

Superkondenzatori pripremljeni od ugljikovih nanočestica kao elektrodnih materijala

Ivanković, Petra

Master's thesis / Diplomski rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:372089>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-18**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Petra Ivanković

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Petra Ivanković

SUPERKONDENZATORI PRIPRAVLJENI OD UGLJIKOVIH
NANO-ČESTICA KAO ELEKTRODNIH MATERIJALA

Voditelj rada: prof. dr. sc. Zoran Mandić

Članovi ispitnog povjerenstva: prof. dr. sc. Zoran Mandić

prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

izv. prof. dr. sc. Vladimir Dananić

Zagreb, 2023

Zahvaljujem svom mentoru, prof. dr. sc. Zoranu Mandiću na ukazanom povjerenju, prenesenom znanju, pruženoj pomoći i strpljenju tijekom izrade diplomskog rada. Također se zahvaljujem mag.appl.chem. Vedranu Petriću, mag.appl.chem. Grguru Mihalinecu i dr. sc. Denisu Sačeru na pomoći prilikom izvedbe eksperimentalnog dijela rada. Hvala mojim kolegama i prijateljima na uspominama za cijeli život. Hvala Josipu na podršci i motivaciji. Najviše hvala mojoj obitelji, posebno roditeljima i bratu, na svemu pruženom.

SAŽETAK

Svrha ovog rada bila je pripremiti superkondenzatore od dva različita elektrodna materijala i testirati njihova elektrokemijska svojstva. Uspoređivane su dvije vrste aktivnih ugljika: Norit DLC SUPER 30 i NC (OVIA INOVACIJE). Sastavljena su dva superkondenzatora; jedan s elektrodama od Norita i drugi s elektrodama od NC-a. Superkondenzatori su testirani EIS-om, cikličkom voltametrijom i metodom punjenja/pražnjenja. EIS se provodila pri potencijalu 0 V u rasponu frekvencija od 10 mHz do 100 kHz. Ciklička voltometrija provodila se u dvoelektrodnom sustavu kroz tri ciklusa s brzinom promjene potencijala 20 mV s^{-1} , a raspon potencijala iznosio je od 0 V do 2 V. Galvanostatsko punjenje/pražnjenje provodilo se i u dvoelektrodnom i u troelektrodnom sustavu kroz 30 ciklusa uz stalnu struju od 20 mA. Na kraju su se opet ponovljeni EIS i ciklička voltometrija pod opisanim uvjetima. Materijali aktivnih ugljika okarakterizirani su FTIR analizom, DLS-om i termogravimetrijom.

Rezultati dobiveni EIS-om prikazani su grafički Nyquistovim prikazom. Za NC otpori su gotovo jednaki prije i nakon rada superkondenzatora, dok se kod Norita značajno poveća otpor nakon 30 ciklusa punjenja i pražnjenja. Iz rezultata cikličke voltetrije primjećuje se da kod NC superkondenzatora nakon 30 ciklusa punjenja i pražnjenja dobivena struja postiže gotovo konstantnu vrijednost te bolje kapacitivne karakteristike. To znači da je kod NC superkondenzatora došlo do aktiviranja elektrodne površine i/ili porozne strukture materijala pa je i izmjena iona između pora unutar elektrode i otopine olakšana. To nije bio slučaj kod superkondenzatora s Norit ugljikom. Prema kapacitetima superkondenzatora, izračunatim iz krivulja punjenja i pražnjenja u dvoelektrodnom i troelektrodnom sustavu, može se zaključiti da NC ima veći kapacitet.

Ključne riječi: superkondenzatori, aktivni ugljik, elektrokemijska impedancijska spektroskopija, ciklička voltometrija, galvanostatsko punjenje/pražnjenje.

ABSTRACT

The purpose of this work was to prepare supercapacitors from two different electrode materials and test their electrochemical properties. Two types of activated carbons were compared; Norit DLC SUPER 30 and NC. Two supercapacitors were assembled, one with Norit electrodes and the other with NC electrodes. The supercapacitors were tested by EIS, cyclic voltammetry and the charge/discharge method. EIS was performed at a potential of 0 V in the frequency range from 10 mHz to 100 kHz. Cyclic voltammetry was carried out in a two-electrode system through three cycles with a potential scan rate of 20 mV s⁻¹, and the potential range was from 0 V to 2 V. Galvanostatic charging/discharging was carried out both in a two-electrode and in a three-electrode system through 30 cycles with a constant current of 20 mA. At the end, EIS and cyclic voltammetry were repeated under the described conditions. Activated carbon materials were characterized by FTIR analysis, DLS and thermogravimetry.

The results obtained by EIS are shown graphically using the Nyquist plot. For NC, the resistances are almost the same before and after the operation of the supercapacitor, while for Norit, the resistance increases significantly after 30 charging and discharging cycles. From the results of cyclic voltammetry, it can be observed that with NC supercapacitors, after 30 cycles of charging and discharging, the obtained current reaches an almost constant value and better capacitance characteristics. This means that with the NC supercapacitor, the electrode surface and/or the porous structure of the material has been activated, so the exchange of ions between the pores inside the electrode and the solution is facilitated. This was not the case with the Norit carbon supercapacitor. According to the supercapacitor capacitance, calculated from the charge and discharge curves in the two-electrode and three-electrode systems, it can be concluded that the NC has a higher capacitance.

Key words: supercapacitors, activated carbon, electrochemical impedance spectroscopy, cyclic voltammetry, galvanostatic charge/discharge.

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKE SPOZNAJE	2
2.1. Superkondenzatori.....	3
2.2. Elektroдни materijali u superkondenzatorima	7
2.2.1. Aktivni ugljik	8
2.2.2. Ugljikove nanocijevi.....	8
2.2.3. Grafen	9
2.3. Elektrokemijske metode	10
2.3.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija.....	10
2.3.2. Ciklička voltometrija.....	13
2.3.3. Metoda galvanostatskog punjenja/praznjenja	14
2.4. Metode karakterizacije materijala	15
2.4.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR).....	15
2.4.2. Dinamičko raspršivanje svjetlosti (DLS <i>engl. Dinamic Light Scattering</i>)	17
2.4.3. Termogravimetrija	18
3. EKPERIMENTALNI DIO	20
3.1. Izrada superkondenzatora.....	20
3.2. Testiranje superkondenzatora.....	22
3.3. Karakterizacija materijala	22
4. REZULTATI	24
4.1. Rezultati elektrokemijskih ispitivanja	24
4.2. Rezultati karakterizacije materijala	32
5. RASPRAVA	36
6. ZAKLJUČAK	42
7. POPIS SIMBOLA I KRATICA	43
LITERATURA	46

1. UVOD

Posljednjih godina svjedočimo tehnološkom napretku našeg društva. S mnogobrojnim novim tehnologijama, stigla je i ovisnost o električnoj energiji. Skoro nijedan segment današnjeg života ne bi bio moguć bez električne energije. Iako se većina električne energije i dalje dobiva iz fosilnih goriva, sve se više napora, truda i novaca ulaže u obnovljive izvore energije. Fosilna goriva su neobnovljivi izvori energije dostupni u ograničenim količinama. Većina emisije stakleničkih plinova potječe iz sagorijevanja fosilnih goriva što ih čini jednim od glavnih uzorka onečišćenja okoliša. Budući da što svijet posjeduje ograničene količine nafte, plina i ugljena, države su uglavnom primorane uvoziti ih. Zbog toga cijena i dostupnost energenata, a samim time i energije, ovisi o geopolitičkoj situaciji u svijetu i u kriznim vremenima dovodi stanovništvo u nepovoljni položaj. Nasuprot tome, obnovljivi izvori energije su svuda oko nas, dostupni u svakoj državi i na svakom kontinentu.

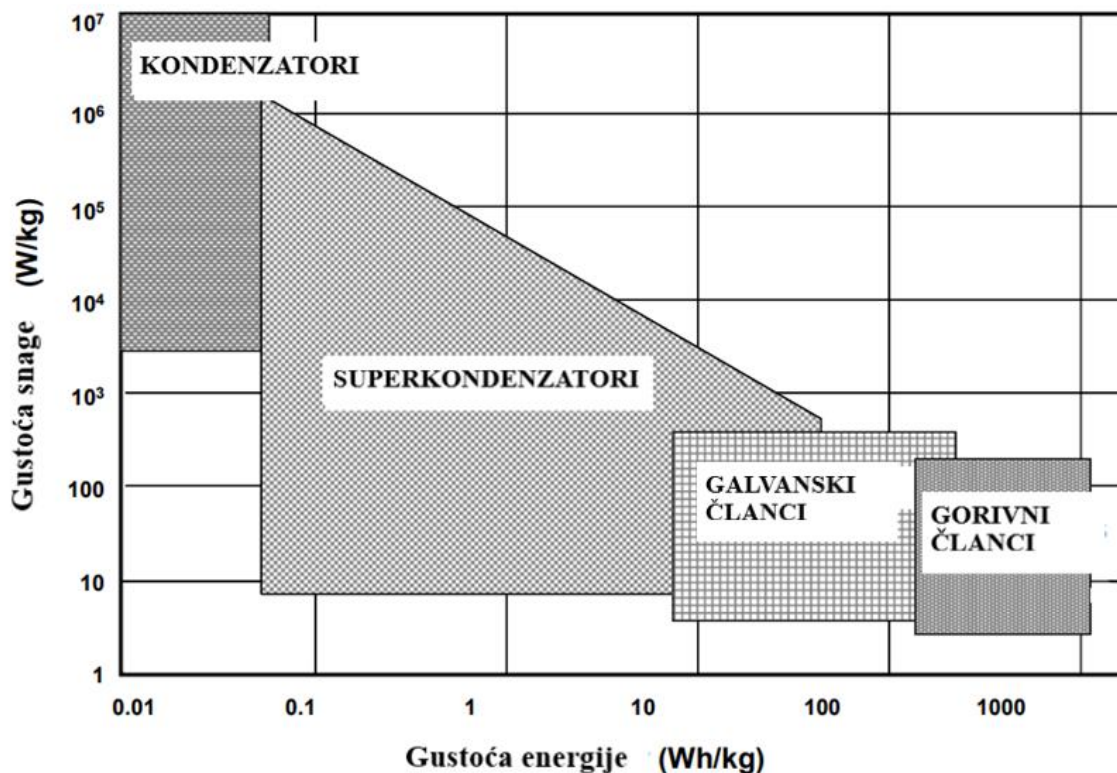
Zelena energija dobivena iz obnovljivih izvora energije ne uzrokuje emisije stakleničkih plinova i minimalno je štetna za zdravlje čovjeka i okoliš. Sunčeva energija, kinetička energija vjetra, biomasa, toplinska energija Zemljine unutrašnjosti i vrući izvori (geotermalna energija), potencijalna energija vodotoka, potencijalna energija plime i oseke i morskih valova i toplinska energija mora su obnovljivi izvori energije. Oni sa sobom donose brojne izazove kao što su inicijalni troškovi instalacije, nove tehnologije i nedostatak infrastrukture, nepouzdana opskrba, skladištenje energije itd. S obzirom da dostupnost energije iz obnovljivih izvora ovisi o vremenskim uvjetima to uvelike otežava mogućnost stalne opskrbe električnom energijom. Da bi se zelena energija mogla spremati i koristiti tamo gdje je najpotrebnija i onda kad je najpotrebnija, razvijaju se spremnici električne energije. Tranzicija s fosilnih goriva na obnovljive izvore energije ne bi bila moguća bez elektrokemijskih pretvornika i spremnika energije. Pod elektrokemijske pretvornike i spremnike energije spadaju superkondenzatori, galvanski i gorivni članci. Cilj ovog rada bio je pripremiti superkondenzatore od dva različita elektrodna materijala i testirati njihova elektrokemijska svojstva. Performanse superkondenzatora potječu iz karakteristika elektroda i elektrodnog materijal, stoga je bilo potrebno okarakterizirati dva materijala na bazi aktivnog ugljika za izradu elektroda superkondenzatora.

2. TEORIJSKE SPOZNAJE

Elektrokemijski pretvornici i spremnici energije su superkondenzatori, galvanski i gorivni članci. Oni skladište električnu energiju u obliku kemijske energije i reverzibilno je mogu opet oslobađati kada je potrebna. Njihovi osnovni elementi su elektrode, anoda i katoda, elektrolit i separator. Najznačajniji su sekundarni galvanski članci koji se nakon pražnjenja mogu ponovno napuniti. Litij ionski galvanski članci su danas najzastupljeniji jer se koriste u prijenosnoj elektronici kao što su mobiteli i laptopi te su posebno važni za hibridna i električna vozila. Tipični litij ionski galvanski članci se sastoje od ugljikove anode, katode metalnog oksida, polimernog separatora i elektrolita koji je litijeva sol u organskom otapalu. Tijekom punjenja i pražnjenja litij ionskog članka elektroni se gibaju između anode i katode kroz vanjski strujni krug, a litijevi ioni kroz elektrolit. Na elektrodama se odvija interkalacija litija u elektrodni materijal. Litij ionske galvanske članke odlikuju velike gravimetrijske i volumetrijske gustoće energije.[1]

Gorivni članci pretvaraju kemijsku energiju goriva direktno u električnu energiju. Gorivo je većinom vodik ili metan. Na anodu se dovodi vodik koji se oksidira u vodikove ione, a na katodu kisik. Najpoznatiji su PEM (proton izmjenjivačka membrana, *engl. proton exchange membrane*) gorivni članci. PEM gorivni članci sastoje se od dvije elektrode s platinom kao katalizatorom i polimerne elektrolitne membrane.[2]

Jednostavan superkondenzator se sastoji od dvije ugljikove elektrode velike specifične površine, tekućeg elektrolita i separatora. U početku nema razlike potencijala, odnosno mjerljivog napona između elektroda, ali tijekom punjenja, dolazi do razdvajanja naboja na granici faza elektroda i elektrolita te je napon pohranjen. Solvatirani ioni u elektrolitu privlače se na površinu elektroda jednakim ali suprotnim nabojem od onoga na elektrodama i nastaje električni dvosloj.[3]



Slika 2-1. Ragone dijagram

Ragone dijagram prikazuje ovisnost gustoće snage elektrokemijskih spremnika energije o gustoći energije (Slika 2-1). Na Ragoneovom dijagramu možemo jasno vidjeti kako superkondenzatori imaju veliku gustoću snage, dok galvanske i gorivne članke odlikuje velika gustoća energije. Superkondenzatori su most između kondenzatora i galvanskih članaka i zbog toga imaju veliki potencijal kod primjena koje zahtijevaju visoke vrijednosti gustoće snage ali i gustoće energije.[4] Osim velike gustoće snage, superkondenzatore karakterizira i puno duži vijek trajanja tj. gotovo milijun ciklusa punjenja i pražnjenja, dok galvanski članci imaju znatno manji broj ciklusa. Također, superkondenzatori se kraće pune i manje su temperaturno osjetljivi.[5] Neki od primjera industrijske primjene superkondenzatora su za neprekidne izvore napajanja, energetske elektronike, sustave obnovljive energije i hibridne sustave za pohranu energije.[6]

2.1. Superkondenzatori

Kondenzatori pohranjuju električni naboj. Budući da je naboj pohranjen fizički, bez odvijanja kemijskih ili faznih promjena, proces je vrlo reverzibilan pa se pražnjenje i punjenje

kondenzatora može ponavljati u velikom broju ciklusa. Za razliku od pločastih i elektrolitskih kondenzatora, superkondenzatori pohranjuju električni naboj u električnom dvosloju na granici faza elektroda/elektrolit. Zbog velikih specifičnih površina granice faza, superkondenzatori mogu postići veće kapacitete od konvencionalnih kondenzatora reda veličine od 1-1000 F, dok konvencionalni kondenzatori imaju kapacitet reda veličine mikrofarada (μF) ili pikofarada (pF).[7] Kapacitet je mjera količine pohranjenog električnog naboja pri određenom naponu. Na kapacitet superkondenzatora najviše utječu elektrodni materijali, odnosno njihova poroznost, veličina i raspodjela pora. Kapacitet postiže maksimalne vrijednosti kad je veličina pora blizu veličini iona elektrolita. Izbor elektrolita također utječe na snagu i energiju superkondenzatora. Energija superkondenzatora (E) je proporcionalna kapacitetu (C) i naponu (U):

$$E = \frac{1}{2}CU^2 \tag{1}$$

Dok je snaga superkondenzatora (P) neovisna o kapacitetu:

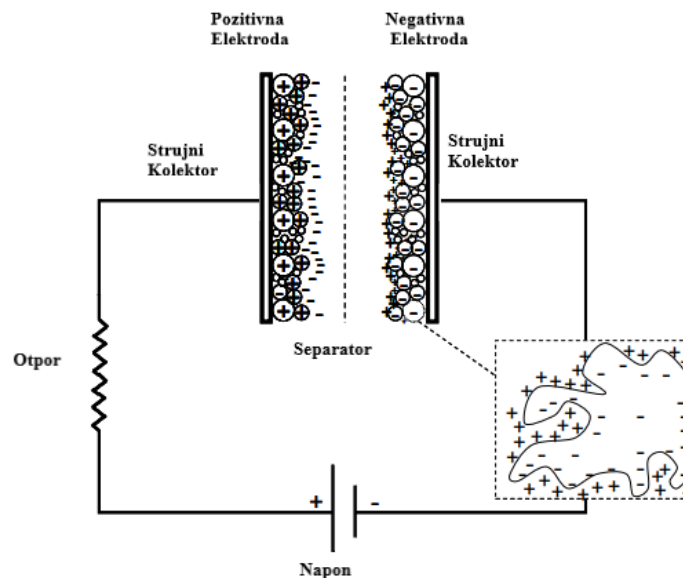
$$P = \frac{U^2}{4R_s} \tag{2}$$

R_s je otpor kojem najviše doprinosi otpor elektrolita u porama elektroda i u separatoru.[6] Elektrolit može biti vodeni, organski ili ionska tekućina. Superkondenzatori s vodenim elektrolitom postižu veću snagu i kapacitet jer vodeni elektrolit može imati veće koncentracije iona i samim time manji otpor, ali je energija izuzetno niska jer je napon ograničen na 1.2 V. Napon 1.2 V je napon razlaganja vodenih elektrolita. S organskim elektrolitom mogući su naponi do 3.5 V, a to znači veću energiju. Ionske tekućine su rastaljene soli koje omogućuju širi raspon potencijala, elektrokemijsku stabilnost, niski tlak para itd.[8]

Razlikujemo tri tipa superkondenzatora s obzirom na mehanizam skladištenja energija:

- Elektrokemijski dvoslojni kondenzatori (EDLC)
- Pseudokondenzatori
- Hibridni kondenzatori

EDLC (Slika 2-2) čine dvije ugljikove elektrode, elektrolit i separator. Naboj se skladišti elektrostatski u elektrokemijskom dvosloju bez izmjene naboja između elektrode i elektrolita. Dvosloj čini jedan sloj na površini elektrode i drugi sloj suprotnog polariteta u elektrolitu. Između ta dva sloja suprotnih naboja nalazi se otapalo ili voda kao dielektrik. Povećanjem specifične površine elektroda i smanjenjem udaljenosti između istih superkondenzatori postižu veće gustoće energije od konvencionalnih kondenzatora. Mehanizam stvaranja dvosloja omogućuje brzu pohranu energije i velike izlazne snage.[9]



Slika 2-2. EDLC superkondenzator

Tri modela (Slika 2-3) kojima se najčešće opisuje dvosloj su:

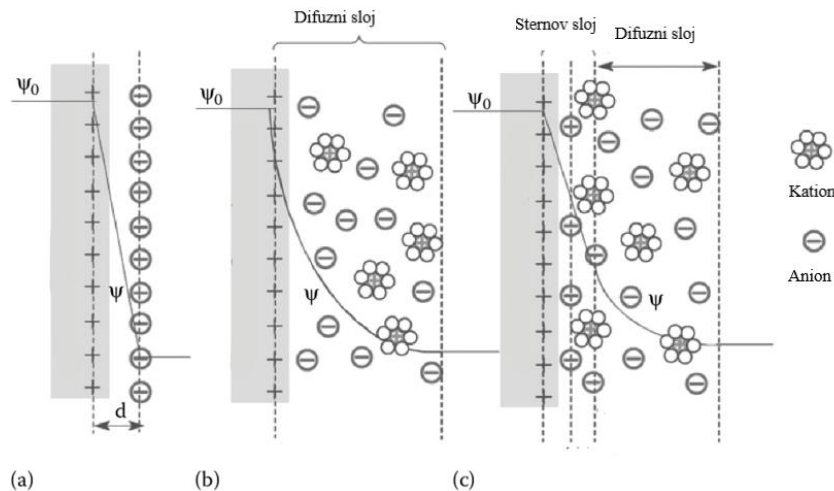
- Helmholtzov model
- Gouy-Chapmanov model
- Sternov model

Helmholtzov model je najjednostavniji model prema kojem je naboj na površini elektroda neutraliziran ionima suprotnog naboja i dvosloj je kompaktan i rigidan. Debljina električnog dvosloja prema Helmholtzu je jednaka promjeru molekula otapala. Formula površinskog kapaciteta (C^*) je:

$$C^* = \frac{\varepsilon}{d}$$

(3)

Gdje je ε dielektrična permitivnost i d debljina električnog dvosloja. Gouy-Chapmanov model opisuje ovisnost kapaciteta električnog dvosloja o naponu. Jedan sloj je fiksiran na elektrodi, a sloj suprotnih naboja u elektrolitu je mobilan i naziva se difuzni sloj. Distribucija pozitivnih i negativnih naboja nije jednolična zbog toplinskog kretanja iona u otopini. Sternov model je kombinacija Helmholtzova modela i Gouy-Chapmanova modela. Prema Sternovoj teoriji jedan sloj dvosloja je fiksiran na elektrodi, a drugi se sastoji od dva dijela. Jedan dio je fiksiran za površinu elektrode i ima debljinu jednog iona. Drugi dio su ioni koji su distribuirani u elektrolitu i čine difuzni sloj.[10]



Slika 2-3. a) Helmholtzov model b) Gouy-Chapmanov model c) Sternov model

Pseudokondenzatori su vrsta superkondenzatora s elektrodama metalnih oksida ili vodljivih polimera. Mehanizam za pohranu naboja je faradejski. Odvijaju se reakcije oksidacije i redukcije i dolazi do prijenosa naboja između elektroda i elektrolita. Zbog toga pseudokondenzatori imaju veći specifični kapacitet i gustoću energije u usporedbi s EDLC-ima.

Hibridni kondenzatori imaju asimetrične elektrode. Na jednoj elektrodi se odvija elektrostatsko, a na drugoj faradejsko skladištenje naboja. Takvom kombinacijom se postižu bolje karakteristike superkondenzatora u odnosu na EDLC i pseudokondenzatore. Hibridni kondenzatori se dijele na asimetrične, kompozitne i baterijske. Kompozitne elektrode kombiniraju ugljik sa vodljivim polimerima ili metalnim oksidima u jednu elektrodu, zbog čega jedna elektroda skladišti energiju

i elektrostatski i faradejski. Kompozitne elektrode mogu biti binarne ako su izrađene od samo dva materijala i ternarne ako su izrađene od tri materijala. Asimetrični hibridni kondenzatori kombiniraju elektrode pseudokondenzatora sa elektrodama EDLC-a. Elektrode EDLC-a, načinjene od ugljika s elektrostatski mehanizmom su negativne elektrode, a pozitivne elektrode su metalni oksidi ili vodljivi polimeri. Treća vrsta su superkondenzatori baterijskog tipa. Baterijski superkondenzator je asimetričan, sastavljen od elektroda baterijskog tipa i elektroda kapacitivnog tipa. Kombinacijom grafitne anode s litijevim ionima i katode od aktivnog ugljika postižu se karakteristike superkondenzatora i baterije u jednoj ćeliji, što rezultira velikom gustoćom snage i energije.[9]

2.2. Elektrodni materijali u superkondenzatorima

Kako je već navedeno superkondenzatori uz iznimne karakteristike kao što su gustoća snage i broja ciklusa punjenja i pražnjenja imaju i nedostatke. Najveća prepreka za upotrebu superkondenzatora je mala gustoća energije i visoka cijena pa se u skladu s tim razvijaju novi elektrodni materijali koji će omogućiti njihovu širu primjenu. Najviše se koristi ugljik u izradi elektroda zbog svoje velike specifične površine koja može skladištiti veliku količinu naboja. Kapacitet superkondenzatora ne raste linearno s povećanjem specifične površine elektrode jer nije cijela površina dostupna u kontaktu s elektrolitom. Stoga je i dalje skladištenje naboja u porama ugljika ograničeno i takvi superkondenzatori imaju ograničen specifični kapacitet i malu gustoću energije. Poroznost bitno utječe na kapacitet superkondenzatora, odnosno veličina pora i raspodjela veličine pora u specifičnoj površini materijala. Postoje tri tipa elektrodnih materijala, ugljikovi materijali s velikom specifičnom površinom, vodljivi polimeri i metalni oksidi (RuO_2 , IrO_2 , MnO_2 , NiO , Co_2O_3 , SnO_2 , V_2O_5 , MoO). Ugljikovi materijali imaju najveći potencijal za industrijsku primjenu u izradi superkondenzatora. Brojni su razlozi, niska cijena, dostupnost, jednostavna proizvodnja, visoka specifična površina, dobra vodljivost, kemijska stabilnost itd. Ugljikove elektrode pokazuju dobar kapacitet, koji ovisi najviše o dostupnoj specifičnoj površini na kojoj se naboj skladišti i raspodjeli veličine pora. Ugljik za EDLC superkondenzatore mora imati veliku specifičnu površinu, višu od $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ te dobru električnu provodnost uključujući i provodnost u porama.[11]

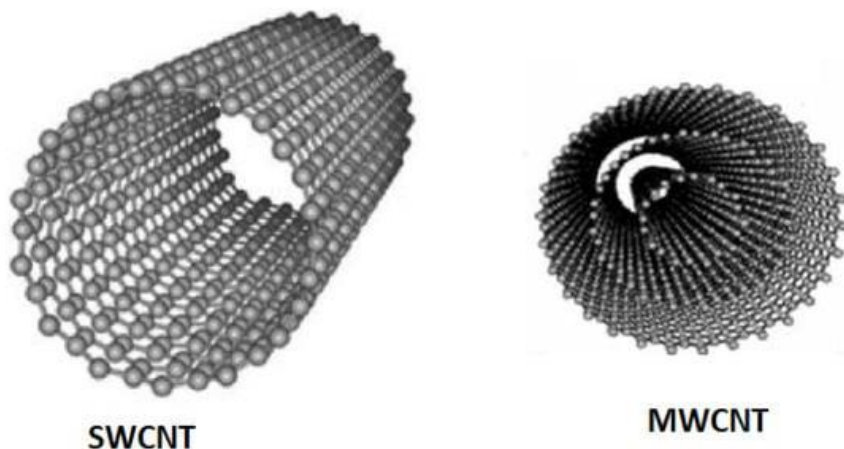
2.2.1. Aktivni ugljik

Zbog svoje velike specifične površine, dobrih električnih svojstva i niske cijene aktivni ugljici su najčešće korišteni materijali za izradu elektroda. Dobivaju se kemijskom ili fizikalnom aktivacijom različitih materijala koji sadrže ugljik kao što su drvo, ugljen, orahove ili kokosove ljuske itd. Fizikalna ili toplinska aktivacija odvija se na temperaturi između 700 °C i 1200 °C uz prisutnost pare, ugljikova dioksida, zraka ili drugih oksidirajućih plinova. Kemijska aktivacija se odvija pri nižim temperaturama, od 400 °C do 700 °C, s aktivirajućim sredstvima kao što su fosforna kiselina, kalijev hidroksid, cinkov klorid i sl. Ovisno o metodi aktivacije aktivni ugljici mogu imati specifične površine do 3000 m²/g. Pore mogu biti veličine manje od 2 nm te se nazivaju mikropore, mezopore su veličine između 2 i 50 nm, dok su makropore veće od 50 nm. Nisu sve pore pogodne za akumulaciju naboja stoga je jako bitan faktor njihov oblik, struktura i raspodjela veličina. Prevelika specifična površina može dovesti do velikog volumena pora što će rezultirati smanjenoj vodljivosti. Smanjena vodljivost znači manja specifična energija i niža snaga. Kapacitet aktivnih ugljika razlikuje se u organskim i vodenim elektrolitima. Kapacitet je veći u vodenim elektrolitima jer organski elektroliti povećavaju efektivnu veličinu iona i time povećavaju broj pora koje su manje od iona i ne mogu skladištiti naboj. Funkcionalne skupine na površini aktivnog ugljika mogu poboljšati elektrokemijska svojstva u vodenom elektrolitu, dok se u organskom elektrolitu preferira čisti aktivni ugljen bez heteroatoma i vode.[12]

2.2.2. Ugljikove nanocijevi

Katalitičkom razgradnjom nanovlakana proizvode se ugljikove nanocijevi i ugljikova nanovlakna i kontroliranjem kristalnog reda moguće je dobiti različite nanostrukture. Na specifični kapacitet ugljikovih nanocijevi utječu morfologija i čistoća materijala. Razvijaju se gusti i poravnati snopovi nanocijevi koji su okomiti na strujni kolektor koji bi povećali kapacitet pri visokoj struji podešavanjem udaljenosti među cijevima. Ugljikove nanocijevi se mogu izraditi bez veziva, što smanjuje otpore između aktivnog materijala i strujnih kolektora. Njihov kapacitet je u raspon od 20-80 F/g čemu je uzrok hidrofobnost. Specifični kapacitet moguće je povećati do 130 F/g oksidativnim procesima koji modificiraju površinu. Ugljikove nanocijevi imaju ograničenu specifičnu površinu što ograničava kapacitet, zbog toga se istražuju kompoziti koji kombiniraju

ugljikove nanocijevi i vodljive polimere. Također, kombinacijom ugljikovih nanocijevi i metalnih oksida moguće je postići veću stabilnost i veći broj ciklusa punjenja i pražnjenja.[13]



Slika 2-4. Ugljikove nanocijevi s jednom stijenkom (SWCNT) i ugljikove nanocijevi s više stijenki (MWCNT)

Razlikuju se ugljikove nanocijevi s jednom stijenkom (SWCNT *engl. Single-walled carbon nanotubes*) i ugljikove nanocijevi s više stijenki (MWCNT *engl. Multi-walled carbon nanotubes*). Obje vrste (Slika 2-4) imaju dostupnu vanjsku specifičnu površinu i visoku vodljivost, ali i različita fizička svojstva zbog svojih strukturnih razlika. Stijenka ugljikove nanocijevi s jednom stijenkom se sastoji od samo jednog sloja grafena, stoga se ugljikove nanocijevi s jednom stijenkom mogu opisati kao ploče grafena smotane u šuplje cilindre i nazivaju se često grafenske nanocijevi. Ugljikove nanocijevi s više stijenki mogu se opisati kao koncentrični raspoređene ugljikove nanocijevi s jednom stijenkom i sastoje se od više slojeva grafena.[14]

2.2.3. Grafen

Grafen je slojevita dvodimenzionalna struktura debljine jednog atoma sa sp^2 hibridiziranim atomima ugljika koji su raspoređeni u kristalnu strukturu oblika kao saće. Grafen odlikuju izvrsna mehanička i morfološka svojstva, električna vodljivost, kemijska stabilnost i velika površina. Zbog toga je grafen prikladan materijal za superkondenzatore visokih performansi. Za razliku od elektroda od aktivnih ugljika i ugljikovih nanocijevi, elektrode od grafena ne ovise o raspodjeli pora. Prednost grafenskih elektroda je što imaju dostupnost elektrolita s obje vanjske površine. Neke od metoda za proizvodnju grafena su mikromehaničko ljuštenje, epitaksijalni rast, kemijsko taloženje pare, otvaranje ugljikovih nanocijevi, interkalacijske tehnike u grafit itd. Grafenske

nanoploče mogu se koristiti kao materijal elektrode superkondenzatora u dvodimenzionalnoj ili trodimenzionalnoj strukturi. Dvodimenzionalna struktura je poznata pod nazivom grafenski papir.[15] Na slici 2-5 prikazani su grafen, grafen oksid i reducirani grafen oksid.



Slika 2-5. Grafen, grafen oksid i reducirani grafen oksid

Grafen oksid (GO) je film sp^2 hibridiziranih čestica ugljika koje su raspoređene u obliku saća. GO ima kisik kao funkcionalne skupine i može se razviti eksfolacijom grafena. GO je materijal velikog potencijala za formiranje funkcionalnih nanokompozita zbog kisikovih funkcionalnih skupina i kompatibilnosti s polimerima.

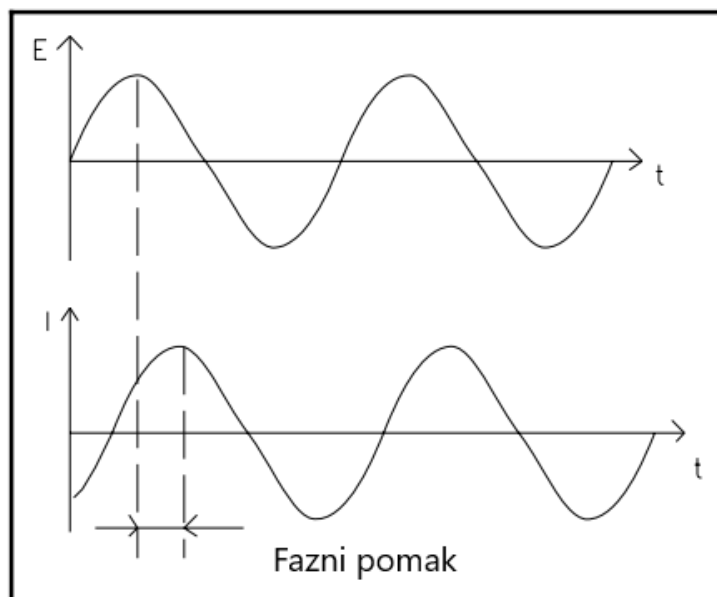
Reducirani grafen oksid (rGO) je izuzetno vodljiva vrsta grafena koja se dobiva kemijskom redukcijom GO-a pomoću nekog redukcijskog sredstva kao što je hidrazin, natrijev hidroksid i sl. rGO može se još dobiti elektrokemijskom redukcijom GO-a primjenom metode cikličke voltametrije ili kronoamperometrije na negativnom naponu. Redukcijom se dobije grafitni raspored čestica ugljika, ipak rGO ima više defekata i lošije je kvalitete od grafena direktno dobivenog iz grafitu.[16]

2.3. Elektrokemijske metode

2.3.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) je nedestruktivna tehnika za ispitivanje kinetike i mehanizma elektrokemijskih procesa. Jedna od brojnih primjena EIS je za karakterizaciju materijala elektroda u elektrokemijskim uređajima kao što su elektrokemijski kondenzatori, galvanski članci, gorivni članci, kemijski senzori itd.

EIS mjeri odziv struje u elektrokemijskoj ćeliji primjenom izmjeničnog potencijala malih amplituda u širokom rasponu frekvencija. Obično se koristi signal pobude male amplitude kako bi odziv bio pseudolinearan. U linearnom i pseudolinearnom sustavu odziv struje je sinusoidan pri istoj frekvenciji ali s pomakom u fazi u odnosu na signal pobude (Slika 2-6).



Slika 2-6. Signal pobude i signal odziva

Signal pobude i odziva mogu se prikazati kao funkcije vremena:

$$E_t = E_0 \sin(\omega t) \tag{4}$$

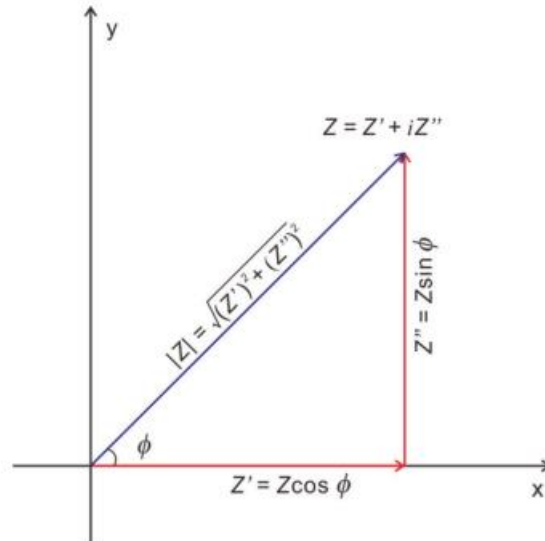
$$I_t = I_0 \sin(\omega t + \phi) \tag{5}$$

E_t je napon u vremenu t , I_t je struja u vremenu, E_0 i I_0 su amplitude signala, ω je radijalna frkvencija, ϕ je fazni pomak.

Analogno Ohmovu zakonu formula za impedanciju je:

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)}$$

(6)



Slika 2-7. Grafički prikaz vektora impedancije

Impedancija je kompleksni broj i vektorska veličina (Slika 2-7) čija se vrijednost i apsolutna vrijednost može opisati sljedećim formulama:

$$Z = Z' + iZ''$$

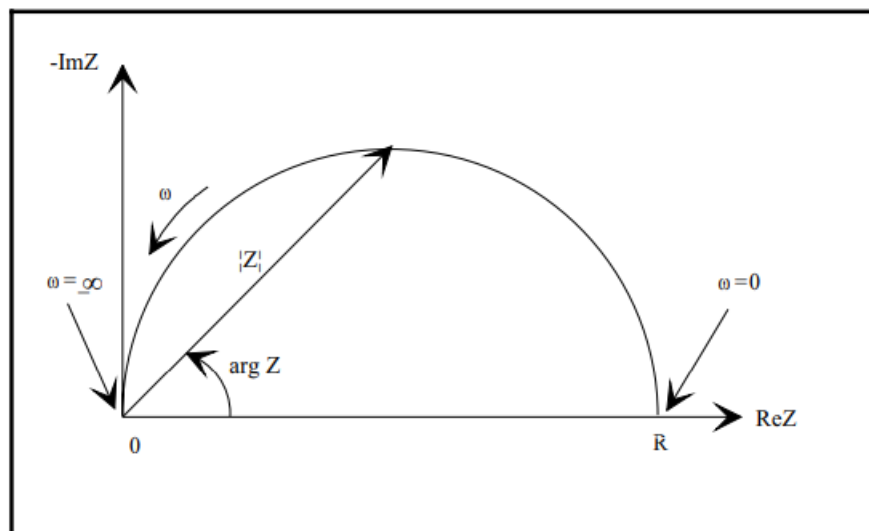
(7)

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2}$$

(8)

Z' je realna komponenta impedancije, a Z'' je imaginarna komponenta impedancije.

Rezultati EIS-a najčešće se prikazuju grafički u Nyquistovom (Slika 2-8) i Bodeovom prikazu. Nyquistov dijagram prikazuje ovisnost realne komponente impedancija o imaginarnoj pri određenoj frekvenciji, dok Bodeov dijagram prikazuje ovisnost logaritma ukupne impedancija i faznog kuta o logaritmu frekvencije.



Slika 2-8. Nyquistov prikaz

Upotrebom EIS-a elektrokemijska ćelija se opisuje modelom ekvivalentnog strujnog kruga koji je sastavljen od otpornika, kondenzatora i zavojnice (Tablica 2-1).

Tablica 2-1. Elementi strujnog kruga

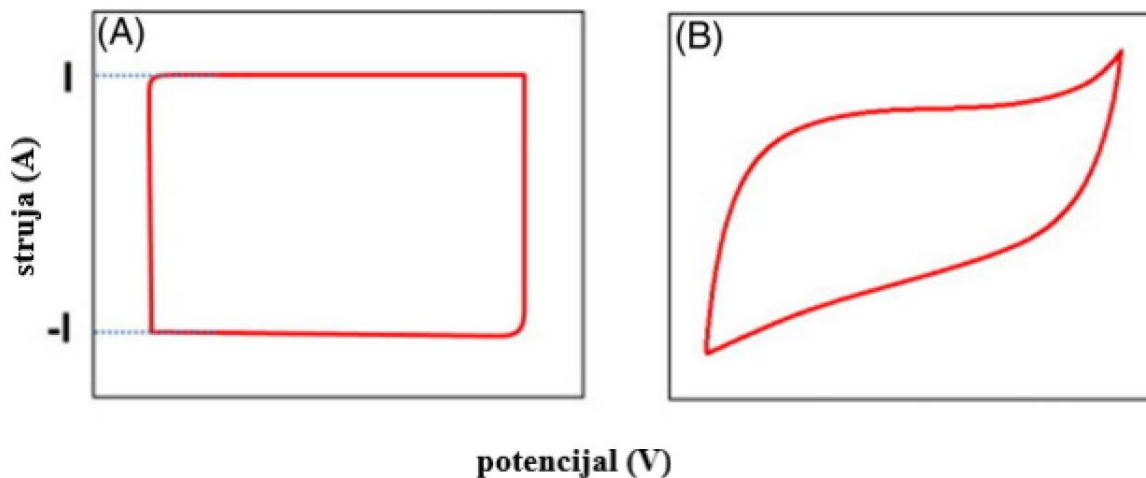
Otpornik	$Z = R$
Zavojnica	$Z = j\omega L$
Kondenzator	$Z = -\frac{1}{j\omega C}$

Impedancija otpornika je neovisna o frekvenciji i nema imaginarnu komponentu, struja kroz otpornik ostaje u fazi s naponom. Impedancija zavojnice se povećava kako se frekvencija povećava. Zavojnice imaju samo imaginarnu komponentu impedancije, struja je u faznom pomak -90° u odnosu na napon. Impedancija kondenzatora opada s porastom frekvencije, također kondenzator ima samo imaginarnu komponentu impedancije a fazni pomak struje je $+90^\circ$ u odnosu na napon.[17]

2.3.2. Ciklička voltometrija

Ciklička voltometrija je elektrokemijska tehnika koja se koristi za ispitivanje faradejskih reakcija, kapacitivnih procesa, kinetike reakcija i sl. Signal pobude je linearna promjena potencijala od početnog do konačnog a zatim opet natrag do početnog. Potencijal se može mijenjati

različitim brzinama. Signal odziva je struja koja se prikazuje kao krivulja ovisnosti struje o potencijalu.[18]



Slika 2-9. Signal odziva za (A) idealne i (B) realne superkondenzatore

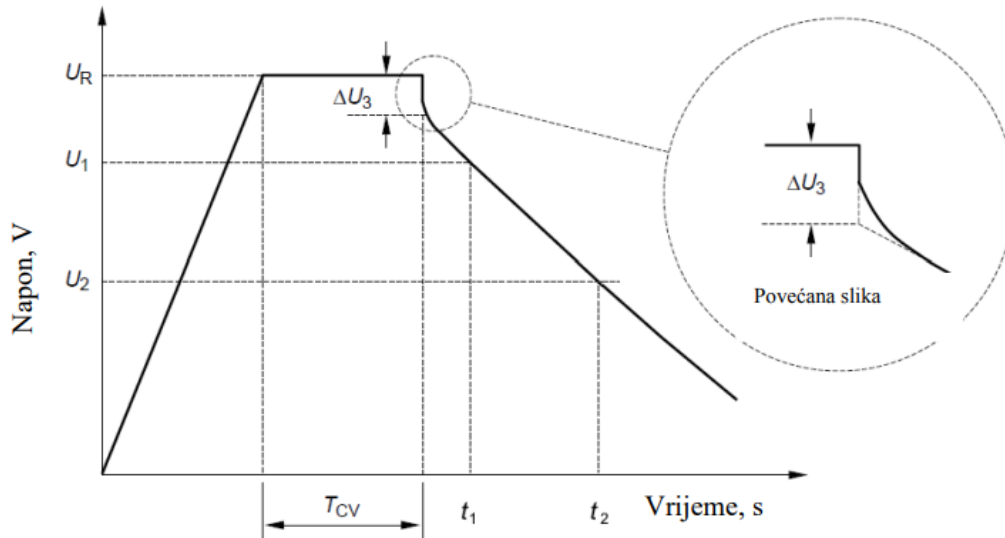
Na slici 2-9 prikazani su signali odziva za idealni (A) i realni (B) superkondenzator. Za idealne superkondenzatore u kojim se na elektrodama odvija samo elektrostatsko skladištenje naboja odziv je pravokutnog oblika. Kod većine realnih superkondenzatora voltamogram nema idealni pravokutni oblik nego nepravilni zbog odvijanja i faradejskih reakcija na elektrodama.[19]

Za snimanje cikličkih voltamograma koristi se elektrokemijska ćelija s tri elektrode, radnom elektrodom, referentnom elektrodom i protuelektrodom. Potencijal radne elektrode mjeri se u odnosu na referentnu elektrodu, a najčešće korištene referentne elektrode su kalomelova elektroda ili Ag/AgCl zasićena elektroda. Protuelektroda zatvara strujni krug i omogućuje prolaz struje od izvora do radne elektrode. [20]

2.3.3. Metoda galvanostatskog punjenja/pražnjenja

Punjenje/pražnjenje superkondenzatora pri konstantnoj struji je često korištena tehnika za karakterizaciju superkondenzatora pri istosmjernoj struji. Provođi se cikličkim ponavljanjem punjenja superkondenzatora do maksimalnog napon i pražnjenja do minimalnog napona pri konstantnoj struji. Rezultat se najčešće prikazuje kao graf ovisnosti potencijala o vremenu. [21] Ovom se metodom mogu dobiti najvažniji parametri kao što su kapacitet, radni napon i otpor kondenzatora. Iz navedenih parametara mogu se dobiti i druga svojstva kao što su gustoća snage i

energije, vremenska konstanta i maksimalne struje. Također, moguće je odrediti i cikličku stabilnost superkondenzatora. Korištenjem troelektrodnog sustava može se karakterizirati i materijal superkondenzatora. [7]



Slika 2-10. Naponski odziv realnog superkondenzatora

Graf ovisnosti potencijala o vremenu nije uvijek linearan kao u idealnom slučaju. Na slici 2-10 vidimo primjer nelinearnog ponašanja. Javlja se pad napona (ΔU_3) prilikom prelaska s punjenja na pražnjenje, a rezultat je omskog otpora sustava. Omski otpor je kombinacija otpora elektroda, elektrolita i svih kontakata. Kapacitet se može izračunati iz linearnog dijela krivulje pražnjenja korištenjem sljedeće jednadžbe:

$$C = \frac{Q}{U} = \frac{I(t_2 - t_1)}{U_1 - U_2}$$

(9)

Q je naboj, I je konstantna struja pražnjenja, U je napon, t je vrijeme. [21]

2.4. Metode karakterizacije materijala

2.4.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)

FTIR je nedestruktivna analitička metoda kojom se anorganske i organske tvari mogu analizirati kvalitativno i kvantitativno. Uzorci mogu biti u plinovitom, tekućem i čvrstom agregatnom stanju. Molekule koje imaju dipolni moment selektivno apsorbiraju IR svjetlost prema

svojim funkcionalnim skupinama i signal odziva je karakterističan za svaku molekulu. IR zračenje pojačava vibracije u molekuli. Istezanje i savijanje su dva načina vibracija. Istezanje je kretanje atoma unutar vezne osi bez promjene veznog kuta i može biti simetrično i asimetrično. Savijanje je kretanje atoma uz promjenu osi veze i veznog kuta. Kad molekule apsorbiraju IR svjetlost, istežanje i savijanje električnog dipola prelazi u pobuđeno stanje. Simetrične molekule kao što su dvoatomni plinovi nemaju dipolni moment i zbog toga nemaju karakteristični IR spektar. IR spektar prikazuje ovisnost apsorbancije u odnosu na valne duljine. [22]



Slika 2-11. Shema FTIR spektrometra

Na slici 2-11 prikazana je shema FTIR spektrometra. U infracrvenim spektrometrima polikromatska infracrvena (IR) svjetlost se emitira iz svjetlećeg izvora i zraka prolazi kroz otvor koji kontrolira količinu energije. Razdjeljuje se na razdjelniku snopa, pa se polovica svjetlosti lomi i putuje prema pokretnom zrcalu, a druga polovica se reflektira pod kutom od 90° i udara od fiksno zrcalo. Rotirajuće zrcalo usmjerava dvije zrake na interferometar koji superponira interferirajuće valove i koristi referentni laser za preciznu kalibraciju valne duljine. IR zraka se propušta kroz uzorak, specifične frekvencije energije koje su karakteristične za uzorak se apsorbiraju. Iz signala koji se digitalizira na računalo, Fourierovom transformacijom nastaje spektar.[23]

2.4.2. Dinamičko raspršivanje svjetlosti (DLS *engl. Dynamic Light Scattering*)

DLS je tehnika za određivanje raspodjele veličine čestica u koloidnim suspenzijama. Koloidne čestice suspendirane u tekućem otapalu malog volumena osvijetljuju se laserskom zrakom i prikupljaju se raspršene zrake. Ovisno o veličini, obliku i sastavu čestice različita je faza i polarizacija raspršene svjetlosti. Čestice se gibaju nasumičnim Brownovim gibanjem, stoga se na detektoru javljaju vremenski ovisne fluktuacije intenziteta raspršene svjetlosti. Na Brownovo gibanje utječu viskoznost otapala i difuzijski koeficijent.

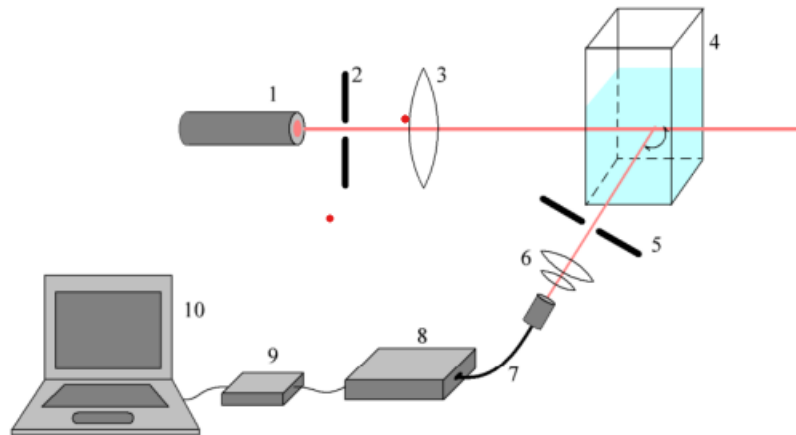
Hidrodinamički promjer čestica računa se prema Stokes-Einsteinovoj jednadžbi:

$$d(H) = \frac{kT}{3\pi\eta D} \tag{10}$$

$d(H)$ je hidrodinamički promjer, D difuzijski koeficijent, k Boltzmannova konstanta, T termodinamička temperatura i η dinamička viskoznost. Vremenska skala fluktuacija na detektoru određena je vremenskom skalom Brownovog gibanja čestica. Brownovo gibanje manjih čestica bit će brže nego većih. [24] Pomoću korelatora izvodi se vremenska ovisnost signala, dobiva se autokorelacijska funkcija intenziteta raspršenog svjetla:

$$G(\tau) = \frac{I(t_0) \times I(t_0 + \tau)}{I(t_\infty)^2} \tag{11}$$

$G(\tau)$ funkcija vremena zadržavanja, I je intenzitet, t vrijeme, a τ vrijeme zadržavanja. Analizom korelograma određuje se veličina čestica prosječne populacije i indeks polidisperznosti. [25]



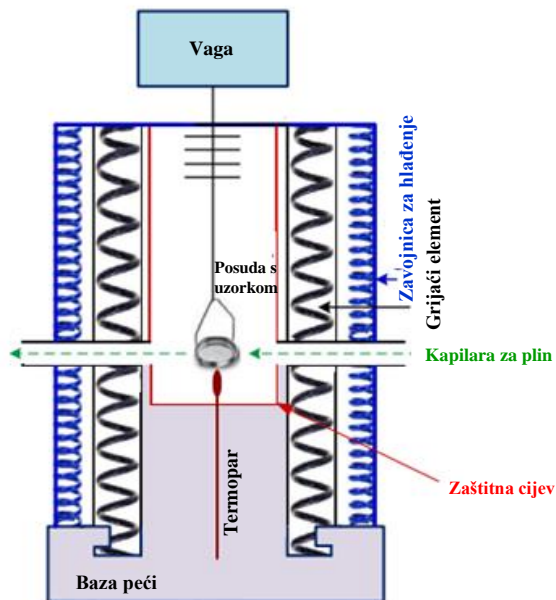
Slika 2-12. Shema DLS uređaja

Na Slici 2-12 prikaza je shema DLS uređaja. Brojem jedan označen je poluvodički laser, ispred njega pod brojem dva nalazi se dijafragma a pod brojem tri leća. Kiveta s uzorkom je označena brojem 4, a nakon nje slijedi rupica broj pet, broj šest je kolimirajući sustav, a broj 7 optičko vlakno. Na kraju se nalaze fotomultiplikator pod brojem 8, analogno-digitalni pretvarač 9 i pod brojem 10 računalo. [26]

2.4.3. Termogravimetrija

Toplinska analiza je skupina tehnika koja prate promjene fizikalnih i kemijskih svojstava s vremenom pod utjecajem temperaturnog programa. Temperaturni program može biti grijanje, hlađenje, održavanje stalne temperature ili kombinacija ovih programa. Termogravimetrijska analiza (TGA) je kvantitativna analitička tehnika kojom se analiziraju uzorci od 1 mg pa sve do nekoliko grama. Temperatura može rasti do 1600 °C sa stalnim ili promjenjivim protokom plina. TGA se koristi najviše za razumijevanja termalnih promjena apsorpcije, adsorpcije, desorpcije, vaporizacije, sublimacije, raspadanja, oksidacije i redukcije. [27] Termogravimetrijski analizatori bilježe masu, vrijeme i temperaturu uzorka, a sastoje se od precizne mikrovage i posude za uzorak unutar peći s termovagom koja je regulator temperature. Ovisno o tipu termogravimetrijskog analizatora uzorak se unosi s dna, vrha ili sa strane. Termoparovi u blizini posude za uzorak reguliraju temperaturu, a zaštitna cijev izolira grijaće elemente i zavojnice za hlađenje od posude s uzorkom. Na slici 2-13 je prikazan termogravimetrijski analizatori u koji se uzorak unosi s dna.

U takvom uređaju kukom se drži posuda za uzorak ispod vage, a plin za pročišćavanje ulazi iz kapilarne cijevi s jedne strane i izlazi sa suprotne.



Slika 2-13. Termogravimetrijski analizator

Zbog validacije podataka prikupljenih mjerenjem potrebno je provoditi kalibraciju termogravimetrijskih analizatora i to kalibraciju mase i temperature. Instrumenti uglavnom imaju automatizirani postupak kalibracije mase sa certificiranim kalibracijskim utegom. Za kalibraciju temperature računa se temperatura standardnog metala na kojoj on gubi svoja elektromagnetska svojstva. [28] Termogravimetrijska toplinska krivulja prikazuje promjenu mase uzorka u odnosu na temperaturu ili vrijeme. Toplinske krivulje nam govore o toplinskoj stabilnosti, oksidativnoj stabilnosti, sastavu, kinetici razgradnje i sadržaju vlage i hlapljivih tvari u uzorku. Ispod 150 °C se detektiraju voda, otapala, plinovi i ostali hlapljivi spojevi. Između 150-250 °C gubi se voda koja je ostala zbog kemisorpcije, aditivi i hlapljivi produkti raspadanja. Iznad 250 °C počinje raspadanje spojeva. Iznad krajnje temperature oстане pepeo i metali. [29]

3. EKPERIMENTALNI DIO

Cilj rada bio je usporediti dva materijala na bazi aktivnog ugljika za izradu elektroda superkondenzatora. Superkondenzatori s izrađenim elektrodama testirani su elektrokemijskim analitičkim metodama elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom, cikličkom voltametrijom i metodom punjenja/pražnjenja. Materijali aktivnih ugljika okarakterizirani su FTIR analizom, DLS-om i termogravimetrijom.

3.1. Izrada superkondenzatora

Prvi korak je bio izrada elektroda superkondenzatora, Pasta od koje se izrađuju elektrode dobila se miješanjem aktivnog ugljika, acetilenskog crnila C45 (Timcal) i veziva PVDF poli(viniliden fluorida) HSV90 (Aldrich). Dva različita aktivna ugljika su korištena, Norit DLC SUPER 30 i NC (OVIA INOVACIJE) u omjerima prikazanim u tablici 3-1. Za izradu paste smjesa se homogenizirala u otapalu pri čemu je masa obje smjese bila je 6000 mg, a volumen otapala 22.5 mL. Korišteno je otapalo 1-metil-2-pirolidon (Merck). Smjesa je homogenizirana miješalicom dok je bila zaštićena parafilmom kako ne bi došlo do isparavanja otapala. Pripremljene paste su se nanosile na strujni kolektor od aluminijske folije debljine 20 μm . Nanošenje se odvijalo na Gelon „doctor blade“ uređaju (Slika 2-1) za precizno nanošenje premaza. Nož za nanošenje se postavio na debljinu premaza od 220 μm . Nakon sušenja debljina sloja se smanjila za 50 % te je dobiveni sloj bio debljine oko 100 μm . Pasta se nakon nanošenja sušila u vakuum sušilici na 60 °C i -0,8 bar 12 sati.

Tablica 3-1. Omjeri smjese 1 i smjese 2

	Norit DLC SUPRA 30	NC	C45	PVDF HSV90
Omjer smjese 1, %	80	-	10	10
Omjer smjese 2, %	-	80	10	10

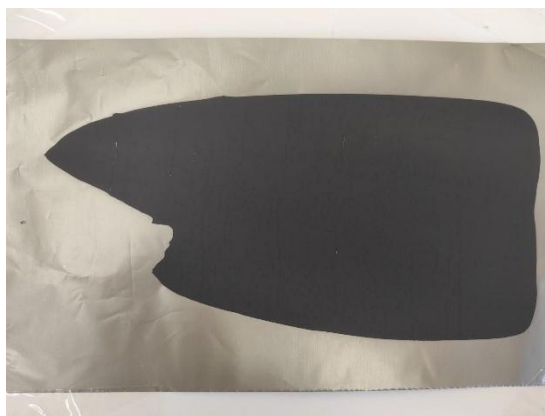


Slika 3-1. Uređaj za nanošenje premaza

Osušene folije (Slika 3-1) zaštićene papirom izrezane su kalupom i čekićem u kružne elektrode čiji promjer je iznosio u oba slučaja 16 mm. Dobivene elektrode vagane su na analitičkoj vagi (Kern). Masa aktivnog materijala (Tablica 3-2) dobivena je oduzimanjem poznate mase aluminijske folije promjera 16 mm od vaganjem dobivene mase.

Tablica 3-2. Mase elektroda

	Aluminijska folija	NC	Norit
Masa anode, mg	11.7	19.5	26.01
Masa katode, mg	11.7	20.58	26.65



Slika 3-2. Osušeni premaz paste na foliji

Pripravljen je i elektrolit tetraetilamonij tetrafluoroborat (TEABF_4) koncentracije 1 M u acetonitrilu. Elektrode i separator od staklenih vlakana GF 16 x 1.55 mm, EL-CELL® sušeni su

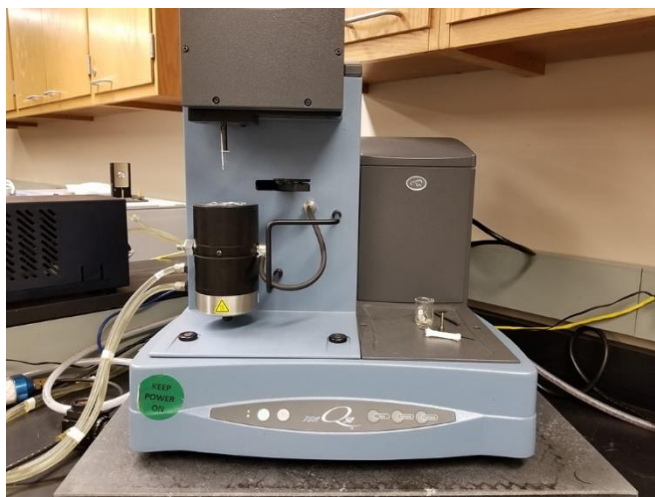
vakuumu 1 sat kako bi se otklonila vlaga. Superkondenzator se sastavlja u ćeliji EL-CELL® ECC-Ref s troelektrodnim sustavom i već ugrađenom platinskom referentnom elektrodom. U ćeliju se prvo stavi baza za elektrode, a zatim platinska elektroda u rupicu koja je predviđena za nju. Lakša elektroda se umeće prva, oprezno s pincetom, aktivni materijalom okrenuta prema gore. Sljedeći je separator, koji se namoči s 400 μl elektrolita pomoću pipete. Na natopljeni separator ide druga elektroda aktivnim materijalom okrenuta prema dolje. Na tako složeni „sendvič“ ide uteg, pa polietilenski prsten i opruga koja se pritisne poklopcem. Poklopac se mora dobro zategnuti, jednakom silom za svako mjerenje i tada je ćelija spremna za elektrokemijska testiranja.

3.2. Testiranje superkondenzatora

Sastavljeni superkondenzatori se testiraju elektrokemijskim metodama. Superkondenzator je spojen na potenciostat marke BioLogic SP-200 u troelektrodnom sustavu. Gornja elektroda se spajala na pozitivan pol i služila je kao radna elektroda, donja elektroda je služila kao protuelektroda i spajala se na negativan pol, platinska iglica je služila kao referentna elektroda. Mjerenja su ista za oba materijala. Prvo se provodio EIS pri potencijalu 0 V u rasponu frekvencija od 10 mHz do 100 kHz. Ciklička voltometrija se provodila u dvoelektrodnom sustavu kroz tri ciklusa s brzinom promjene potencijala 20 mV s^{-1} , a raspon potencijala je iznosio od 0 V do 2 V. Galvanostatsko punjenje/pražnjenje se provodilo i u dvoelektrodnom i u troelektrodnom sustavu kroz 30 ciklusa uz stalnu struju od 20 mA. Na kraju su se opet ponovili EIS i ciklička voltometrija pod opisanim uvjetima.

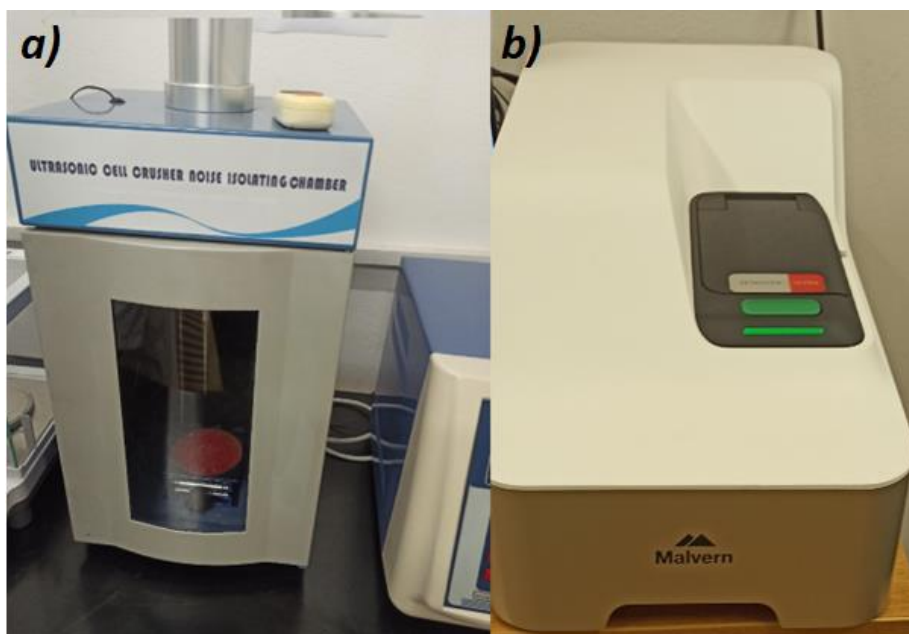
3.3. Karakterizacija materijala

Termogravimetrijska analiza provedena je na analizatoru TGA Q500 (Slika 3-3). Uzorci NC-a i Norita mase 7 mg zagrijavani su u rasponu temperature od 25 – 700 °C pri brzini promjene temperature od 10 °C/min u inertnoj atmosferi dušika brzine protjecanja 40 mL/min.



Slika 3-3. Termogravimetrijski analizator TGA Q500

Analiza dinamičkim raspršenjem svjetlosti provedena je za uzorke NC-a i Norita koncentracije 0,5 mg/mL. Izvagano je 15 mg svakog uzorka i pomiješano s 30 mL vode. Provedena je homogenizacija uzorka (XO-1000D Ultrasonic Cell Crusher) ultrazvučnim valovima 3 puta po 18 sekundi kako bi se razbili aglomerati. Zatim se provodi analiza veličine čestica u analizatoru ZetaSizer Ultra (Slika 3-4) pri 25 °C.



Slika 3-4. a) Homogenizator XO-1000D Ultrasonic Cell Crusher b) ZetaSizer Ultra Analizator veličine čestica

FTIR analiza provodi se u spektrofotometru PerkinElmer UATR Two (Slika 3-5) u srednjem IR području ($400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) uz razlučivost od 1 cm^{-1} pri sobnoj temperaturi. Uzorak se nanese na ZnSe kristal i pritisne silom.

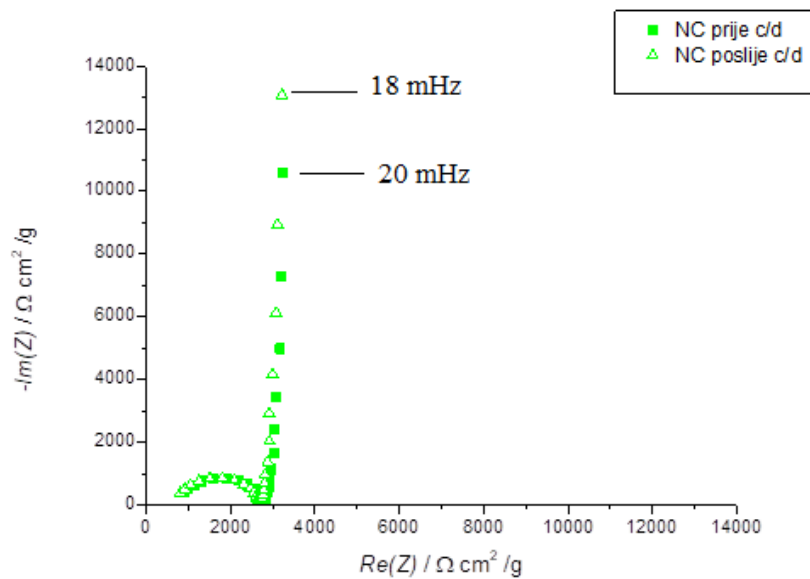


Slika 3-5. Perkin Elmer Spectrum One spektrofotometar

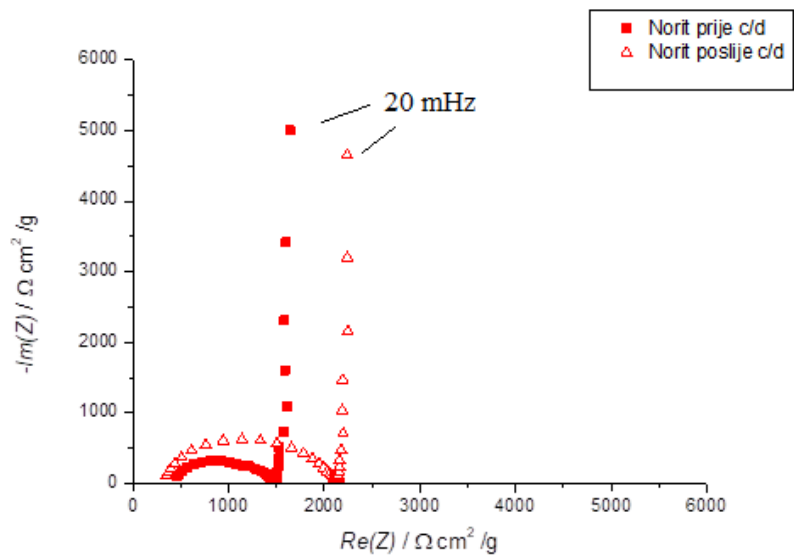
4. REZULTATI

4.1. Rezultati elektrokemijskih ispitivanja

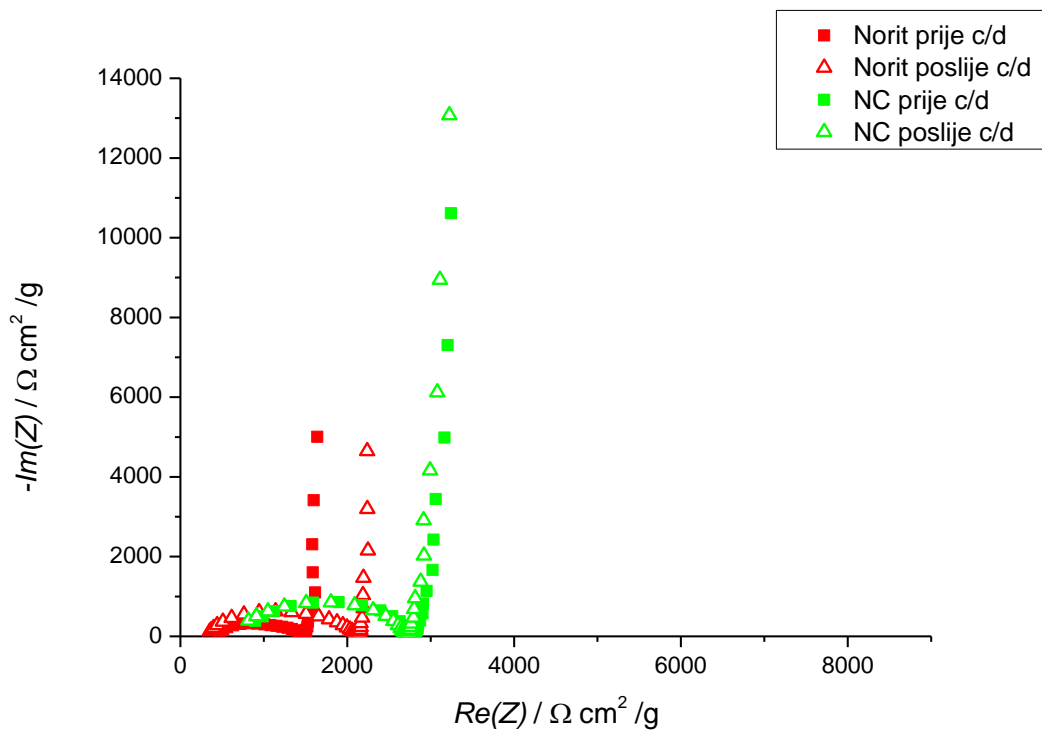
EIS je tehnika koja se provodila prva i na kraju se ponavlja opet nakon cikličke voltametrije i 30 ciklusa punjenja i pražnjenja za obje ćelije s elektrodama od NC-a (Slika 4-1) i Norita (Slika 4-2). Rezultati mjerenje prije i nakon cikličke voltametrije i ciklusa punjenja i pražnjenja uspoređeni su za oba materijala na slici 4-3.



Slika 4-1. Nyquistov graf za NC prije i nakon cikličke voltametrije i ciklusa punjenja i pražnjenja

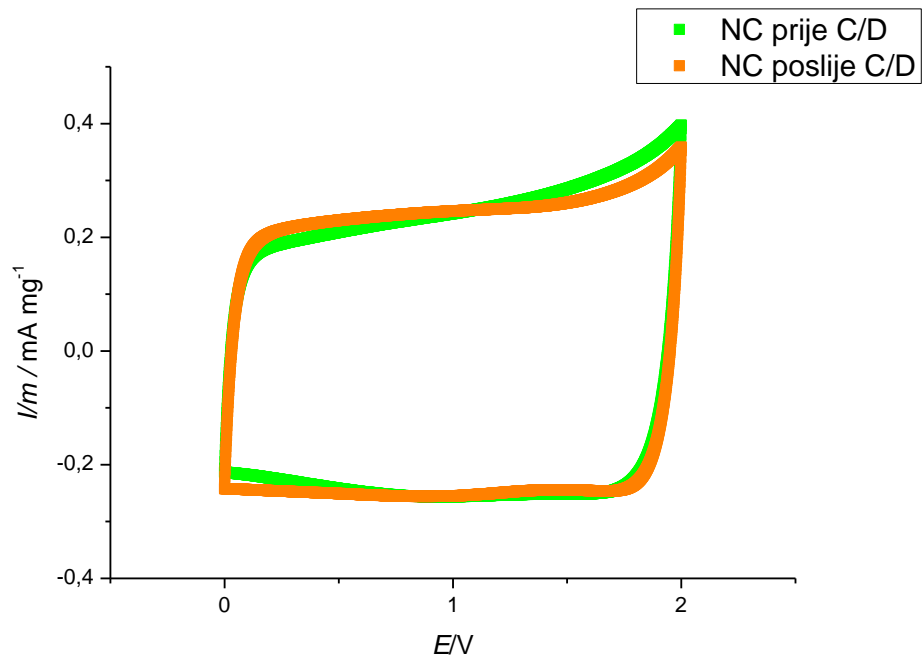


Slika 4-2. Nyquistov graf za Norit prije i nakon cikličke voltametrije i ciklusa punjenja i pražnjenja

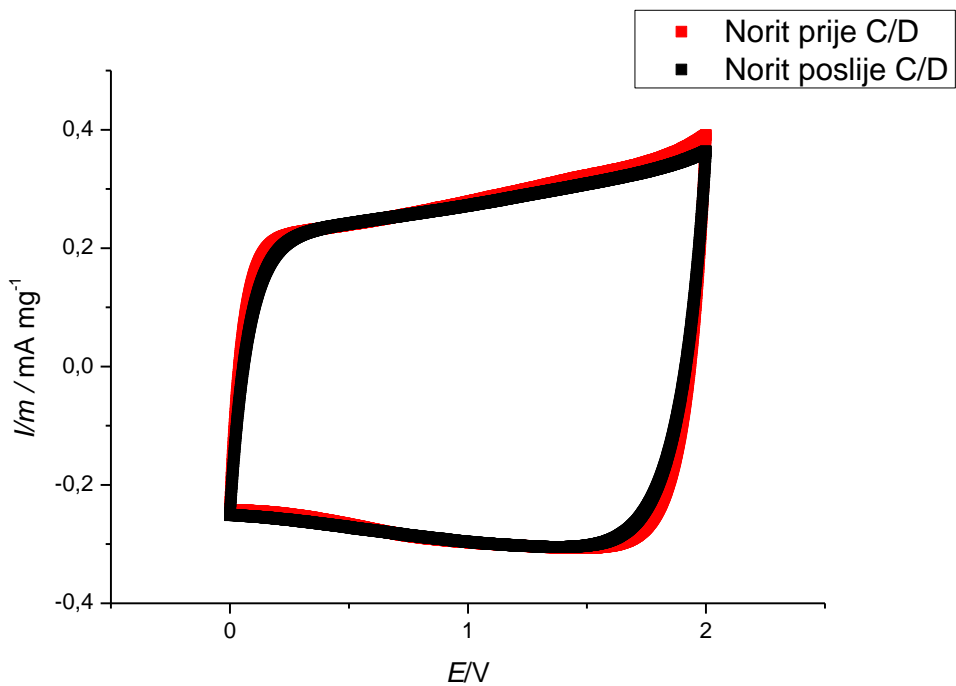


Slika 4-3. Nyquistov graf za NC i Norit prije i nakon cikličke voltametrije i ciklusa punjenja i pražnjenja

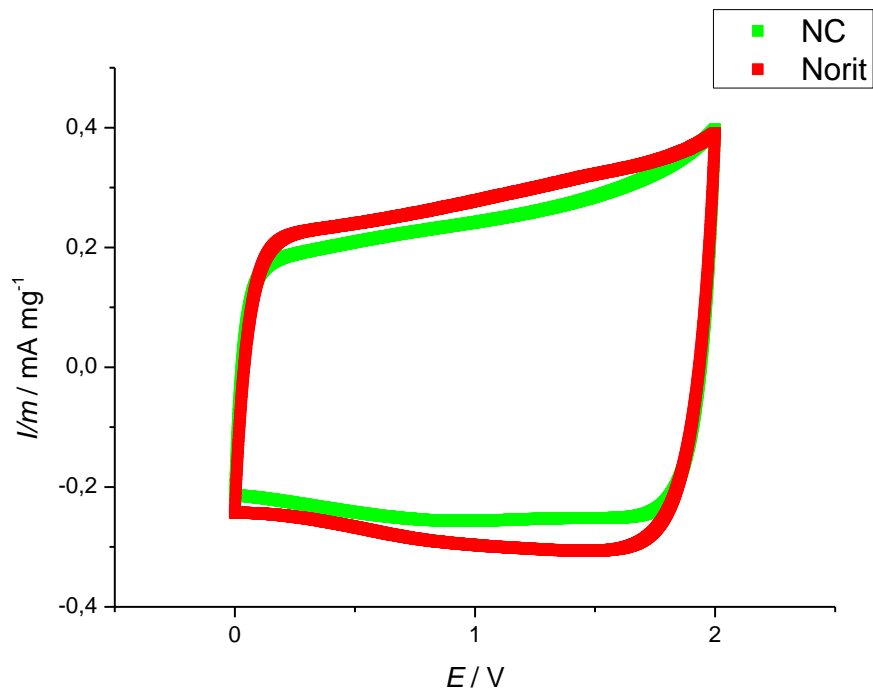
Ciklička voltametrija se provodila dva puta za obje ćelije i to uvijek nakon EIS, prije 30 ciklusa punjenja i pražnjenja i poslije istih. Brzina promjene potencijala bila je 20 mVs^{-1} . Prikazana je usporedba cikličkih voltamograma za mjerenja prije i poslije 30 ciklusa punjenja i pražnjenja za NC (Slika 4-4) i za Norit (Slika 4-5). Na slici 4-6 prikazana je usporedba voltamograma za NC i Norit dobivenih nakon 30 ciklusa punjenja i pražnjenja.



Slika 4-4. Ciklički voltamogrami (20 mV s^{-1}) za NC prije i nakon 30 ciklusa punjenja i pražnjenja

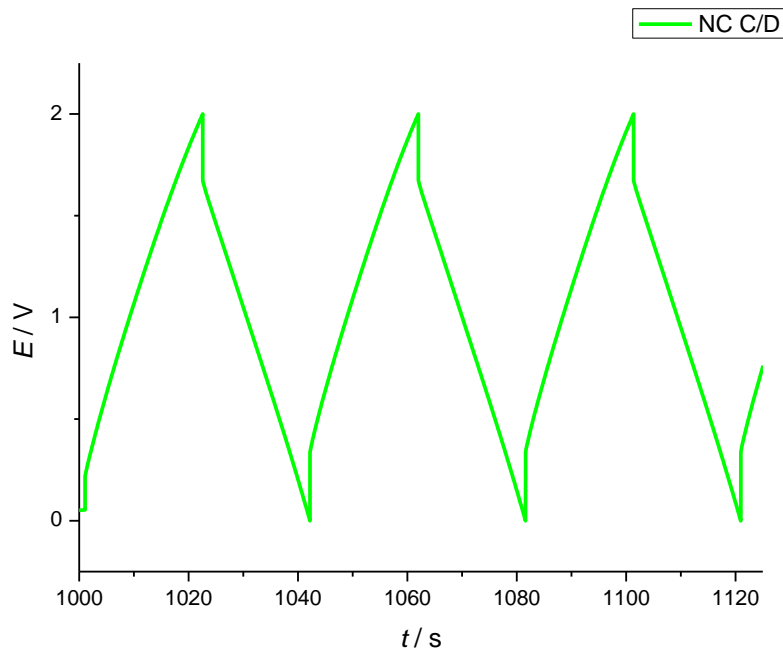


Slika 4-5. Ciklički voltamogrami (20 mV s^{-1}) za Norit prije i nakon 30 ciklusa punjenja i pražnjenja

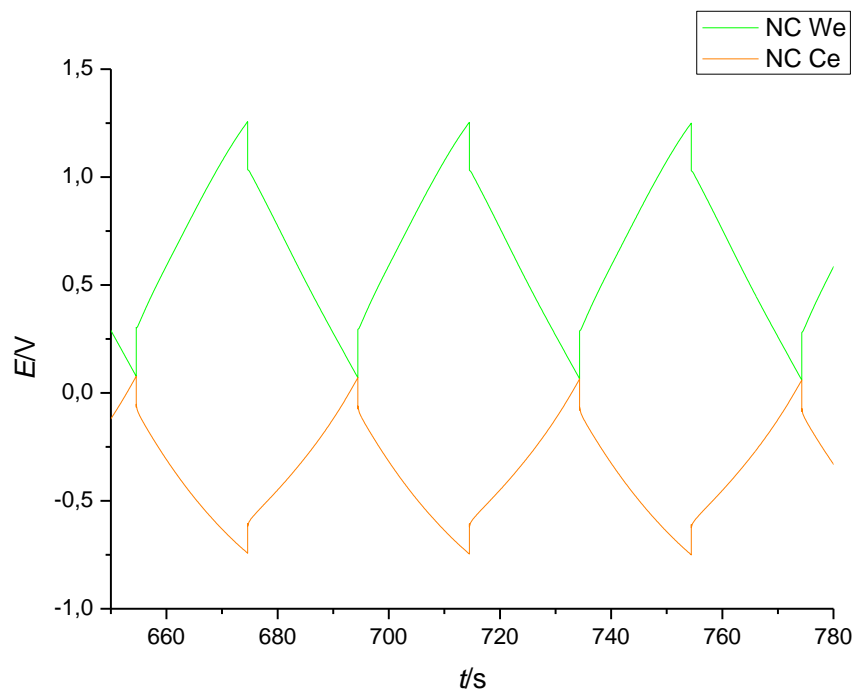


Slika 4-6. Ciklički voltamogrami (20 mV s^{-1}) za NC i Norit nakon 30 ciklusa punjenja i pražnjenja

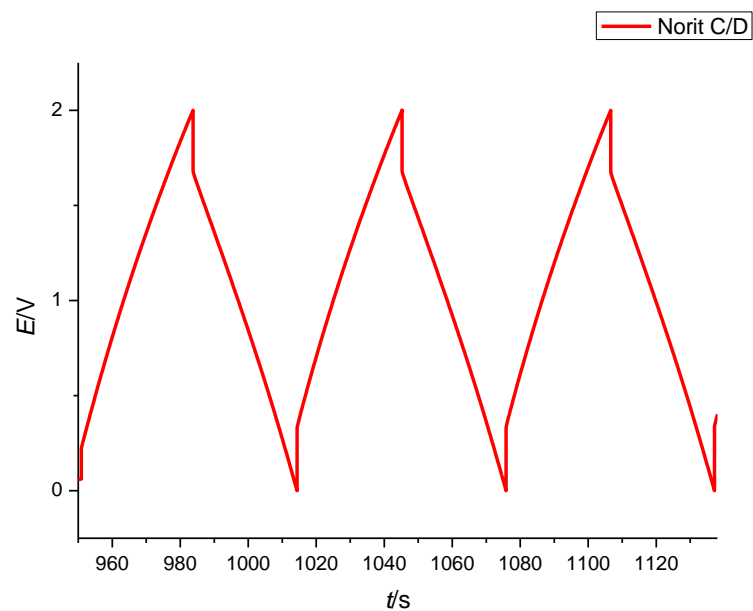
Ćelije su se punile i praznile kroz 30 ciklusa u dvoelektrodnom i troelektrodnom sustavu pri konstantnoj struji. Za NC prikazane su naponske krivulje punjenja i pražnjenja cijelog superkondenzatora u dvoelektrodnom sustavu (Slika 4-7) i naponske krivulje punjenja i pražnjenja individualnih elektroda, radne elektrode i protuelektrode u troelektrodnom sustavu (Slika 4-8). Prikazana su 3 ciklusa od ukupnih 30 ciklusa. Isto je prikazano i za Norrit (Slika 4-9 i Slika 4-10).



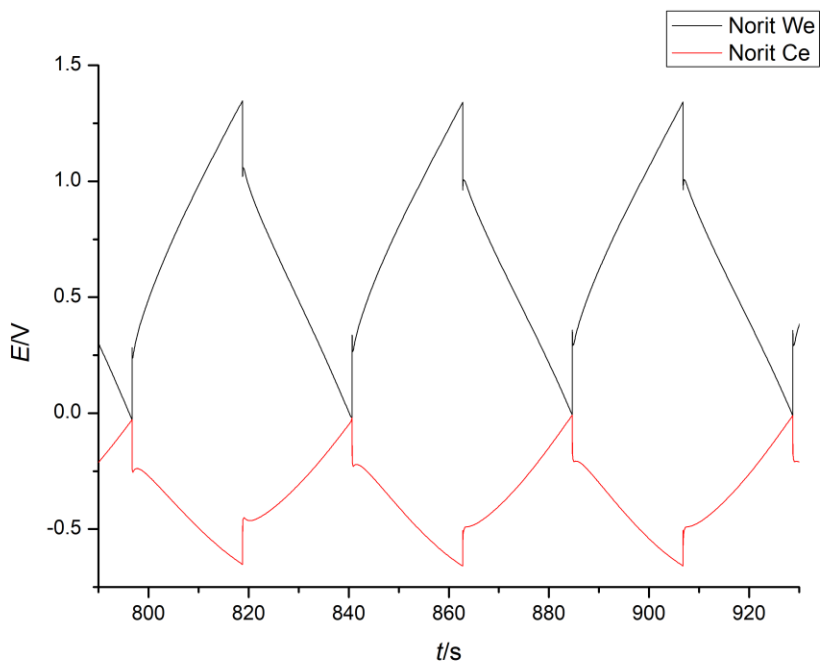
Slika 4-7. 3 ciklusa punjenja i pražnjenja (20 mA) za NC materijal u dvoelektrodnom sustavu



Slika 4-8. 3 ciklusa punjenja i pražnjenja (20 mA) za NC materijal u troelektrodnom sustavu



Slika 4-9. 3 ciklusa punjenja i pražnjenja (20 mA) za Norit materijal u dvoelektrodnom sustavu

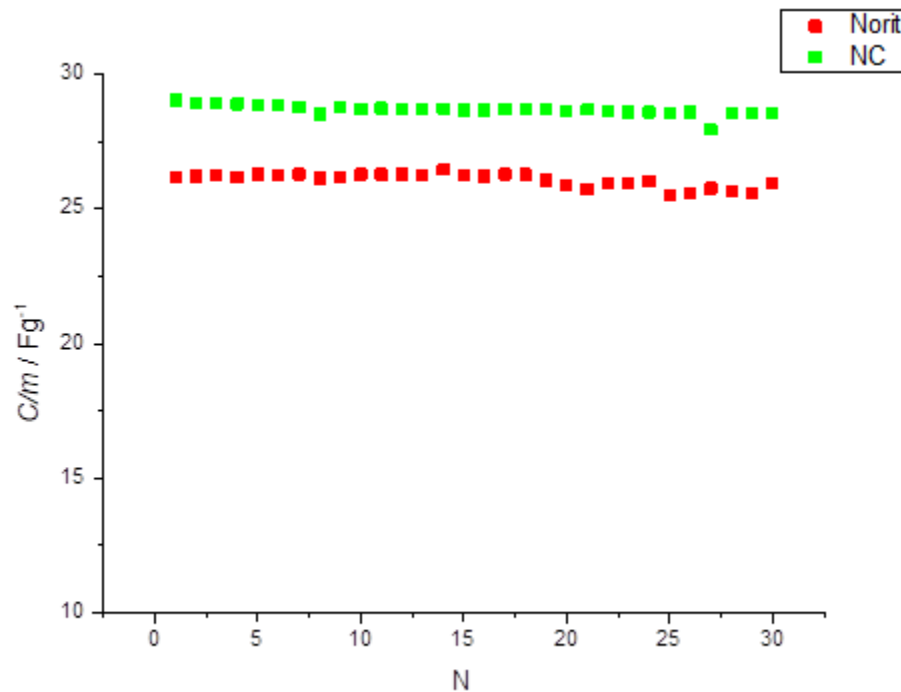


Slika 4-10. 3 ciklusa punjenja i pražnjenja (20 mA) za Norit materijal u troelektrodnom sustavu

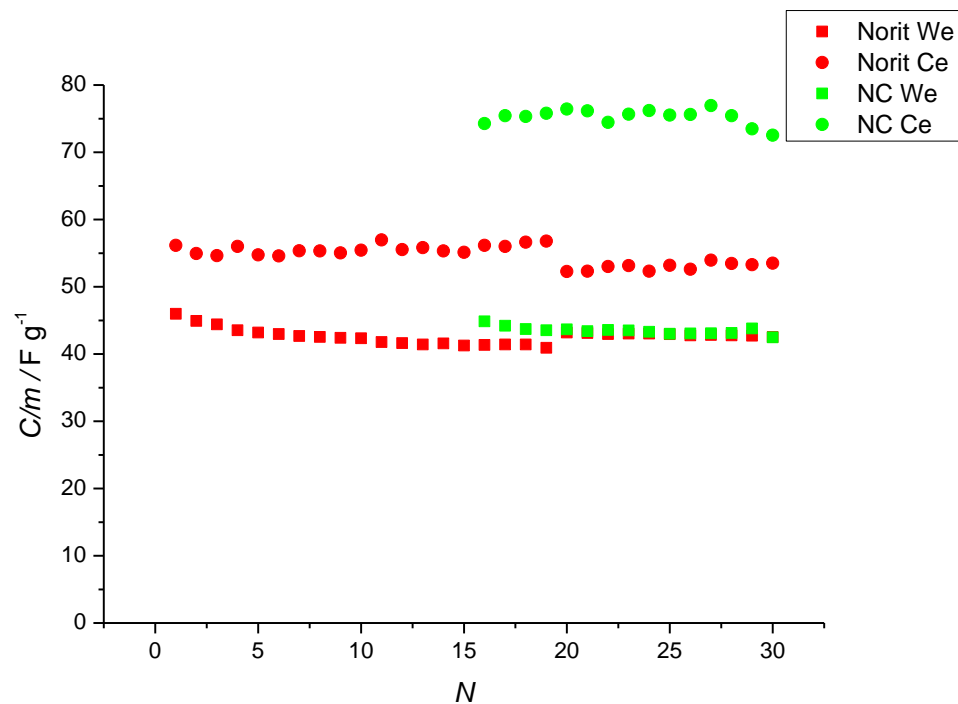
Iz krivulja punjenja i pražnjenja izračunati su specifični kapaciteti za svaki ciklus korištenjem sljedeće jednadžbe:

$$C = \frac{Q}{U} = \frac{I(t_2 - t_1)}{U_1 - U_2} \quad (12)$$

I je struja konstantne jakosti 25 mA, U je napon, t je vrijeme. U_1, U_2 i t_1, t_2 su određeni za svaki ciklus u linearnom dijelu krivulje pražnjenja. Izračunati specifični kapaciteti superkondenzatora prikazani su za oba materijala na slici 4-11 u dvoelektrodnom sustavu, a na slici 4-12 prikazani su zasebno kapaciteti radne elektrode i protuelektrode u troelektrodnom sustavu.



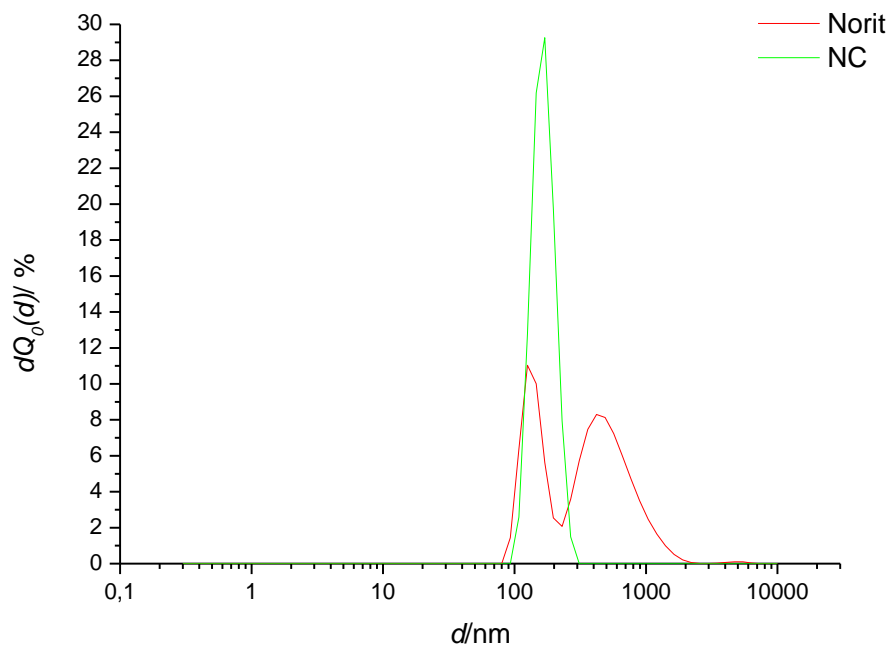
Slika 4-11. Specifični kapaciteti u ovisnosti u broju ciklusa za oba materijala (dvoelektrodni sustav)



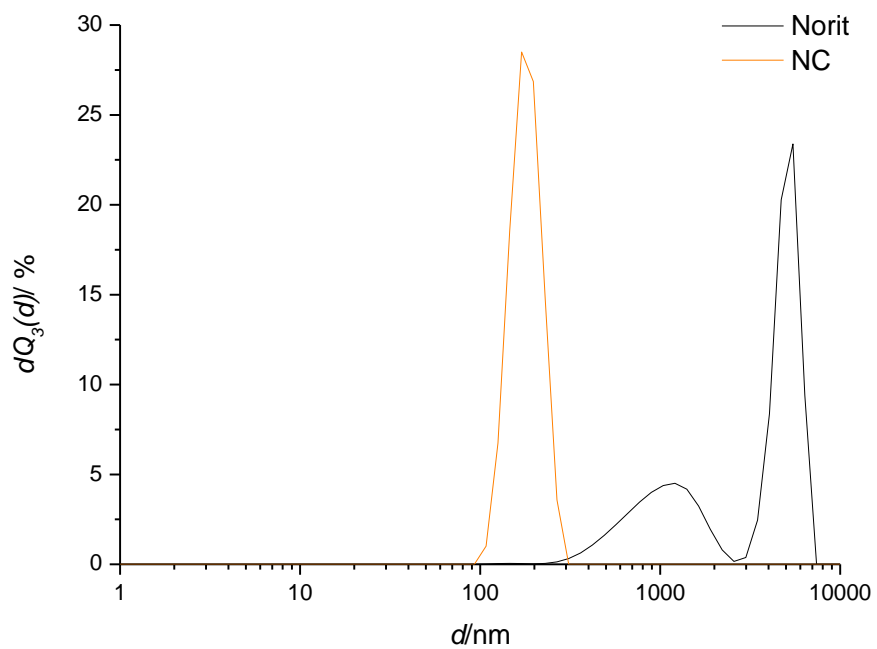
Slika 4-12. Specifični kapaciteti u ovisnosti u broju ciklusa za oba materijala (troelektrodni sustav)

4.2. Rezultati karakterizacije materijala

DSL analizom određene su brojčane i volumne raspodjele čestica za NC i Norit. Na slici 4-13 prikazane su usporedbe brojčane raspodjele čestica za oba materijala, a na slici 4-14 volumne raspodjele čestica.

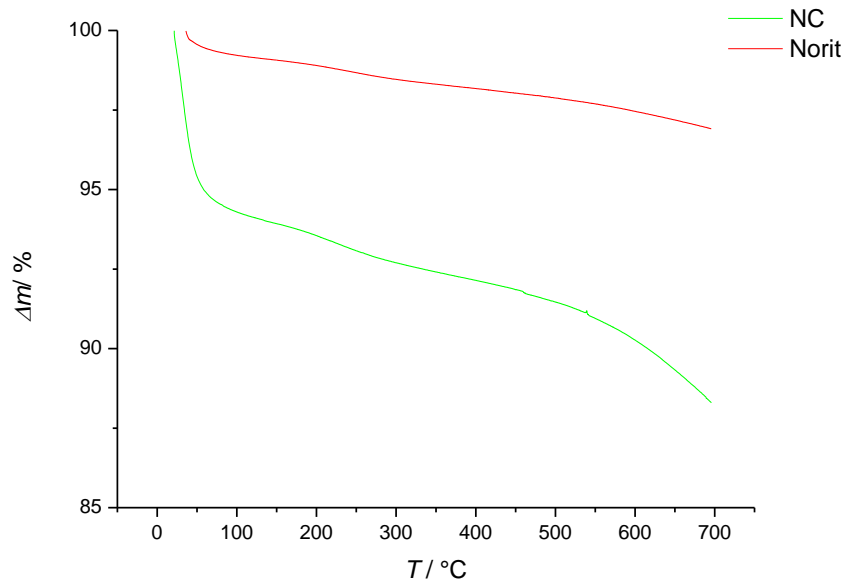


Slika 4-13. Usporedba brojčane raspodjele čestica Norita i NC-a



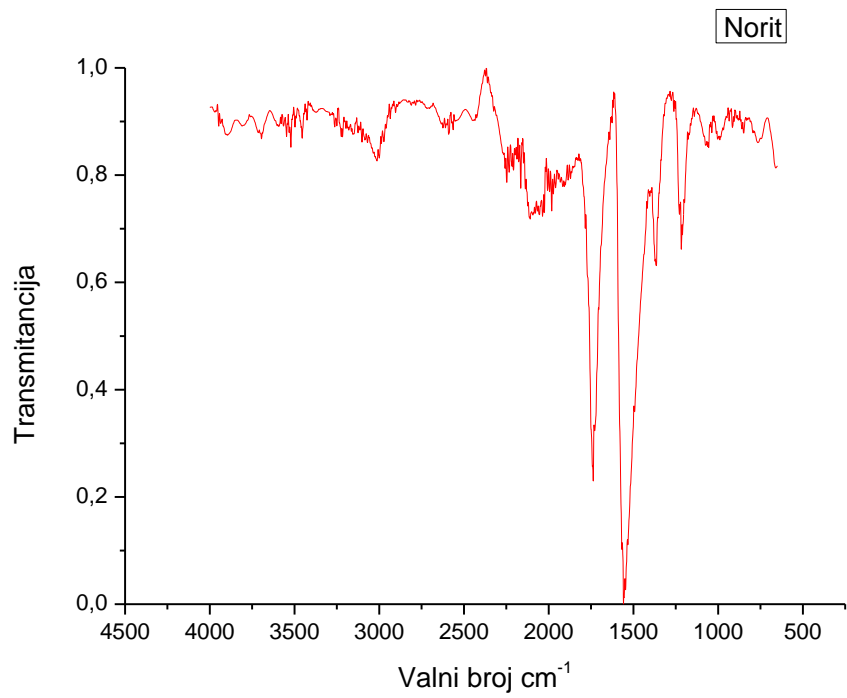
Slika 4-14. Usporedba volumne raspodjele čestica Norita i NC-a

Tremogravimetrijskom analizom određene su smanjenja mase s povećanjem temperature oba materijala. Na slici 4-15 prikazana je usporedba rezultata za NC i Norit.

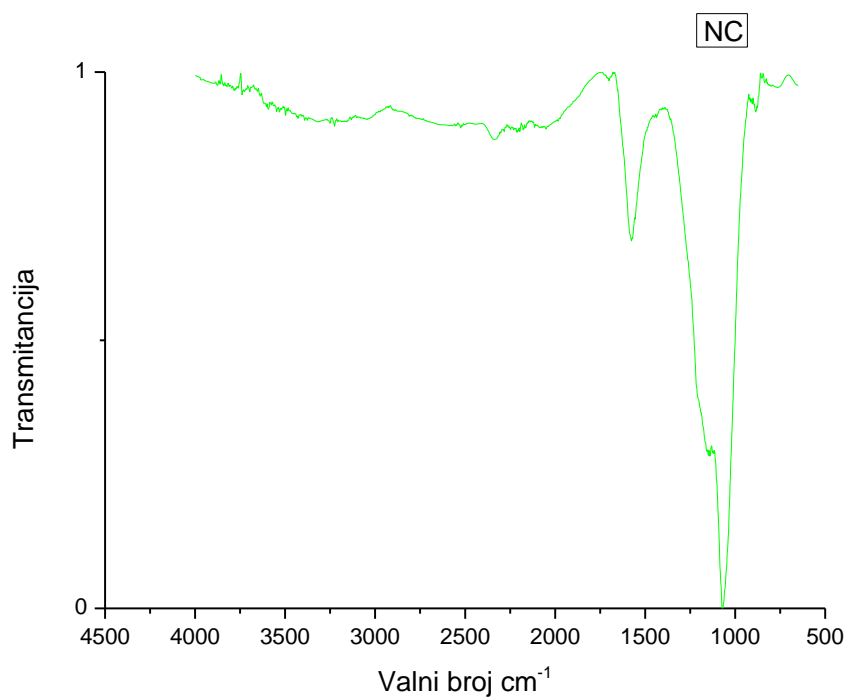


Slika 4-15. TGA usporedba za NC i Norit

FTIR analiza provodi se u srednjem IR području ($400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) za oba materijala. Na slici 4-16 je prikazan spektar za Norit, a na slici 4-17 spektar za NC.



Slika 4-16. FTIR spektar za Norit



Slika 4-17. FTIR spektar za NC

5. RASPRAVA

Smanjenju ovisnosti o fosilnim gorivima i korištenju obnovljivih izvora energije najveća je prepreka stabilnost i kvaliteta zelene energije. Pouzdana dobava zelene električne energije ne može se postići bez spremnika električne energije, zbog toga se ulažu veliki napori u njihov razvoj. Superkondenzatori su elektrokemijski pretvornici i spremnici energije koje odlikuju velike gustoća snage, visoka reverzibilnost reakcija i dugi vijek trajanja jer broj ciklusa punjenja i pražnjenja može doseći čak milijun.[30]

Karakteristike superkondenzatora, posebice kapacitet, snaga i energija, uvelike ovise o elektrodnim materijalima, njihovoj poroznosti i raspodjeli veličina pora. Aktivni ugljici su jedini elektrodni materijali koji imaju komercijalnu primjenu u proizvodnji superkondenzatora. Razlog tomu je niska cijena i dobra električna svojstva.[31]

U ovom radu uspoređivane su dvije vrste aktivnih ugljika; Norit DLC SUPER 30 i NC (OVIA INOVACIJE). Oba materijala odlikuje velika specifična površina i poroznost. NC je nano aktivni ugljik čija bi veličina čestica trebala biti u rasponu od 1 nm do 100 nm. Dva superkondenzatora, jedan s elektrodama od Norita i drugi s elektrodama od NC-a, testirani su elektrokemijskim analitičkim metodama i to EIS-om, cikličkom voltametrijom i metodom punjenja/pražnjenja. Cilj je bio odrediti koji elektrodnim materijal dovodi do boljih kapacitivnih svojstava superkondenzatora, veće reverzibilnosti reakcija i manjeg unutarnjeg otpora. EIS i ciklička voltometrija provodile su se prije i poslije 30 ciklusa punjenja i pražnjenja superkondenzatora kako bi se usporedile karakteristike superkondenzatora nakon rada jer tijekom rada dolazi do smanjenja kapaciteta i rasta unutarnjeg otpora superkondenzatora. EIS-om se superkondenzator opisuje modelom ekvivalentnog strujnog kruga, određuje se unutarnji otpor i može se odrediti pokazuje li superkondenzator kapacitivna svojstva. Cikličkom voltametrijom se također određuje kapacitivno ponašanje superkondenzatora, reverzibilnost reakcija i dolazi li do smanjenja kapaciteta nakon rada. Metodom galvanostatskog punjenja i pražnjenja također se određuje reverzibilnost reakcija, kapacitet superkondenzatora u dvoelektrodnom sustavu i pojedinačnih elektroda u troelektrodnom sustavu. Provedena je i karakterizacija aktivnih materijala termogravimetrijskom analizom, DLS analizom i FTIR analizom. TGA analizom određena je toplinska stabilnost materijala, sadržaj vlage i hlapljivih tvari u uzorku. DLS

analizom određene su veličine čestica oba aktivna ugljika, brojčana i volumna raspodjela veličine čestica. Brojčana raspodjela prikazuje zastupljenost čestica određenog promjera u uzorku, a volumna raspodjela prikazuje koji volumni udio zauzimaju čestice određenog promjera u uzorku. FTIR analizom određuje se prisutnost funkcionalnih skupina u uzorku.

DLS analizom dobivene su brojčane (Slika 4-13) i volumne (Slika 4-14) raspodjele čestica za NC i Norit. Brojčana raspodjela za NC je monomodalna, a za Norit bimodalna. Čestice Norita su različitih veličina ali su najzastupljenije čestice promjera nešto manjeg od 150 nm, dok su čestice NC-a približno promjera 150 nm. Također i volumna raspodjela je za Norit bimodalna, a za NC monomodalna. Kod NC-a najveći je volumeni udio čestica promjera približno 150 nm, dok su kod Norita volumno najzastupljenije čestice od 5000 nm. Iz brojčane i volumne raspodjele, jer je kod obje vidljiva samo jedna frakcija, možemo zaključiti da NC ima uniformnu veličinu čestica. Volumna raspodjela za Norit prikazuje dvije frakcije koje su znatno većih promjera nego frakcije koje prikazuje brojčana raspodjela. Razlog tomu je aglomeracija čestica Norita koja dovodi do različitih odziva kod volumne i brojčane raspodjele.

Termogravimetrijskom analizom određeno je smanjenje mase s povećanjem temperature NC-a i Norita u rasponu temperatura od 25 – 700 °C. Iz grafičkog prikaza ovisnosti promjene mase o temperaturi (Slika 4-15) vidljivo je da je puno veći udio vode u NC-u nego u Noritu jer dolazi do velikog pada mase na temperaturama nižim od 150 °C. Tijekom daljnjeg zagrijavanja masa NC i Norita se smanjuje jednakom brzinom. Smanjenju masa kod oba aktivna ugljika je vjerojatno uzrok otpuštanje CO₂.

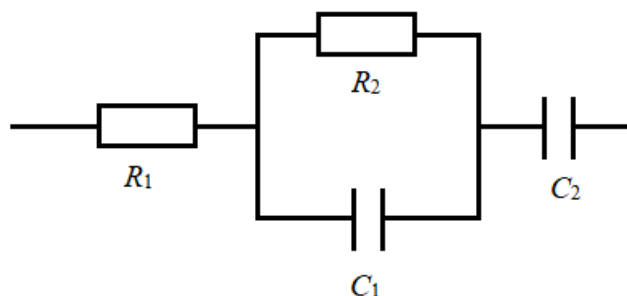
Provedena je FTIR analiza u srednjem IR području (400 - 4000 cm⁻¹) za NC i Norit. Na FTIR spektru za Norit (Slika 4-16) vidljivo je više apsorpcijskih vrhova. Izraženi vrh pri 1558 cm⁻¹ se odnosi na istezanje C=C veze, dok se izraženi vrh pri 1737 cm⁻¹ odnosi na istezanje C=O veze. Srednje izraženi vrh pri 1363 cm⁻¹ odnosi se na istezanje C-H veze, a vrh pri 1217 cm⁻¹ istezanje C-O veze. Na FTIR spektru za NC (Slika 4-17) također je izraženo više apsorpcijskih vrhova. Izraženi vrh pri 1068 cm⁻¹ odnosi na istezanje C-O veze, a vrh pri 1574 cm⁻¹ odnosi se na istezanje C=C veze. Široki vrh pri 3200 cm⁻¹ prikazuje vodu u uzorku. Prema rezultatima FTIR-a možemo zaključiti da se površine ova dva aktivna ugljika razlikuju prema funkcionalnim skupina i da se voda nalazi u uzorku NC-a.

Rezultati dobiveni EIS-om prikazani su grafički Nyquistovim prikazom (Slika 4-1, Slika 4-2, Slika 4-3), koji predstavlja ovisnost realne komponentne impedancije o imaginarnoj. Na impedancijskom spektru mogu se razlučiti dva područja, visokofrekventno područje koje zatvara polukrug s realnom osi i niskofrekventno područje u kojem dolazi do naglog porasta imaginarne impedancije. Nagli rast imaginarne impedancije, u idealnom slučaju paralelno s y-osi, je tipičan za kapacitivne procese dok je polukrug najčešće vezan za kinetičke procese kao što je npr. kinetika prijelaza elektrona na granicama faza.

Stoga se dobiveni odziv može opisati ekvivalentnim strujnim krugom (Slika 5-1) koji se sastoji od paralelne kombinacije otpornika i kondenzatora (R_2/C_1) kojoj su u seriju spojeni otpor R_1 i kondenzator C_2 . Impedancija kod visokih frekvencija teži realnoj vrijednosti i ta vrijednost kad se impedancijski polukrug ekstrapolira na x-os predstavlja omski otpor članka koji uključuje otpor elektrolita, otpor elektroda i svih kontakata koji postoje u sustavu. To je serijski omski otpor, R_s , na slici 5-1 predstavljen kao R_1 .

Iako se idealni kondenzatori mogu opisati samo sa serijskom kombinacijom omskog otpora i kondenzatora (na slici 5-1 kao kombinacija R_1-C_2) bez paralelnog kruga, u realnim slučajevima dobiveni polukrug ukazuje da u superkondenzatoru postoji neki spori proces. Budući da ovi materijali nisu elektroaktivni tj. da ne dolazi do izmjene naboja na granici faza ugljik/elektrolit, očito je da je ovaj polukrug vezan za prijelaz elektrona na granici faza strujni kolektor/elektrodni materijal i govori o kvaliteti kontakta aluminijske podloge i ugljika.

Iz usporedbe Nyquistova prikaza za oba materijala možemo vidjeti da superkondenzator s elektrodama od NC-a ima veći polukrug što znači da NC ima veći otpor prijelazu elektrona na granici faza strujni kolektor/elektrodni materijal. Nakon 30 ciklusa punjenja/pražnjenja otpor se kod NC-a ne mijenja, dok je kod Norita vidljivo povećanje otpora što ukazuje na smanjenje kvalitete kontakta strujnog kolektora i ugljika. Također, imaginarna komponenta impedancije raste kod NC-a, a kod Norita je vidljiva minimalna promjena nakon rada superkondenzatora.



Slika 5-12. Ekvivalentni strujni krug

Rezultati cikličke voltometrije prikazani su cikličkim voltamogramima (Slika 4-4, Slika 4-5, Slika 4-6). Kod superkondenzatora od NC-a struja prvo raste, a zatim postiže gotovo konstantnu vrijednost između približno 0.2 V i 1.6 V. Nakon rada superkondenzatora struja ima nešto niže vrijednosti. Za superkondenzator od Norita struja također prvo raste, poprima skoro konstantnu vrijednost između približno jednakih potencijala kao i NC te nakon ciklusa punjenja i pražnjenja ima malo niže vrijednosti. Zbog približno pravokutnog izgleda voltamograma možemo zaključiti da oba superkondenzatora pokazuju kapacitivno ponašanje. Primjećuje se da kod NC superkondenzatora nakon 30 ciklusa punjenja i pražnjenja dobivena struja postiže gotovo konstantnu vrijednost te bolje kapacitivne karakteristike. To se vidi i iz strmijeg porasta skoka struje prilikom obrtanja polariteta potencijala. To znači da je kod NC superkondenzatora došlo do aktiviranja elektrodne površine i/ili porozne strukture materijala pa je i izmjena iona između pora unutar elektrode i otopine olakšana. To nije bio slučaj kod superkondenzatora s Norit ugljikom. Iz Nyquistova prikaza za NC također možemo vidjeti da je došlo do aktivacije elektrodne površine i/ili porozne strukture materijala jer je odziv nakon 30 ciklusa punjenja i pražnjenja pokazao nešto manji otpor nego odziv prije rada superkondenzatora.

Superkondenzatori su se punili i praznili 30 ciklusa uz stalnu struju od 20 mA u dvoelektrodnom i troelektrodnom sustavu. Odziv je prikazan u obliku naponskih profila,

ovisnost napona o vremenu, za tri ciklusa punjenja i pražnjenja (Slika 4-7, Slika 4-8, Slika 4-9, Slika 4-10). Naponski profili pokazuju nelinearno ponašanje, dolazi do pada napona prilikom prelaska s punjenja na pražnjenje. Uzrok tomu je unutarnji otpor. Iz krivulja punjenja i pražnjenja u dvoelektrodnom sustavu izračunati su kapaciteti za svaki ciklus za oba materijala i prikazani su grafički (Slika 4-11). Vrijednosti kapaciteta za prvi i trideseti ciklus za oba materijala prikazani su u tablici 5-1. Vidljivo je da NC ima veći kapacitet od Norita i da dolazi do većeg pada kapaciteta nakon 30 ciklusa. Isto možemo zaključiti iz kapaciteta dobivenih cikličkom voltametrijom (Tablica 5-2).

Tablica 5-1. Kapaciteti superkondenzatora dobiveni iz prvog i tridesetog ciklusa pražnjenja

	Prvi ciklus	Trideseti ciklus
$C_{(\text{Norit})}$, F/g	26.18	25.97
$C_{(\text{NC})}$, F/g	29.04	28.58

Tablica 5-2. Kapaciteti superkondenzatora dobiveni iz cikličke voltetrije

	Prije rada superkondenzatora	Nakon rada superkondenzatora
$C_{(\text{Norit})}$, F/g	19.50	18.50
$C_{(\text{NC})}$, F/g	20.00	18.00

Mjerenja u troelektrodnom sustavu provedena su kako bi se pratile elektrode individualno. Prikazana je usporedba specifičnih kapaciteta individualnih elektroda za oba materijala. Radna elektroda (W_e) je pozitivna elektroda, a protuelektroda (C_e) je negativna elektroda. Veća je razlika između kapaciteta pozitivne i negativne elektrode kod NC-a nego kod Norita. Kapaciteti elektroda kod superkondenzatora se razlikuju zbog toga što se prilikom punjenja na pozitivnu elektrodu ugrađuju anioni (BF_4^-), a na negativnu kationi (TEA). U tablici 5-3 prikazani su kapaciteti individualnih elektroda dobiveni iz tridesetog ciklusa pražnjenja. Iz vrijednosti kapaciteta individualnih elektroda možemo izračunati ukupni kapacitet pomoću sljedeće formule:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{WE}} + \frac{1}{C_{CE}}$$

Gdje je C kapacitet superkondenzatora, C_{WE} kapacitet radne elektrode i C_{CE} kapacitet protuelektrode. Izračunati kapaciteti također su prikazani u tablici 5-3 i iz njih vidimo da je nakon trideset ciklusa kapacitet NC-a veći od kapaciteta Norita. Izračunati kapaciteti ne odstupaju mnogo od kapaciteta dobivenih iz dvoelektrodnog sustava.

Tablica 5-3. Kapaciteti individualnih elektroda dobiveni iz tridesetog ciklusa pražnjenja i izračunati kapacitet oba superkondenzatora

	Norit	NC
$C_{(WE)}$, F/g	42.52	42.48
$C_{(CE)}$, F/g	53.50	72.55
C , F/g	23.69	27.39

Iz pada napona na krivuljama punjenja i pražnjenja izračunat je omski otpor za prvi i trideseti ciklus oba kondenzatora, rezultati su prikazani u tablici 5-4. Izračunati otpori potvrđuju što je prethodno opisano, NC ima veći otpor u prvom ciklusu, ali zbog aktivacije dolazi do smanjenja otpora, dok se otpor kod Norita značajno poveća nakon 30 ciklusa punjenja i pražnjenja.

Tablica 5-4. Omski otpori superkondenzatora dobiveni iz prvog i tridesetog ciklusa pražnjenja

	Prvi ciklus	Trideseti ciklus
$R_{(Norit)}$, Ω	13.5	21
$R_{(NC)}$, Ω	16.5	15.5

DLS-om je NC okarakteriziran kao elektrodni materijal koji ima manju veličinu čestica i nema aglomerata. FTIR i TGA pokazali su veći sadržaj vode u uzorku NC-a. Superkondenzatori izrađeni od oba materijala pokazali su kapacitivno ponašanje i reverzibilnost reakcija. Superkondenzator izrađen od NC-a ima veći kapacitet, ali i veći omski otpor i otpor prijelazu elektrona na granici faza strujni kolektor/ugljik. Nakon rada superkondenzatora dolazi do većeg pada kapaciteta kod superkondenzatora izrađenog od NC-a u odnosu na superkondenzator izrađen od Norita, dok je povećanje otpora nakon rada superkondenzatora veće kod superkondenzatora izrađenog od Norita. Oba materijala su pogodna za izradu elektroda superkondenzatora.

6. ZAKLJUČAK

- Superkondenzatori s elektrodama od dvije vrste aktivnih ugljika, Norita i NC-a, uspješno su pripremljeni i testirani EIS-om, cikličkom voltametrijom i metodom punjenja/pražnjenja.
- Rezultati EIS-a pokazuju nagli rast imaginarne komponente impedancije u niskofrekventnom području, a u visokofrekventnom području javlja se polukrug koji predstavlja prijelaz elektrona na granici faza strujni kolektor/elektrodni materijal. NC ima veći omski otpor i otpor prijelazu elektrona na granici faza strujni kolektor/ugljik i ne mijenja se nakon rada superkondenzatora, dok se kod Norita značajno povećava otpor nakon 30 ciklusa punjenja/pražnjenja.
- Iz cikličkih voltamograma vidljivo je kapacitivno ponašanje oba superkondenzatora. Kod NC superkondenzatora nakon 30 ciklusa punjenja i pražnjenja došlo je do aktiviranja elektrodne površine i/ili porozne strukture materijala, što dokazuje strmiji porast skoka struje prilikom obrtanja polariteta potencijala.
- Prema kapacitetima izračunatim iz krivulja punjenja i pražnjenja u dvoelektrodnom sustavu može se zaključiti da NC ima veći kapacitet, ali i veći pad kapaciteta nakon 30 ciklusa punjenja/pražnjenja. Otpor izračunat iz pada napona na krivuljama punjenja i pražnjenja potvrđuje veći otpor NC-a, ali i veći rast otpora Norita.
- DLS analizom dobiveno je da raspodjela veličina čestica monomodalna za NC, a za Norit bimodalna. Čestice NC-a su manje, a kod Norita su prisutni i aglomerati.
- Termogravimetrijskom analizom određeno je da NC ima veći sadržaj vode. FTIR analiza pokazala je različitost funkcionalnih skupina na površini aktivnih ugljika.

7. POPIS SIMBOLA I KRATICA

PEM – proton izmjenjivačka membrana *engl. proton exchange membrane*

C – kapacitet kondenzatora, F

U – napon kondenzatora, V

P – snaga kondenzatora, W

E – energija kondenzatora, J

R_s – serijski otpor, Ω

EDLC – elektrokemijski dvoslojni kondenzator, *engl. Electrochemical Double Layer Capacitor*

ε – dielektrična permitivnost, Fm^{-1}

d – debljina električnog dvosloja, m

SWNCT – ugljikove nanocijevi s jednom stijenkom, *engl. Single-walled carbon nanotubes*)

MWCNT – ugljikove nanocijevi s više stijenki, *engl. Multi-walled carbon nanotubes*

GO – grafen oksid

rGO – reducirani grafen oksid

EIS – elektrokemijska impedancijska spektroskopija

R – električni otpor, Ω

I – električna struja, A

E_t – električni napon u vremenu t , V

I_t – električna struja u vremenu t , A

E_0 – amplituda električnog napon, V

I_0 – amplituda električne struje, A

f – frekvencija, Hz

ω – radijalna frekvencija, rad s^{-1}

ϕ – fazni pomak

Z' – realna komponenta impedancije, Ω

Z'' – imaginarna komponenta impedancije, Ω

j – gustoća električne struje (Acm^{-2})

L – induktivnost, H

Q – naboj, C

I – električna struja pražnjenja, A

U – napon pri pražnjenju, V

FTIR – Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

IR – infracrveno

DLS – dinamičko raspršenje svjetlosti, engl. *Dynamic light scattering*

$d(H)$ - hidrodinamički promjer, mm

D - difuzijski koeficijent

k - Boltzmannova konstanta, J/K

T - termodinamička temperatura, K

η - dinamička viskoznost, Pa s

$G(\tau)$ - funkcija vremena zadržavanja

τ – vrijeme zadržavanja, s

I – intenzitet laserske zrake

t – vrijeme, s

TGA – termogravimetrijska analiza

PVDF – poli(viniliden fluorid)

TEABF₄ – tetraetilamonij tetrafluoroborat

I/m – gustoća struje, mA/mg

C_s - specifični kapacitet, F/g

We – radna elektroda, engl. *working electrode*

Ce – protuelektroda, engl. *counter electrode*

$dQ_0(d)$ – funkcija gustoće brojčane raspodjele, %

$dQ_3(d)$ – funkcija gustoće volumne raspodjele, %

d – promjer čestice, nm

Δm – gubitak mase, %

T – temperatura u peći, °C

LITERATURA

1. Deng, D. (2015). Li-ion batteries: basics, progress, and challenges. *Energy Science & Engineering*, 3(5), 385-418.
2. Lucia, U. (2014). Overview on fuel cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 30, 164-169.
3. Miller, J. R., & Simon, P. (2008). The Chalkboard: Fundamentals of Electrochemical Capacitor Design and Operation. *The Electrochemical society interface*, 17(1), 31.
4. Halper, M. S., & Ellenbogen, J. C. (2006). *Supercapacitors: A brief overview*. The MITRE Corporation, McLean, Virginia, USA, 1.
5. <https://www.futurebridge.com/industry/perspectives-mobility/supercapacitors-a-viable-alternative-to-lithium-ion-battery-technology/> (pristup 01.12.2022.)
6. Lewandowski, A., & Galinski, M. (2007). Practical and theoretical limits for electrochemical double-layer capacitors. *Journal of Power Sources*, 173(2), 822-828.
7. Zhang, S., & Pan, N. (2015). Supercapacitors performance evaluation. *Advanced Energy Materials*, 5(6), 1401401.
8. Zhang, L., Hu, X., Wang, Z., Sun, F., & Dorrell, D. G. (2018). A review of supercapacitor modeling, estimation, and applications: A control/management perspective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81, 1868-1878.
9. Jalal, N. I., Ibrahim, R. I., & Oudah, M. K. (2021, August). A review on Supercapacitors: Types and components. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1973, No. 1, p. 012015). IOP Publishing.
10. Belhachemi, F., Rael, S., & Davat, B. (2000, October). A physical based model of power electric double-layer supercapacitors. In *Conference Record of the 2000 IEEE Industry Applications Conference. Thirty-Fifth IAS Annual Meeting and World Conference on Industrial Applications of Electrical Energy* (Cat. No. 00CH37129) (Vol. 5, pp. 3069-3076). IEEE.
11. Wang, G., Zhang, L., & Zhang, J. (2012). A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chemical Society Reviews*, 41(2), 797-828.
12. Zhang, L. L., & Zhao, X. S. (2009). Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chemical Society Reviews*, 38(9), 2520-2531.

13. González, A., Goikolea, E., Barrena, J. A., & Mysyk, R. (2016). Review on supercapacitors: Technologies and materials. *Renewable and sustainable energy reviews*, 58, 1189-1206.
14. <https://tuball.com/articles/single-walled-carbon-nanotubes> (pristup 5.12.2022.)
15. Forouzandeh, P., Kumaravel, V., & Pillai, S. C. (2020). Electrode materials for supercapacitors: a review of recent advances. *Catalysts*, 10(9), 969.
16. Siwal, S. S., Zhang, Q., Devi, N., & Thakur, V. K. (2020). Carbon-based polymer nanocomposite for high-performance energy storage applications. *Polymers*, 12(3), 505.
17. <https://www.c3-analysentechnik.eu/downloads/applikationsberichte/gamry/5657-Application-Note-EIS.pdf> (pristup 01.12.2022.)
18. Kissinger, P. T., & Heineman, W. R. (1983). Cyclic voltammetry. *Journal of chemical education*, 60(9), 702.
19. Azman, N. H. N., Mamat@ Mat Nazir, M. S., Ngee, L. H., & Sulaiman, Y. (2018). Graphene-based ternary composites for supercapacitors. *International Journal of Energy Research*, 42(6), 2104-2116.
20. Marken, F., Neudeck, A., & Bond, A. M. (2010). Cyclic voltammetry. In *Electroanalytical methods* (pp. 57-106). Springer, Berlin, Heidelberg.
21. Hsia, B. (2013). *Materials synthesis and characterization for micro-supercapacitor applications*. University of California, Berkeley.
22. Guerrero-Pérez, M. O., & Patience, G. S. (2020). Experimental methods in chemical engineering: Fourier transform infrared spectroscopy—FTIR. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 98(1), 25-33.
23. <https://www.technologynetworks.com/analysis/articles/ir-spectroscopy-and-ftir-spectroscopy-how-an-ftir-spectrometer-works-and-ftir-analysis-363938> (pristup 15.12.2022.)
24. Bryant, G., & Thomas, J. C. (1995). Improved particle size distribution measurements using multiangle dynamic light scattering. *Langmuir*, 11(7), 2480-2485.
25. https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/Vjezbaliste_2.pdf (pristup 17.12.2022.)
26. Nepomnyashchaya, E. K. (2019, June). On approximation and experimental accuracy in dynamic light scattering. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1236, No. 1, p. 012041). IOP Publishing.

27. Loganathan, S., Valapa, R. B., Mishra, R. K., Pugazhenti, G., & Thomas, S. (2017). Thermogravimetric analysis for characterization of nanomaterials. In *Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization* (pp. 67-108). Elsevier.
28. Xu, W., Li, S., Whitely, N., & Pan, W. P. (2005). *Fundamentals of TGA and SDT*.
29. Saadatkah, N., Carillo Garcia, A., Ackermann, S., Leclerc, P., Latifi, M., Samih, S., ... & Chaouki, J. (2020). Experimental methods in chemical engineering: thermogravimetric analysis—TGA. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 98(1), 34-43.
30. Shao, Y., El-Kady, M. F., Sun, J., Li, Y., Zhang, Q., Zhu, M., ... & Kaner, R. B. (2018). Design and mechanisms of asymmetric supercapacitors. *Chemical reviews*, 118(18), 9233-9280.
31. GÜRTEN, İ. I. (2021). Scalable activated carbon/graphene based supercapacitors with improved capacitanceretention at high current densities. *Turkish Journal of Chemistry*, 45(3), 927-941.