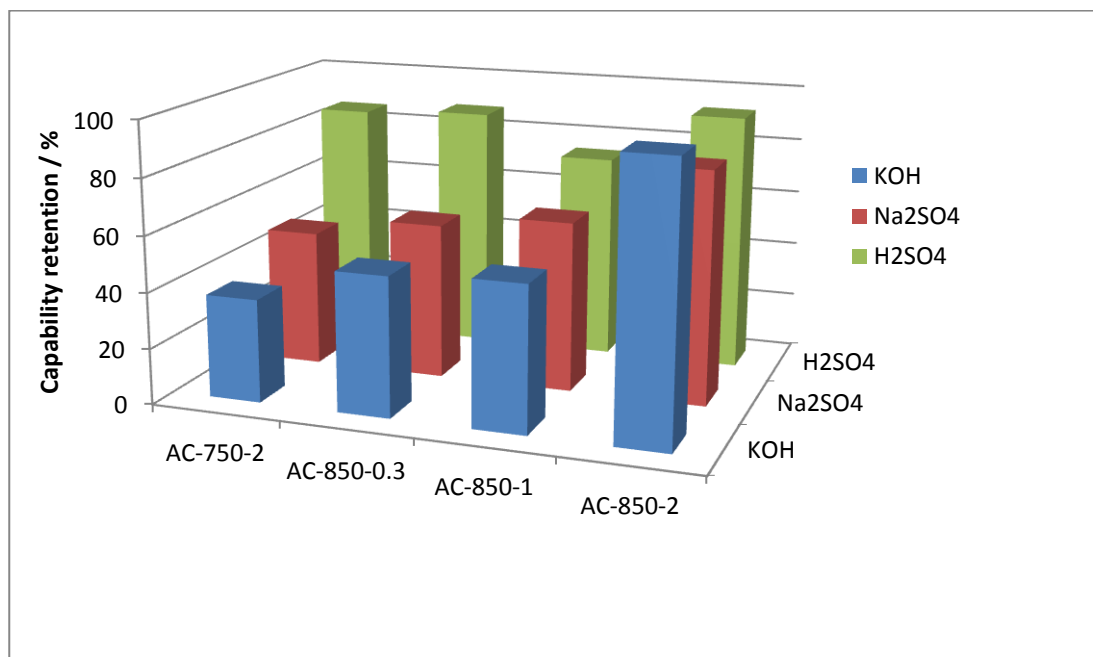
Specifikan kapacitet, određen integracijom anodnog i katodnog dela CV krivih. Sposobnost skladištenja dvojno električnog sloja, raste sa povećanjem vremena aktivacije / temperature, sledećim redosledom: AC @ 750-2 < AC@850-0.3 < AC @ 850-1 < AC @ 850-2.



Slika 6.8.2. Poređenje CV aktivnih ugljeničnih materijala:  $6 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KOH}$  (a,d),  $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  (b,e) i  $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$  (c,f), sa dve brzine rasta  $20 \text{ mV s}^{-1}$  (a-c) i  $100 \text{ mVs}^{-1}$  (d-e).



Slika 6.8.3. Specifična kapacitivnost pražnjenja (F g<sup>-1</sup>) u zavisnosti od brzine rasta merenih u 6 mol dm<sup>-3</sup> KOH (a), 0.5 mol dm<sup>-3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (b) i 0.5 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (c).



Slika 6.8.4. Poređenje sposobnosti zadržavanja za sve aktivne ugljenične materijale u svim ispitivanim vodenim rastvorima. Kapacitet je meren na 300 mV s<sup>-1</sup> u odnosu na kapacitet izmeren na 10 mVs<sup>-1</sup>

Specifični kapacitet AC@850-0.3 je niži od AC @ 750-2 samo u rastvoru KOH.



Odstupanje od posmatranog trenda je pronađena između AC @ 850-1 i AC @ 850-2 pri malim brzinama skeniranja, 5 i 10 mV s<sup>-1</sup>.

AC @ 850-2 uzorak ispoljava najveći kapacitet punjenja u opsegu brzina polarizacije od 20-300 mV s<sup>-1</sup> kao i najbolje zadržavanje kapaciteta sa porastom brzine punjenja/praznjenja (sl. 6.8.4). Kapacitet ostaje veoma veliki na neobično velikoj brzini polarizacije od 300 mV s<sup>-1</sup>, i to u svim pH vodenim rastvorima, što ukazuje na najbolje kapacitivno ponašanje ovoga materijala. To je najverovatnije posledica najbolje izbalansiranog odnosa zapremine mikro / mezopora u AC @ 850-2 uzorku.

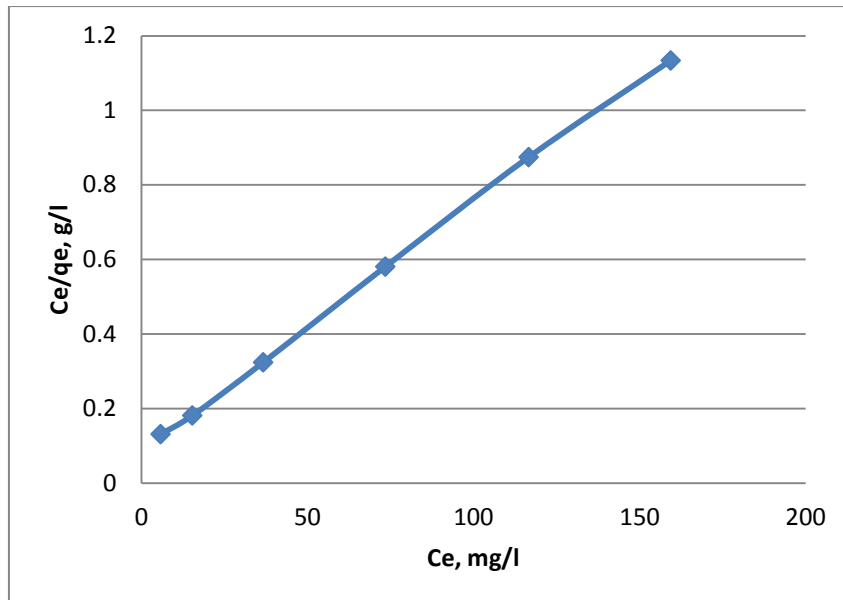
Vrednost specifičnog kapaciteta AC@ 850-2 je slična u KOH i H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rastvorima, dok je njegova vrednost u Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nešto niža. Kako što se može očekivati, najniži kapacitet u neutralnom rastvoru je posledica najniže molarne provodljivosti ovog elektrolita u odnosu na kiseli ili bazni rastvor. Specifični kapacitet punjenja AC@750-1, AC@850-0.3, AC @ 850-1 i AC @ 850-2, meren na 50 mV s<sup>-1</sup>, iznose 96.68 F g<sup>-1</sup>, 67.71 F g<sup>-1</sup>, 162.22 F g<sup>-1</sup> i 201.24 F g<sup>-1</sup> u 6 mol dm<sup>-3</sup> KOH, 61.86 F g<sup>-1</sup>, 73.63 F g<sup>-1</sup>, 148.63 F g<sup>-1</sup> i 178.36 F g<sup>-1</sup> u 0.5 mol dm<sup>-3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i 65.79 F g<sup>-1</sup>, 105.9 F g<sup>-1</sup>, 187.39 F g<sup>-1</sup> i 213.33 F g<sup>-1</sup> u 0,5 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, respektivno. Odgovarajući kapaciteti pražnjenja AC @ 750-1, AC@850-0.3, AC @ 850-1 i AC @ 850-2 iznose 95.43 F g<sup>-1</sup>, 64.5 F g<sup>-1</sup>, 160,1 F g<sup>-1</sup> i 216.07 F g<sup>-1</sup> u 6 mol dm<sup>-3</sup> KOH, 59,96 F g<sup>-1</sup>, 71.85 F g<sup>-1</sup>, 144.44 F g<sup>-1</sup> i 168,92 F g<sup>-1</sup> u 0,5 mol dm<sup>-3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i 62.47 F g<sup>-1</sup>, 103.55 F g<sup>-1</sup>, 183.75 F g<sup>-1</sup> i 207.59 F g<sup>-1</sup> u 0,5 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, respektivno. Visoka sposobnost AC @ 850-2 da podnese visoke struje punjenja/pražnjenja se može videti kroz izražavanje kapaciteta po ukupnoj specifičnoj površini. Naime, ove vrednosti su u opsegu 25-30 mF cm<sup>-2</sup> za KOH i H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i 19-23 mF cm<sup>-2</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, u intervalu brzine polarizacije od 50 do 300 mV s<sup>-1</sup>.

Iako je kapacitet AC @ 850-2 uzorka niži u neutralnom rastvoru nego u alkalnom i kiselom, skoro dva puta veći potencijal intervala elektrohemijske inertnosti ostvarljive u neutralnom rastvoru omogućava najveći kapacitet x naponskog proizvoda (elektrostatička energija skladištenja) u ovom slučaju. Stoga, sa aspekta specifične gustine energije, vodeni rastvor sulfata može biti bolji izbor za primenu ovog materijala kao ugljeničnog kondenzatora. Štaviše, korišćenje neutralnog vodenog rastvora može biti efikasan način da se izbegne korozivno ponašanje

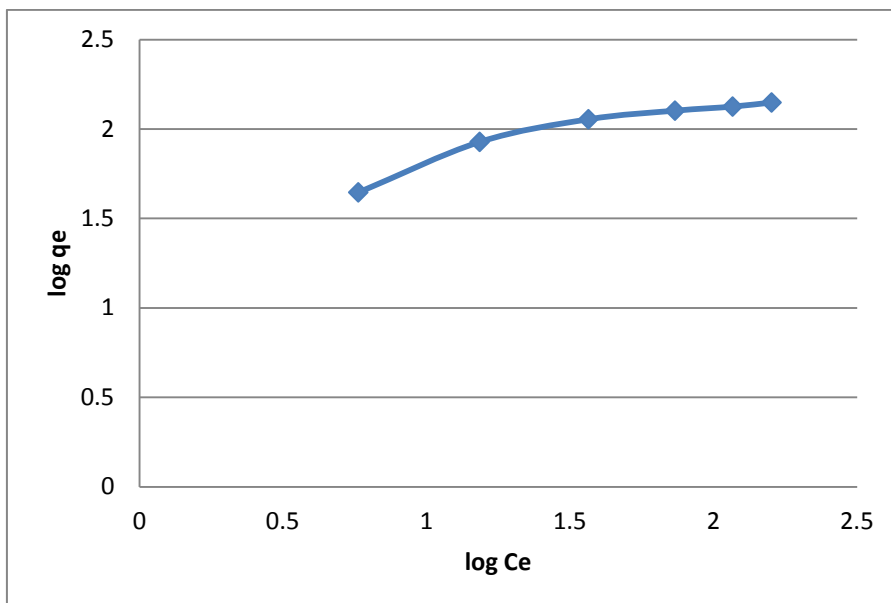
alkalnog ili kiselog rastvora prema kondenzatoru konstituenata.

### 6.9. ADSORPCIJA METILENSKIM PLAVIM (MP)

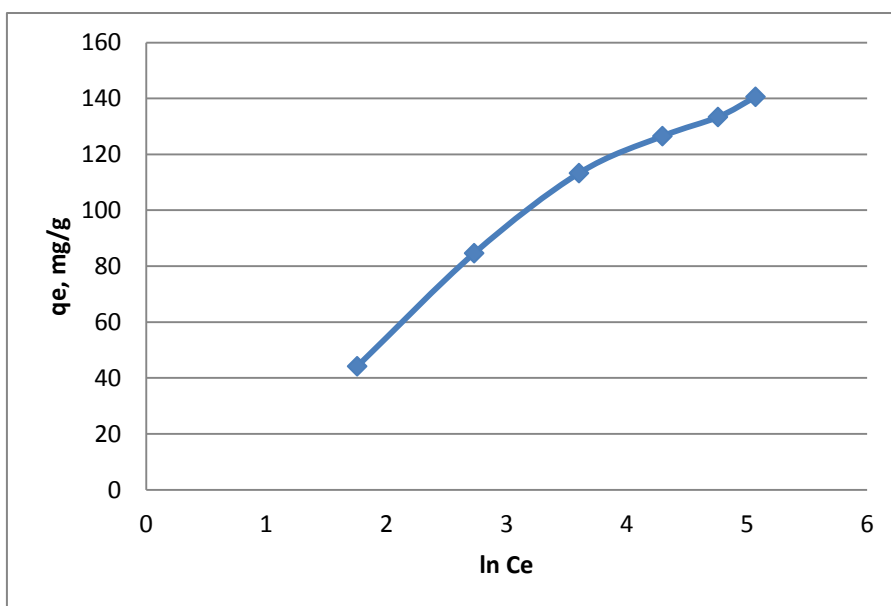
Adsorpcija MP na aktivnom uglju (6-AC@MM-0.5-USM-0.5-60) se opisuje linearizovanim adsorpcionim izotermama radi utvrđivanja po kom teorijskom modelu adsorpcije se proces odvija. Eksperimentalno dobijeni rezultati su fitovani prema sledećim linearizovanim teorijskim modelima izoterma: [141]. Najbolje se pokazala Langmuir-ova izoterma jer se javlja približna linearna zavisnost



Slika 6.9.1. Ravnotežni adsorpcioni model: Langmuir-ova izoterma



Slika 6.9.2. Ravnotežni adsorpcioni model Freundlich-ova izoterma



Slika 6.9.3. Ravnotežni adsorpcioni model Temkin-ova izoterma

Tabela 6.9.1. Zavisnost Ravnotežne koncentracije i Ravnotežnog adsorpcionog kapaciteta od polazne koncentracije MP za dati uzorak

Oznaka	mg/50 ml	Co, mg/l	A	Ce, mg/l	Co-Ce, mg/l	log Ce	Ce/qe, g/l	ln Ce	qe, mg/g	log qe
C50	0.5	50		5.79	44.21	0.762679	0.130966	1.756132	44.21	1.645521
C100	1	100	0.271	15.33	84.67	1.185542	0.181056	2.729812	84.67	1.92773
C150	1.5	150	0.382	36.68	113.32	1.564429	0.323685	3.602232	113.32	2.054307
C200	2	200	0.764	73.45	126.55	1.865992	0.580403	4.296605	126.55	2.102262
C250	2.5	250	1.213	116.61	133.39	2.066736	0.874203	4.758835	133.39	2.125123
C300	3	300	1.658	159.39	140.61	2.202461	1.133561	5.071354	140.61	2.148016

Tabela 6.9.2. Parametri ravnotežnog modela adsorpcije aktivnog uglja

oznaka	A	B	R	$K_L, \text{dm}^3/\text{g}$	$q_m, \text{mg/g}$	$S_{MP}, \text{m}^2/\text{g}$
6-AC@MM-0.5-USM-0.5-60	0.08714	0.00663	0.99971	76	150.8296	416

Ravnotežna količina MP adsorbovana na sintetisanom aktivnom ugljeniku je izračunata jednačinom (7):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (7)$$

gde je  $C_0$  ( $\text{mg dm}^{-3}$ ) početna koncentracija MP,  $C_e$  ( $\text{mg dm}^{-3}$ ) je ravnotežna koncentracija MP,  $V = 50 \text{ cm}^3$  je zapremina rastvora MP i  $m = 50 \text{ mg}$  je masa adsorbenta. Dobijeni laboratorijski rezultati adsorpcije MP na sintetisanom aktivnom uglju su korelisani sa adsorpcionim izotermama: Langmuir-a; Freundlich-a i Temkin-a [141]. Najbolje korelacije se postižu Langmuir-ovim modelom koristeći linearizovanu Langmuir-ovu jednačinu:

$$\frac{t}{q_e} = \frac{1}{k_L q_m C_e} + \frac{1}{q_m} t \quad (8)$$

gde je:  $K_L$  Langmuir-ova konstanta; i  $q_m$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) maksimalna količina MP koja može biti adsorbovana. Koristeći maksimalnu količinu adsorbovanog MP izvršena je procena

specifične međufazne površine uzorka pokrivene sa molekulima MP prema jednačini:  $S_{MP} = q_m \times A_m \times 0,02 \times 10^{23} / M_{MP}$ , gde je molekulska površina MP  $A_m = 1,30 \text{ nm}^2$  i molekulska masa MP  $M_{MP} = 284 \text{ g/mol}$ . A je odsečak sa Langmuir-ove izoterme, B je nagib sa Langmuir-ove izoterme, R je preciznost fitovanja Langmuir-ove izoterme,

Tabela 6.9.3. Adsorpcioni kapaciteti za adsorpciju metilen-plave (MB) na aktivne ugljeve dobijene iz različitih prekursora

<b>Prekursor za dobijanje aktivnog uglja</b>	<b>Adsorpcioni kapacitet <math>\text{mg g}^{-1}</math></b>	<b>Ref.</b>
<b>PTS</b>	150.8296	
<b>List platana</b>	114.94	[142]
<b>Kora banane</b>	20.80	[143]
<b>Pšenične granule</b>	21.50	[144]
<b>Lotusov list</b>	241.40	[145]
<b>Ugljenične nanocevi</b>	46.20	[146]
<b>Kora pomorandže</b>	18.60	[143]

Iz tabele 6.9.3. se vidi da je naš uzorak PTS ima bolji adsorpcioni kapacitet od većine prekursora u tabeli osim od lotusovog lista. Stoga, se može zaključiti da je aktivni uglj dobijeng od prekursora ploda platana vrlo dobar za adsorpcju metilenskim plavim.

## 7. ZAKLJUČAK

Korišćenjem PTS kao sirovine, dobijeni su ugljenični materijali čija su svojstva okarakterisane različitim eksperimentalnim tehnikama. Aktivirani ugljenični materijali dobijeni su posle karbonizacije na 850°C, a gde je proces aktivacije sproveden na tri različite temperature pri različitim vremenima reaktivnog gasa CO<sub>2</sub>. Bilo je nađeno da pri najvišoj temperaturi aktivacije i tokom najdužeg vremena izlaganja dobijena struktura odgovara turbostratičnom grafitnom ugljeniku. Naime, utvrđeno je da dobijeni grafit pretežno potiče od uniformnog nano-kristalnog sistema. Dobijeni rezultati su bili potvrđeni rendgenskom strukturnom analizom. Fotoelektronska spektroskopija X zračenjem je pokazala prisustvo karbonilnih, karboksilnih i estarskih grupa kako u neaktiviranim tako i u aktiviranim uzorcima, a isto tako i prisustvo C-O veza koji potiču od peroksi kiselina i peroksi estara. Svi rezultati su bili potvrđeni primenom gasno-hromatografske/maseno spektrometrijske analize. Pokazano je da je povećanje parametara aktivacije kao što je temperatura (650 → 850 °C) i vreme (0,3 → 1h) dovodi do povećanja specifične površine aktivnih ugljenika (573.7 → 965 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>). Kada aktivacija na 850°C je produžena do 2 h, specifična površina je smanjena na 704.3 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, zbog intenzivnog 'burn off' 'C-CO<sub>2</sub> reakcije. Razvoj rezultata ugljenične površine u poboljšanju sposobnosti skladištenja naelektrisanja ugljenika u različitim pH-vodenim elektrolitima. Sadržaj mikropora je ključni faktor za kontrolu vrednosti kapacitivnosti pri niskim stopama polarizacije, dok deo mezopora u mikroporoznom aktivnom uglju je od ključnog značaja u korišćenju punjenja pri višim brzinama polarizacije. Pored toga, priroda vodenog elektrolita utiče na specifični kapacitet pražnjenja kao i mehanizam punjenja dvoslojnog sloja. Povratna adsorpcija jona u ugljenik/elektrolit dodirnom sloju obezbeđuje čuvanje naelektrisanja ovih ugljenika, sa aktivnošću Faradejevih reakcija u kiselom elektrolitičkom rastvoru. Asimetrični oblik CV krivih je pronađen u svim vodenim elektrolitima, i mogu se više pripisati kinetičkim efektima jona tokom adsorpcije u pore nego u faradejevim efektima. dobija se veća mikro/mezoporoznost ugljenika a manje se CV asimetrije postiže. Pored specifične kapacitivnosti, kapacitet skladištenja vodonika, snaga H-C veze, vreme relaksacije adsorpcije i njihova frekvencija distribucije zavisi ne samo od vrste elektrolitičkih rastvora nego i od strukture ugljenikovih pora.

Zbog najviše frakcije mezopora u ukupnoj površini, ugljenik aktivirani na 850°C u trajanju od 2h, pokazuje najveću sposobnost skladištenja naelektrisanja. Neobično visoke stope skeniranja  $300 \text{ mV s}^{-1}$ , specifičnu kapacitivnost, merenu potencionometrijsko-dinamičkom metodom, utvrđeno je da  $\sim 189.3 \text{ F g}^{-1}$  ili  $26.87 \text{ mF cm}^{-2}$  ( $6 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KOH}$ ),  $\sim 138.65 \text{ F g}^{-1}$  ili  $19.58 \text{ mF cm}^{-2}$  ( $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ ) i  $\sim 181.94 \text{ F g}^{-1}$  ili  $25.83 \text{ mF cm}^{-2}$  ( $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ). Zbog veće stabilnosti potencijala šireg intervala u  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  nego u  $\text{KOH}$  i  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , neutralni elektrolit može biti obećavajući elektrolit za izgradnju ekološkog, nekorozivnog i visokonaponskog elektrohemijskog kondenzatora pomoću izvedene ugljenične elektrode.

Takođe od ploda platana (PTS), kao obnovljivog resursa biomase, aktivirani ugljenični materijali (AC) su uspešno dobijeni korišćenjem niske hidrotermalne karbonizacije (HTC) na 260°C. Korišćenjem magnetne mešalice (MM) i ultrazvučnog kupatila (USM) tokom 0.5 h u 1 M od  $\text{H}_3\text{PO}_4$  rastvora, a zatim aktiviranje na 260 °C tokom 20 h, postignuta je najveća vrednost specifične površine ( $666 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Uticaj kombinovanog mešanja i aktivacije nižim temperaturnim HTC procesom omogućena je optimizacija fizičkih, strukturnih i morfoloških osobina aktivnih ugljeničnih materijala. Tako formirana struktura omogućila primenu aktivnih ugljenika kao potencijalnog materijala za složena elektrohemijska ispitivanja i za adsorpciju velikih molekula.

Studija je pokazala da se opisanim postupkom dobija aktivni ugalj velike specifične površine i izraženih adsorpcionih sposobnosti za uklanjanje ispitivanih katjonskih vrsta iz vodenih rastvora. Zbog pomenutih osobina i sposobnosti može se ukazati na potencijalnu upotrebu ploda platana kao lako dostupne prirodne sirovine i isplative za proizvodnju aktivnog uglja.

Poređenjem metoda ( 1.HTC sa aktivacijom  $\text{H}_3\text{PO}_4$  i 2. Karbonizacija sa aktivacijom  $\text{CO}_2$ ) za dobijanje aktivnih ugljeničnih materijala od ploda platana kao prekursora i dobijenih rezultata može se zaključiti sledeće :

Druga metoda je pokazala bolje adsorpcione karakteristike u odnosu na prvu metodu ali je prva metoda daleko ekonomski, ekološki isplativija i ne zahteva visoke temperature budući da temperatura predstavlja važan procesni parametar koji diktira i tehničku izvodljivost eksperimenata i kvalitet krajnje dobijenog produkta. Takođe nedostatak druge metode je relativno mala količina dobijenog finalnog proizvoda koji pretežno

može da se iskoristi u fundamentalne svrhe dok za dobijanje veće količine materijala mora da se izvrši komercijalna procena na nivou industrijskog ekonomskog aspekta. Hemija površine i morfologija aktivnih ugljeničnih materijala je slična .

Jedna od generalno prednosti HTC-a je ta što se polazne sirovine ne moraju sušiti, jer se sam proces odvija u prisustvu vode. Rezultati dobijeni korišćenjem obe metode pokazali su se bolje nego što pokazuju literturni podaci.

Dalja neka istraživanja biće usmerena na optimizaciju parametra procesa za dobijanje novih aktivnih ugljeničnih materijala željene strukture i poroznosti. Takođe zavisnost i korelacija mikro/mezo poroznosti aktivnih ugljeničnih materijala za deponovanje drugih komponenti i dobijanje novog materijala sa potpuno novim svojstvima i karakteristikama kao i njihova primena u elektrohemijskim kondenzatorima i najpogodnijim elektrolitima. Od različitih prekursora dobijanje novih aktivnih ugljeničnih materijala kao adsorbenata, filtera u cilju zaštite životne sredine.



## 8. LITERATURA

- [1] "IPCC Special Report Carbon Dioxide Capture and Storage Summary for Policymakers" (PDF). Intergovernmental Panel on Climate Change. Retrieved 2011-10-05.
- [2] "Introduction to Carbon Capture and Storage - Carbon storage and ocean acidification activity". Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation (CSIRO) and the Global CCS Institute. Retrieved 2013-07-03.
- [3] F. Derbyshire, M Jagtoyen and M. Thwaites. Porosity in Carbons. J.W. Patrick (Ed.) Edward Arnold, London, 1995.
- [4] F.S. Baker. Science of Technology of Activated Carbon, Short Course. CAM-Universidad de Alicante, 1994.
- [5] F. Rodriguez-Reinoso. Introduction to carbon Technologies. H. Marsh, E.A. Heintz, F. Rodriguez- Reinoso (Eds.), Publicaciones Universidad de Alicante, 1997.
- [6] M.G. Jacobs and W.H. Maas. Pure to the Core, NORIT 1918/1998, NORIT, Amersfoort, 1998.
- [7] F.S. Baker, C.E. Miller, A.J. Repik and E.D. Tolles. Kirk Othmer Encyclopedia, 4 (1992) 1015.
- [8] L.R. Radovic and F. Rodríguez Reinoso in Chemistry and Physics of Carbon, P.A. Thrower (Ed.), Vol. 25, Marcel Dekker, NY, 1996 (pp.243-358).
- [9] P. Delhaes in Design and control of structure of advanced carbon materials for enhanced performance, B. Rand, S.P. Appleyard and M.F. Yardim (Eds.), NATO Science Series, SeriesE: Applied Sciences, Vol. 347. , Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1998 (pp.3-27)
- [10] Wang, X.; Li, Qunqing; Xie, Jing; Jin, Zhong; Wang, Jinyong; Li, Yan; Jiang, Kaili; Fan, Shoushan (2009). "Fabrication of Ultralong and Electrically Uniform Single-Walled Carbon Nanotubes on Clean Substrates". *Nano Letters*. **9** (9): 3137–3141
- [11] Greenville Whittaker, A. (1978). „The controversial carbon solid–liquid–vapour triple point”. *Nature*. 276: 695—696. *doi:10.1038/276695a0*

- [12] J.M. Zazula (1997). „On Graphite Transformations at High Temperature and Pressure Induced by Absorption of the LHC Beam” CERN. Pristupljeno 6. 6. 2009.
- [13] Simon MD, Geim AK (2000): Diamagnetic levitation: Flying frogs and floating magnets. *Journal of Applied Physics* 87, str. 6200–6204 doi:10.1063/1.372654
- [14] Ratner, Buddy D. (2004). Pyrolytic carbon. In *Biomaterials science: an introduction to materials in medicine*. Academic Press. p. 171-180. ISBN 0-12-582463-7. Google Book Search. Retrieved 7 July 2011.
- [15] F. Rodriguez-Reinoso. *Introduction to carbon Technologies*. Marsh, H., Heintz, E.A., Rodriguez-Reinoso, F. Eds., Publicaciones Universidad de Alicante, 1997.
- [16] M.J. Muñoz-Guillena, M.J. Illan-Gomez, J.M. Martin-Martinez, A. Linares-Solano and C. Salinas-Martinez de Lecea. *Energy Fuels* 6 (1992) 9.
- [17] F. Baker. *Science and Technology of Activated Carbon, Short Course*. CAM and Universidad de Alicante, 1994.
- [18] Roskill Metals and Mineral Reports, on website 10.11.2004 (<http://www.roskill.com/reports/activated>)
- [19] H. Jankowska, A. Swiatkowski and J. Choma. *Active Carbon*, Ellis Hardwood, Warsaw, 1991.
- [20] Umberto Quattrocchi, (2012.), *CRC World Dictionary of Medicinal and Poisonous Plants: Common Names, Scientific Names, Eponyms, Synonyms, and Etymology*, Florida, SAD: CRC Press, ISBN: 978-1420080445
- [21] B., Petković B., 1991. *Morfologija biljaka*, naučna knjiga, Beograd
- [22] M. Inagaki, L.J. R. Radović, *Carbon* 40 (2002) 2263
- [23] H. Jankowska, A. Swiatkowski and J. Choma. *Active Carbon*, Ellis Hardwood, Warsaw, 1991.
- [24] F. Salvador, M. J. Sanchez-Montero, C. Izquierdo, *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 14011.
- [25] T. Fujino, J. M. Calderon-Moreno, S. Swamy, T. Hirose, M. Yoshimura, *Solid State Ionics* 2002, 151, 197.

- [26] M. M. Titirici, A. Thomas, M. Antonietti, *New J. Chem.* 2007, 31, 787.
- [27] F. Bergius, *Die Anwendung hoher Drucke bei chemischen Vorgängen und eine Nachbildung des Entstehungsprozesses der Steinkohle*, Verlag Wilhelm Knapp, Halle an der Saale, Germany 1913.
- [28] E. Berl, A. Schmidt, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1932, 493, 97.
- [29] E. Berl, A. Schmidt, H. Koch, *Angew. Chem.* 1932, 45, 0517.
- [30] J. P. Schuhmacher, F. J. Huntjens, D. W. Vankrevelen, *Fuel* 1960, 39, 223.
- [31] S. Iijima, *Nature* 1991, 354, 56.
- [32] Q. Wang, H. Li, L. Q. Chen, X. J. Huang, *Carbon* 2001, 39, 2211.
- [33] X. M. Sun, Y. D. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 597.
- [34] B. Hu, S. H. Yu, K. Wang, L. Liu, X. W. Xu, *Dalton Trans.* 2008, 5414.
- [35] J.J. Pis, T.A. Centeno, M. Mahamud, A.B. Fuertes, J.B. Parra, J.A. Pajares and B.C. Bansal. *Fuel Process. Technol.* 47 (1996) 119.
- [36] F. Rodriguez-Reinoso, M. Molina-Sabio and M.T. Gonzalez. *Carbon* 33 (1995) 15.
- [37] T. Wigmans. *Carbon*, 27 (1989) 13.
- [38] K. Hashimoto, K. Miura, F. Yoshikawa and I. Imai. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 18 (1979) 72.
- [39] A. Linares-Solano, C. Salinas-Martínez de Lecea, D. Cazorla-Amorós and I. Martin-Gullon, *Energy Fuels* 14 (2000) 142.
- [40] F. Derbyshire, M Jagtoyen and M. Thwaites. *Porosity in Carbons*. J.W. Patrick (Ed.) Edward Arnold, London, 1995.
- [41] F. Derbyshire, *Science and Technology of Activated Carbon, Short Course*. CAM and Universidad de Alicante, 1994.
- [42] M. Jagtoyen and F. Derbyshire. *Carbon* 36 (1998) 1085
- [43] P. Chingombe, B. Saha, R.J. Wakeman, Effect of surface modification of an engineered activated carbon on the sorption of 2,4-dichlorophenoxy acetic acid and benazolin from water, *Journal of Colloid and Interface Science* 297 (2006) 434-442.
- [44] K. Nakagawa, S.R Mukai, T. Suzuki, H. Tamon, Gas adsorption on activated carbons from PET mixtures with a metal salt, *Carbon* 41 (2003) 823-831.

- [45] P. Girods, A. Dufour, V. Fierro, Y. Rogaume, C. Rogaume, A. Zoulalian, A. Celzard, Activated carbons prepared from wood particleboard wastes: Characterisation and phenol
- [46] S.D. Faust, O.M. Aly, Chemistry of water treatment, drugo izdanje, Taylor and Francis Group LCC, London, (1998) str. 134.
- [47] R.F. Egerton, Physical principles of electron microscopy: an introduction to TEM, SEM, and AEM, Springer Science, New York (2005).
- [48] M. Smisek and S. Cerny, in Active Carbon Manufacture, Properties and Applications, Elsevier, NY (1970).
- [49] S. Brunauer, P.H. Teller and E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 60 (1938) 309.
- [50] J.B. Parra, J.C. Desousa, R.C. Bansal, J.J. Pis and J.A. Pajares, Adsorp. Sci. Technol., 12 (1995) 51.
- [51] M.M. Dubinin, Carbon, 27 (1989) 457
- [52] L.R. Radovic and F. Rodríguez Reinoso in Chemistry and Physics of Carbon, P.A. Thrower (Ed.), Vol. 25, Marcel Dekker, NY, 1996 (pp.243-358).
- [53] C.A. León y León and L.R. Radovic, in Chemistry and Physics of Carbon, P.A. Thrower
- [54] L.R. Radović, I.F. Silva, J.I. Ume, J.A. Menendez, C.A. Leon y Leon, A.W. Scaronni, Carbon, 1997, 35:1339
- [55] J.A. Menendez, J. Phillips, B. Xia, L.R. Radović, Langmuir, 1996, 12: 4404
- [56] H.P. Boehm, (D.D. Eley H. Pines and P.B. Weisz, eds.), Adv. Catal., 16, Academic Press, New York, 1966, p. 179.
- [57] C.A. Leon y Leon and L.R. Radovic, (P.A. Thrower ed.), Chemistry and Physics of Carbon, 24, Marcel Dekker, New York, 1990, p. 212.
- [58] D. Rivin, Rubber. Chem. Technol., 44, (1971) 307
- [59] J. Jagiello, T.J. Bandosz and J.A. Schwarz, Carbon, 32 (1994) 1026.
- [60] J. Jagiello, T.J. Bandosz, K. Putyera and J.A. Schwarz, J. Colloid Interf. Sci., 172 (1995) 341.

- [61] J. Barkauskas and F.S. Cannon, Proc. Int. Carbon Conf. Oviedo, 2003, ISSN 84-607-8305-7.
- [62] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas and J.J.M. Orfao, Carbon, 37 (1999) 1379.
- [63] C.Q. Yang and J. R. Simms, Fuel, 74 (1995) 543
- [64] F.Kapteijn, J.A. Moulijn, S. Matzner and H.P. Boehm, Carbon, 37 (1999) 1143
- [65] P. Simon, Y. Gogotsi, Materials for electrochemical capacitors, Nat Mater 7 (11) (2008) 845.
- [66] C. Portet, G. Yushin, Y. Gogotsi, Electrochemical performance of carbon onions, nanodiamonds, carbon black and multiwalled nanotubes in electrical double layer capacitors, Carbon 45 (13) (2007) 2511.
- [67] J. Figueiredo, Functionalization of porous Carbon for catalytic applications, J. Mater. Chem. A 1 (2013) 9351.
- [68] Gordana Cirić-Marjanović, Igor Pašti, Slavko Mentus, One-dimensional nitrogen-containing carbon nanostructures, Progress in Materials Science 69 (2015) 61
- [69] F. Béguin, E. Frackowiak, Nanotextured carbons for electrochemical energy storage, in: Y. Gogotsi (Ed.),  
Nanomaterials Handbook, CRC Press/Taylor and Francis Group, New York, 2006 [chapter 26].
- [70] D. Wang, Z. Geng, B. Li, C. Zhang, High performance electrode materials for electric double layer capacitors based on biomass-derived activated carbons, Electrochim. Acta 173 (10) (2015) 377.
- [71] L. Wei, G. Yushin, Electrical double layer capacitors with activated sucrose-derived carbon electrodes, Carbon 49 (14) (2011) 4830.
- [72] E. Frackowiak, F. Béguin, Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors, Carbon 39 (6) (2001) 937.

- [73] G.A. Pandolfo, F.A. Hollenkamp, Carbon properties and their role in supercapacitors, *J. Power Sources* 157 (1) (2006) 11.
- [74] F. Béguin, E. Raymundo-Piñero, E. Frackowiak, Electrical Double-Layer Capacitors and Pseudocapacitors, in: F. Béguin, E. Frackowiak (Eds.), *Carbons for Electrochemical Energy Storage and Conversion Systems*, CRC Press/Taylor and Francis Group, New York, 2010 chapter 8.
- [75] H.A. Andreas, B.E. Conway, Examination of the double-layer capacitance of an high specificarea C-cloth electrode as titrated from acidic to alkaline pHs, *Electrochim. Acta* 51 (28) (2006) 6510.
- [76] E. Raymundo-Piñero, K. Kierzek, J. Machnikowski, F. Béguin, Relationship between the nanoporous texture of activated carbons and their capacitance properties in different electrolytes, *Carbon* 44 (12) (2006) 2498.
- [77] X.L. Chen, W.S. Li, C.L. Tan, W. Li, Y.Z. Wu, Improvement in electrochemical capacitance of carbon materials by nitric acid treatment, *J. Power Sources* 184 (2) (2008) 668.
- [78] T. Morimoto, K. Hiratsuka, Y. Sanada, K. Kurihara, Electric double-layer capacitor using organic electrolyte, *J. Power Sources* 60 (2) (1996) 239.
- [79] D. Hulicova, M. Seredych, G.Q. Lu, T.J. Bandoz, Combined Effect of Nitrogen- and Oxygen-Containing Functional Groups of Microporous Activated Carbon on its Electrochemical Performance in Supercapacitors, *Adv. Funct. Mater* 19 (3) (2009) 438.
- [80] L. Wei, G. Yushin, Electrical double layer capacitors with activated sucrose-derived carbon electrodes, *Carbon* 49 (14) (2011) 4830.
- [81] G.A. Pandolfo, F.A. Hollenkamp, Carbon properties and their role in supercapacitors, *J. Power Sources* 157 (1) (2006) 11.
- [82] 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.

- [83] M. Seredych, D. Hulicova–Jurcakova, G.Q. Lu, T.J. Bandoz, Surface functional groups of carbons and the effects of their chemical character, density and accessibility to ions on electrochemical performance, *Carbon* 46 (2011) (2008) 1475.
- [84] P. Simon, Y. Gogotsi, Charge storage mechanism in nanoporous carbons and its consequence for electrical double layer capacitors, *Phil. Trans. R. Soc. A* 368 (2010) 3457.
- [85] 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. Chem. Int. Ed.* 47 (18) (2008) 3392.
- [86] N. Gavrilov, I. Pašti, M. Vujković, J. Travas–Sejdić, G. Cirić–Marjanović, S. Menus, High-performance charge storage by N-containing nanostructured carbon derived from polyaniline, *Carbon* 50 (10) (2012) 3915.
- [87] K. Xia, Q. Gao, J. Jiang, J. Hu, Hierarchical porous carbon with controlled micropores and mesopores for supercapacitor electrode material, *Carbon* 46 (2008) 1718–1726.
- [88] T.E. Rufford, D. Hulicova-Jurcakova, Z. Zhu, G.Q. Lu, Empirical Analysis of the Contributions of Mesopores and Micropores to the Double-layer Capacitance of Carbons, *J. Phys.Chem C* 113 (2009) 19335–19343.
- [89] K. Fic, E. Frackowiak, F. Béguin, Unusual energy enhancement in carbon-based electrochemical capacitors, *J. Mater. Chem* 22 (2012) 24213.
- [90] P.Y.L. Foo, L.Y. Lee, Preparation of activated carbon from parkia speciosa podby chemical activation, in: *Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science, Vol. II, WCECS 2010, October 20–22, San Francisco, USA, 2010*, pp. 1–5.
- [91] P. Kleszyk, P. Ratajczak, P. Skowron, J. Jagiello, Q. Abbas, E. Frackowiak, F. Béguin, Carbons with narrow pore size distribution prepared by simultaneous carbonization and self-activation of tobacco stems and their application to supercapacitors, *Carbon* 81 (2015) 148–157.
- [92] TAPPI/ANSI T 257 cm-12:201, Sampling and Preparing Wood for Analysis, Test Method, Revised March, 2013, Available at: [www.tappi.org/content/pdf/standards/tm\\_guidelines\\_complete.pdf](http://www.tappi.org/content/pdf/standards/tm_guidelines_complete.pdf).

- [93] T 264, Preparation of Wood for Chemical Analysis, Test Method T264 cm-97:2002, Revised March, 2013, Available at: [www.tappi.org/content/pdf/standards/tm-guidelines-complete.pdf](http://www.tappi.org/content/pdf/standards/tm-guidelines-complete.pdf).
- [94] B.L. Browning, Methods of Wood Chemistry, Vol. 2, Interscience Publishers New York, London, Sydney, 1967, pp. 561–587.
- [95] A.G. Schoening, G. Johansson, Absorptiometric determination of acid-soluble lignin in semichemical bisulfite pulps and in some woods and plants, *Svensk Papperstidning* 68 (1965) 607–613.
- [96] TAPPI UM 250, Standard method, acid-soluble lignin in wood and pulp, in: 1991 TAPPI Useful Methods, Tappi, Atlanta, GA, USA, 1991.
- [97] TAPPI T 207, Standard method, water solubility of wood and pulp, in: 1999 TAPPI Useful Methods, Tappi, Atlanta, GA, USA, 1999.
- [98] ASTM D1102-84, Standard Test Method for Ash in Wood, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.
- [99] D. Dollimore, G.R. Heal, An improved method for the calculation of pore size distribution from adsorption data, *J. Appl. Chem.* 14 (3) (1964) 109.
- [100] M.M. Dubinin, Physical adsorption of gases and vapours in micropores, in: D.A. Cadenhead (Ed.), *Progress in Surface and Membrane Science*, 9, Academic Press, New York, 1975, pp. 1–70.
- [101] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, *Adsorption, surface area and porosity*, Academic Press, London, 1982, pp. 195.
- [102] G. Horvath, K. Kawazoe, Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon, *J. Chem. Eng. Jpn.* 16 (6) (1983) 470.
- [103] Kaneko K, Ishii C, Ruike M, Kuwabara H. Origin of superhigh surface area and microcrystalline graphitic structures of activated carbons. *Carbon* 1992;30(7):1075–88.
- [104] Kruk M, Jaroniec M, Gadkaree KP. Nitrogen adsorption studies of novel synthetic active carbons. *J Colloid Interface Sci* 1997;192(1):250–6.



- [105] Kaneko K, Ishii C, Kanoh H, Hanzawa Y, Setoyama N, Suzuki T. Characterization of porous carbons with high resolution as-analysis and low temperature magnetic susceptibility. *Adv Colloid Interface Sci* 1998;76–77:295–320.
- [106] L. Wilson, W.Y. Weihong, W. Blasiak, G.R. John, C.F. Mhilu, Thermal characterization of tropical biomass feedstocks. *Energy Convers. Manag.* 52 (2011) 191-198.
- [107] M. Haiyu, W. Shuzhong, C. Lin, W. Zhiqiang, Z. Jun, Thermal behavior and the evolution of char structure during co-pyrolysis of platanus wood blends with different rank coals from northern China, *Fuel* 158 (2015) 602-611.
- [108] Y. El May, M. Jeguirim, S. Dorge, G. Trouvé, R. Said, Thermogravimetric analysis and kinetic study on palm of *phoenix dactylifera L.*, The Seventh Mediterranean Combustion Symposium, Chia Laguna, Cagliari, Sardinia, Italy, September 11-15, MCS 7, 2011, pp. 1-9.
- [109] A. Bendahou, A. Dfresne, H. Kaddami, Y. Habibi, Isolation and structural characterization of hemicelluloses from palm of *Phoenix dactylifera L.*, *Carbohydr. Polym.* 68 (2007) 601–608.
- [110] V. Strezov, System approach to biomass pyrolysis: product characterization, *Bionature 2012*, in: P. Din, P. Lorenz (Eds.), The Third International Conference on Bioenvironment, Biodiversity and Renewable Energies, IARIA, Conference, St. Maarten, The Netherlands Antilles, March 25–30, 2012, pp. 7–11, ISBN:978-1-61208-191-5.
- [111] N. Vathvarothai, J. Ness, Q.J. Yu, An investigation of thermal behaviour of biomass and coal during copyrolysis using thermogravimetric analysis, *Int. J. Energy Res.* 38 (2014) 1145–1154.
- [112] R.M. Rowell, R. Pettersen, M.A. Tshabalala, in: R.M. Rowell (Ed.), *Cell Wall Chemistry*, In: *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*, 2nd Edition, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL 33487-2742, USA, 2013, pp. 33–75.

- [113] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, et al., Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603.
- [114] M.A. Montes–Morán, D. Suárez, J.A. Menéndez, E. Fuente, On the nature of basic sites on carbon surfaces: An overview, *Carbon* 42 (7) (2004) 1219.
- [115] M. Jagtoyen, F. Derbyshire, Activated carbons from yellow poplar and white oak by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation, *Carbon* 36 (1998) 1085–97.
- [116] V. Dodevski, M. Stojmenović, M. Vujković, J. Krstić, S. Krstić, D. Bajuk-Bogdanović, B. Kuzmanović, B. Kaluđerović, S. Mentus, Complex insight into the charge storage behavior of active carbons obtained by carbonization of the plane tree seed, *Electrochim. Acta* 222 (2016) 156–171.
- [117] A. Emandi, C.I. Vasiliu, P. Budrugaec, I. Stamatina, Quantitative investigation of wood composition by integrated FT-IR and thermogravimetric methods, *Cellulose Chem. Tech.* 45 (2011) 579–584.
- [118] E.M. Ejikeme, P.C.N. Ejikeme, B.N. Abalu, Equilibrium, kinetics and thermodynamics studies on MB adsorption using hamburger seed shell activated carbon, *Int. J. Eng. Technol.* 14 (2014) 74–83.
- [119] B.V. Kaludžerović, V.M. Jovanović, S.I. Stevanović, Ž.D. Bogdanov, Characterization of nanoporous carbon fibrous materials obtained by chemical activation of plane tree seed under ultrasonic irradiation, *Ultrasonics Sonochemistry* 21 (2014) 782.
- [120] I. I. Gurten, M. Ozmak, E. Yagmur, Z. Aktas, Preparation and characterisation of activated carbon from waste tea using K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. *Biomass Bioenergy*, 37 (2012) 73–81.
- [121] G. Beamson, D. Briggs, *High Resolution XPS of Organic Polymers: The Scienta ESCA300 Database*, Wiley New York, USA, Chichester [England], 1992, pp. 1–295.
- [122] P. Solis-Fernandez, J.I. Paredes, S. Villar-Rodil, L. Guardia, M.J. Fernandez-Merino, G. Dobrik, L.P. Biro, A. Martinez-Alonso, J.M.D. Tascon, Global and local

oxidation behavior of reduced graphene oxide, *J. Phys.Chem. C* 115 (2011) 7956–7966.

[123] G. de la Puente, J.J. Pis, J.A. Menéndez, P. Grange, Thermal stability of oxygenated functions in activated carbons, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 43 (1997)125–138.

[124] C. Nethravathi, B. Viswanath, C. Shivakumara, N. Mahadevaiah, M. Rajamathi, The production of smectite clay/graphene composites through delamination and co-stacking, *Carbon* 46 (2008) 1773–1781

[125] H. Yang, C. Shan, F. Li, D. Han, Q. Zhang, L. Niu, Covalent functionalization of polydisperse chemically-converted graphene sheets with amine-terminated ionic liquid, *Chem. Commun.* 26 (2009) 3880–3882.

[126] A. Alabadi, S. Razzaque, Y. Yang, S. Chen, B. Tan, Highly porous activated carbon materials from carbonized biomass with high CO<sub>2</sub> capturing capacity, *Chem. Eng. J.* 281 (2015) 606–612.

[127] D.Y. Qu, Studies of the activated carbons used in double layer capacitors, *J. Power Sources*, 109 (2002) 403–11.

[128] AR Mohamed, M Mohammadi, G. N. Darzi, Preparation of carbon molecular sieve from lignocellulosic biomass: A review. *Renew Sust Energ Rev* 14 (2010) 1591–9.

[129] Alvarez et al. *Bioresource technology* 2014 vol 170 page 132-137,

[130] B.V. Kaludjerović, V.M. Jovanović, S.I. Stevanović, Ž.D. Bogdanov, Characterization of nanoporous carbon fibrous materials obtained by chemical activation of plane tree seed under ultrasonic irradiation, *Ultrasonics Sonochemistry* 21 (2014) 782

[131] L.-T. Song, Z.-Y. Wu, H.-W. Liang, F. Zhou, Z.-Y. Yu, L. Xu, Z. Pan, S.-H. Yun, Macroscopic-scale synthesis of nitrogen-doped carbon nanofiber aerogels by template-directed hydrothermal carbonization of nitrogen-containing carbohydrates, *Nano Energy* 19 (2016) 117–2.7

- [132] L.-T. Song, Z.-Y. Wu, F. Zhou, H.-W. Liang, Z.-Y. Yu, S.-H. Yu. Sustainable Hydrothermal Carbonization Synthesis of Iron/Nitrogen-Doped Carbon Nanofiber Aerogels as Electrocatalysts for Oxygen Reduction, *Small*, 46 (2016) 6398–406.
- [133] H.-W. Liang, X. Cao, W.-J. Zhang, H.-T. Lin, F. Zhou, L.-F. Chen, S.-H. Yu. Robust and Highly Efficient Free-Standing Carbonaceous Nanofiber Membranes for Water Purification, *Adv. Funct. Mater.*, 21 (2011) 3851–8.
- [134] H.-W. Liang, Q.-F. Guan, L.-F. Chen, Z. Zhu, W.-J. Zhang, S.-H. Yu. Macroscopic-Scale Template Synthesis of Robust Carbonaceous Nanofiber Hydrogels and Aerogels and Their Applications, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51 (2012) 5101–5.
- [135] Vladimir Dodevski, Bojan Janković, Marija Stojmenović, Sanja Krstić, Jasmina Popović, Maja C. Pagnacco, Maja Popović, Snežana Pašalić, Plane tree seed biomass used for preparation of activated carbons(AC) derived from pyrolysis. Modeling the activation process, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 522 (2017) 83–96
- [136] V. Khomenko, E. Raymundo-Piñero, F. Béguin, A new type of high energy capacitor with nanoporous carbon electrodes in aqueous electrolyte, *J. Power Sources* 195 (13) (2010) 4234.
- [137] M.A. Montes-Morán, D. Suárez, J.A. Menéndez, E. Fuente, On the nature of basic sites on carbon surfaces: An overview, *Carbon* 42 (7) (2004) 1219.
- [138] K. Jurewicz, E. Frackowiak, F. Béguin, Towards the mechanism of electrochemical hydrogen storage in nanostructured carbon materials, *Appl. Phys. A* 78 (2004) 981.
- [139] P. Simon, Y. Gogotsi, Charge storage mechanism in nanoporous carbons and its consequence for electrical double layer capacitors, *Phil. Trans. R. Soc. A* 368 (2010) 3457.
- [140] K. Fic, E. Frackowiak, F. Béguin, Unusual energy enhancement in carbon-based electrochemical capacitors, *J. Mater. Chem* 22 (2012) 24213.
- [141] S. Karagoz, T. Tay, S. Ucar, M. Erdem, Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption, *Bioresour. Technol.* **99** (2008) 6214–6222.

- [142] Mohammad Peydayesh, Ahmad Rahbar-Kelishami, Adsorption of methylene blue onto *Platanus orientalis* leaf powder: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 21 (2015) 1014–1019.
- [143] G. Annadurai, R.-S. Juang, D.-J. Lee, *J. Hazard. Mater.* 92 (2002) 263.
- [144] X. Han, W. Wang, X. Ma, *Chem. Eng. J.* 171 (2011) 1.
- [145] M. Ghaedi, M.D. Ghazanfarkhani, S. Khodadoust, N. Sohrabi, M. Oftade, *J. Ind. Eng. Chem.* (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2013.10.039>.
- [146] Y. Yao, F. Xu, M. Chen, Z. Xu, Z. Zhu, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 3040.

## BIOGRAFIJA AUTORA

Kandidat Vladimir Dodevski, rođen je 20.02.1984. godine u Beogradu. Posle završene osnovne škole u Beogradu upisuje e.t.š. Nikola Tesla u Beogradu koju završava 2003. godine kada upisuje Tehnološko - metalurški fakultet, Univerziteta u Beogradu. Diplomirao je 2010. godine na smeru Inženjerstvo materijala sa ocenom 10, odbranivši diplomski rad sa temom „Dinamičko - mehanička i termička svojstva kompozitnih materijala polietilen - elektrofilterski pepeo“. Godine 2010. upisuje doktorske studije na smeru Inženjerstvo materijala, gde je u oktobru 2013. godine odbranio završni rad pod nazivom „Sinteza i karakterizacija nano-poroznih ugljeničnih materijala dobijenih hidrotermalnim tretmanom“ sa ocenom 10. U okviru doktorskih studija položio je sve ispite predviđene studijskim programom, sa prosečnom ocenom 9,31. Vladimir Dodevski, diplomirani inženjer tehnologije, master, od februara 2011. godine stalno je zaposlen u Institutu nuklearnih nauka „Vinča“ u Laboratoriji za materijale. Angažovan je na projektu: „Funkcionalni, funkcionalizovani usavršeni nano materijali“, Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (broj projekta III 45005). gde je uključen na istraživanjima vezanim za dobijanje ugljeničnih nanostrukturnih materijala postupkom hidrotermalne karbonizacije. Publikovao je do sada kao autor ili koautor 5 radova u vrhunskom međunarodnom časopisu (M21), 1 rad u istaknutom međunarodnom časopisu (M22), 2 rada u međunarodnom časopisu (M23), 3 rada u časopisu međunarodnog značaja verifikovanog posebnom odlukom (M24) i 18 saopštenja na međunarodnim konferencijama štampana u izvodu i celini (M33,34). Zvanje istraživač saradnik je stekao 2012. godine a reizbor 2015. godine. Član je saveza inženjera i tehničara Srbije.

## M 21 Rad u vrhunskom časopisu međunarodnog značaja

1. B. V. Kaludjerović, M.S. Trtica, B.B. Radak, J. M. Stašić, S. S. Krstić Mušović, **V.M. Dodevski**, ANALYSIS OF THE INTERACTION OF PULSED LASER WITH NANOPOROUS ACTIVATED CARBON CLOTH, J. Mater. Sci. Techn. 27 (11), 2011, 979-984.
2. Stojmenovic Marija, Zunic Milan, Gulicovski Jelena J, Bajuk-Bogdanovic Danica, V. Holclajtner-Antunovic, Ivanka D. **Dodevski Vladimir M**, Mentus Slavko V. STRUCTURAL, MORPHOLOGICAL, AND ELECTRICAL PROPERTIES OF DOPED CERIA AS A SOLID ELECTROLYTE FOR INTERMEDIATE-TEMPERATURE SOLID OXIDE FUEL CELLS, J. Mater. Sci., 50 (10), 2015, 3781-3794.
3. M. Stojmenović, M. Vujković, Lj. Matović, J. Krstić, A. Đukić, **V. Dodevski**, S. Živković, S. Mentus, COMPLEX INVESTIGATION OF CHARGE STORAGE BEHAVIOR OF MICROPOROUS CARBON SYNTHESIZED BY ZEOLITE TEMPLATE, Microporous and Mesoporous materials, 228, 2016., 94-106, ISSN: 1387-1811
4. M. Stojmenović, M. Žunić, J. Gulicovski, **V. Dodevski**, M. Prekajski, A. Radulović, S. Mentus, STRUCTURAL, MORPHOLOGICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_{2-\Delta}$  ( $x=0.005-0.02$ ) SOLID SOLUTIONS doi:10.1016/j.ceramint.2016.06.007, ISSN: 0272-8842, Ceramics International, 2016.,
5. **V. Dodevski**, M. Stojmenović, M. Vujković, J. Krstić, S. Krstić, D. Bajuk-Bogdanović, B. Kuzmanović, B. Kaluđerović, S. Mentus, COMPLEX INSIGHT INTO THE CHARGE STORAGE BEHAVIOR OF ACTIVE CARBONS OBTAINED BY CARBONIZATION OF THE PLANE TREE SEED, Electrochim. Acta 222 (2016) 156–171.

## **M22 - Rad u istaknutom međunarodnom časopisu**

1. **Vladimir Dodevski**, Bojan Janković, Marija Stojmenović, Sanja Krstić, Jasmina Popović, Maja C. Pagnacco, Maja Popović, Snežana Pašalić, PLANE TREE SEED BIOMASS USED FOR PREPARATION OF ACTIVATED CARBONS (AC) DERIVED FROM PYROLYSIS. MODELING THE ACTIVATION PROCESS, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 522 (2017) 83–96

## **M23 - Rad u međunarodnom časopisu**

1. M. Stojmenović, M.C. Pagnacco, **V. Dodevski**, J. Gulicovski, M. Žunić, S. Bošković, STUDIES ON STRUCTURAL AND MORPHOLOGICAL PROPERTIES OF MULTIDOPED CERIA  $CE_{0.8}Nd_{0.0025}Sm_{0.0025}Gd_{0.005}Dy_{0.095}Y_{0.095}O_{2-\delta}$  ( $x = 0.2$ ) AS SOLID SOLUTIONS, Journal of Spectroscopy, Volume 2016, Article ID 5184542, 9. pages, ISSN: 2314-4920
2. **Vladimir Dodevski**, Branka Kaluđerović, Sanja Krstić, Vuk Spasojević, Snežana Trifunović, Petar Uskoković, Aleksandar Marinković, OPTIMIZATION OF ACTIVE CARBONACEOUS MATERIAL OBTAINED BY LOW HYDROTHERMAL CARBONIZATION OF PLANE TREE SEED WITH  $H_3PO_4$ , Journal of Nano Research, Vol. 48, pp 71-84, ISSN: 1661-9897,

## **M24 - Rad u časopisu međunarodnog značaja verifikovanog posebnom odlukom**

1. Branka V. Kaluđerović, Sanja Krstić Mušović, **Vladimir Dodevski**, Radoslav Aleksić, Anđelika Pantelić, UTICAJ PARAMETARA PROCESA NA KARBONSKE MIKROSFERE SINTETIZOVANE HIDROTHERMALNOM KARBONIZACIJOM, Zaštita materijala, Vol. LIV, No.4, 2013: 377 – 380
2. Sanja Krstić, Branka Kaluđerović, **Vladimir Dodevski**, Anđelka Z. Bjelajac STRUCTURAL PROPERTIES OF CARBON MICROSPHERES OBTAINED BY



HYDROTHERMAL TREATMENT OF FRUCTOSE *Zaštita materijala*, Vol. LVI, No.2, 2015: 155-159.

3. Branka V. Kaluđerović, Djuro Čokeša, **Vladimir Dodevski**, Sanja Krstić, Vladislava M. Jovanović, DIRECT SYNTHESIS OF NOBLE METAL NANOSTRUCTURES ON CARBON SUPPORT BY HYDROTHERMAL PROCESS, *Zaštita materijala*, Vol. 56, No.4, 2015: 409-412.

### **M34 - Saopštenja na medjunarodnim konferencijama štampana u izvodu**

1. **V.M. Dodevski**, B.V. Kaluđerović, S.S. Krstić Mušović, INFLUENCE OF THE pH ON THE FORMATION OF POROUS CARBON PREPARED FROM TREE WASTE, Program & Book of Abstracts of the PreCarb-12, Surface Chemistry and Performance of Carbon Materials, The Pre-Symposium of the 2012 World Carbon Conference, Budapest, Hungary, 15-16 June 2012, p.51.
2. S.S. Krstić Mušović, B.V. Kaluđerović, **V.M. Dodevski** INFLUENCE OF THE pH ON THE FORMATION OF POROUS CARBONS PREPARED FROM HYDROCHARS, *ibid*, p.53.
3. Branka V. Kaluđerović, Sanja Krstić Mušović, **Vladimir Dodevski**, Radoslav Aleksić, EFFECT OF PROCESS PARAMETERS ON THE CARBON MICROSPHERE SYNTHESIZED BY HYDROTHERMAL CARBONIZATION III International Congress "Engineering, Environment and Materials in Processing Industry" March 4th-6th 2013 Jahorina, Bosnia and Herzegovina, Book of abstracts: p.361-362
4. Branka Kaludjerović, Sanja Krstić Mušović, **Vladimir Dodevski**, Radoslav Aleksić STRUCTURE AND MORPHOLOGY OF SILVER IN AG/C HYBRID OBTAINED BY HYDROTHERMAL ROUTE The Second Conference of the Serbian Ceramic Society, Belgrade, Serbia, June 5-7, 2013; Book of abstracts: p. 75
5. Sanja Krstić Mušović, Branka Kaludjerović, **Vladimir Dodevski**, Radoslav Aleksić, Anđelika Bjelajac STRUCTURAL PROPERTIES OF HYDROCHAR OBTAINED BY HYDROTHERMAL TREATMENT OF FRUCTOSE *Ibid*, Book of abstracts: p. 80; ISBN 978-86-80109-18-3

6. **Vladimir Dodevski**, Branka Kaludjerović, Sanja Krstić Mušović, Radoslav Aleksić, Anđelika Bjelajac HYDROTHERMAL CARBONIZATION OF PLANE TREE SEED Ibid, Book of abstracts: p. 80; ISBN 978-86-80109-18-3
7. **Vladimir Dodevski**, Branka Kaludjerović, Sanja Krstić Mušović, Radoslav Aleksić, SURFACE CHARACTERIZATION OF ACTIVE CARBON MATERIAL PREPARED FROM TREE WASTE BY HYDROTHERMAL CARBONIZATION PROCESS YUCOMAT 2013, September 2-6, 2013, Herceg Novi, Montenegro, Book of abstracts: p. 67
8. Branka V. Kaluđerović, Djuro Čokeša, **Vladimir Dodevski**, Sanja Krstić, Vladislava M. Jovanović DIRECT SYNTHESIS OF NOBLE METAL NANOSTRUCTURES ON CARBON SUPPORT BY HYDROTHERMAL PROCESS IV International Congress “Engineering, Environment and Materials in Processing Industry“ March 4th-6th 2015 Jahorina, Bosnia and Herzegovina, Book of abstracts: p. 911-916
9. Sanja Krstić, Branka Kaluđerović, **Vladimir Dodevski**, Đuro Čokeša, Danijela Brković PREPARATION OF ACTIVE CARBON MICROSPHERES BY HYDROTHERMAL TREATMENT OF FRUCTOSE AND METHYLENE BLUE ADSORPTION KINETICS  
IV International Congress “Engineering, Environment and Materials in Processing Industry“ March 4th-6th 2015 Jahorina, Bosnia and Herzegovina, Book of abstracts: p. 1187-1193.
10. **Vladimir Dodevski**, Branka Kaludjerović, Sanja Krstić, Danijela Brković PREPARATION OF ACTIVE CARBON BY HYDROTHERMAL CARBONIZATION ACTIVATED WITH PHOSPHORIC ACID AND INFLUENCE CHEMICAL AGENTS ON FUNCTIONAL GROUPS, IV International Congress “Engineering, Environment and Materials in Processing Industry“ March 4th-6th 2015 Jahorina, Bosnia and Herzegovina, Book of abstracts: p. 1216-1220.
11. **Vladimir Dodevski**, Branka Kaludjerović, Sanja Krstić, Đuro Čokeša, Danijela Brković ADSORPTION OF METHYLENE BLUE DYE ON ACTIVATED CARBON OBTAINED FROM THE FRUIT OF PLANE TREE  
IV International Congress “Engineering, Environment and Materials in Processing

Industry“ March 4th-6th 2015 Jahorina, Bosnia and Herzegovina, Book of abstracts: p. 1221-1225.

12. Sanja Krstić, Branka Kaluđerović, **Vladimir Dodevski**, Anđelika Bjelajac  
PREPARATION OF CARBONACEOUS MICROSPHERES BY  
HYDROTHERMAL TREATMENT OF FRUCTOSE WITH PHOSPHORIC ACID  
AND DIAMETER SIZE COMPARISON, The Third Conference of The Serbian  
Society for Ceramic Materials, Belgrade, Serbia, June 15-17, 2015; Book of  
abstracts: p. 89. ; ISBN 978-86-80109-19-0
13. **Vladimir Dodevski**, Branka Kaluđerović, Sanja Krstić  
PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF ACTIVE CARBON FROM  
BIOWASTE PLANE TREE SEED FRUIT USING H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, *ibid*: p. 91
14. B. V. Kaludjerović, V. Mandusic, DJ. Cokesa, **V. Dodevski**, Sanja Krstić  
NANOPOROUS CARBONACEOUS MATERIAL OBTAINED BY  
HYDROTHERMAL CARBONIZATION PROCESS, 2nd International  
Symposium on Nanoparticles/Nanomaterials and Applications, Caparica, Portugal,  
18<sup>th</sup>-21<sup>st</sup> January 2016, Proceedings Book, O39A, p. 96.
15. M. Rosić, M Stojmenović, J. Zagorac, J. Gulicovski, **V. Dodevski**, D. Jordanov  
and B. Matović, ELECTRICAL PROPERTIES OF CA<sub>1</sub>-XGD<sub>X</sub>MNO<sub>3</sub> (X = 0.05,  
0.1, 0.15, 0.20) NANOPOWDERS, The Third Conference of The Serbian Society  
for Ceramic Materials, Belgrade, Serbia, June 15-17, 2015; Book of abstracts: p.  
109. ; ISBN 978-86-80109-19-0
16. Branka Kaluđerović, Vesna Mandušić, Đuro Čokeša, **Vladimir Dodevski**, Sanja  
Krstić, Dragana Vručinić, CARBONACEOUS MATERIAL OBTAINED BY  
HYDROTHERMAL CARBONIZATION PROCESS - ANTIMICROBIAL  
EFFECTS, 48th International Conference on Mining and Metallurgy, Bor, Serbia,  
September 28 to October 01, 2016, ISBN 978-86-6305-047-1
17. **V. Dodevski**, B. Janković, A. Devečerski, S. Krstić, M. Kragović, M.  
Stojmenović, NOVEL MATERIAL OBTAINED FROM POPLAR FLUFF AND  
POTENTIAL APPLICATION IN INDUSTRY, Third regional roundtable:  
Refractory, process industry, nanotechnologies and nanomedicine, Rosov Pinn,  
Mountain Avala, Belgrade, Serbia, June 1-2, 2017, Book of abstracts: p. 67

18. Bojan Ž. Janković, **Vladimir M. Dodevski**, Marija D. Stojmenović, Sanja S. Krstić, Jasmina J. Popović, Branka V. Kaluđerović, CHARACTERIZATION ANALYSIS OF RAW AND PYROLYSED PLANE TREE SEED (PTS) SAMPLES FOR ITS APPLICATION IN CARBON CAPTURE AND STORAGE (CCS) TECHNOLOGY, 1st Journal of Thermal Analysis and Calorimetry Conference and 6th Thermoanalytical Conference, June 6-9, 2017/Budapest, Hungary, Book of abstracts: p. 68 ; ISBN 978-963-454-098-4

Прилог 1.

### Изјава о ауторству

Потписани-а Владимир М. Додевски

број индекса 4054/10

#### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом: Синтеза, карактеризација и примена активних угљеничних материјала добијених од плода платана

резултат сопственог истраживачког рада,

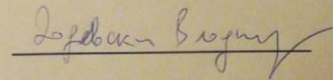
да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,

да су резултати коректно наведени и

да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 20.11.2017





Прилог 2.

**Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада**

Име и презиме аутора \_\_\_\_\_ Владимир М. Додевски \_\_\_\_\_

Број индекса \_\_\_\_\_ 4054/10 \_\_\_\_\_

Студијски програм \_\_\_\_\_ Инжењерство материјала \_\_\_\_\_

Наслов рада \_\_\_\_\_ Синтеза, карактеризација и примена угљеничних материјала добијених од плода платана \_\_\_\_\_

Ментор \_\_\_\_\_ др Петар Ускоковић и др Бранка Калуђеровић \_\_\_\_\_

Потписани/а \_\_\_\_\_ Дордеван Водичић \_\_\_\_\_

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, 20.11.2017.

Дордеван Водичић

Прилог 3.

**Изјава о коришћењу**

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

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, 20. 11. 2017.

Зоран Вукчић