

Usporedba elektrokemijskih svojstava dva različita superkondenzatora

Belec, Monika

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

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:149:707750>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-29**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Monika Belec

USPOREDBA ELEKTROKEMIJSKIH SVOJSTAVA DVA RAZLIČITA
SUPERKONDENZATORA

ZAVRŠNI RAD

Mentor: prof. dr. sc. Zoran Mandić

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Zoran Mandić

Izv. prof. dr. sc. Stjepan Milardović

Izv. prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

Zagreb, rujan 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidatkinja Monika Belec

Predala je izrađen završni rad dana: 28. kolovoza 2019.

Povjerenstvo u sastavu:

Prof. dr. sc. Zoran Mandić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Izv. prof. dr. sc. Stjepan Milardović, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Izv. prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 2. rujna 2019.

U ovome radu htjela bih uputiti riječi zahvale dragim osobama koje su me vodile kroz ovaj dio moga obrazovanja.

Zahvaljujem se svom mentoru, prof. dr. sc. Zoranu Mandiću na uloženom trudu, pomoći pri izradi ovog rada, savjetima te na nesebično prenijetom znanju iz područja elektrokemije. Hvala Vam na posvećenom vremenu i strpljenju prilikom brojnih upita koje sam Vam uputila.

Zahvaljujem se majci Ivani, sestri Lucii, baki Višnji i djedu Zlatku koji su bili uz mene tijekom cijelog mog obrazovanja. Sretna sam što sam s vama mogla proći i smijeh i suze koje nosi ovaj period života, hvala vam jer danas ne bi bila tu gdje ponosno stojim.

Svakako bih htjela spomenuti meni drage osobe gđu. Radmilu, mag.chem. Mirsadu Ćehić te profesora Pepića koji su me bodrili i veselili se svakom mom uspjehu.

Hvala vam od srca.

SAŽETAK RADA

U ovom radu testirana su dva različita superkondenzatora proizvođača Eaton Bussman identičnih deklariranih kapaciteta (6 F) ali različitih nominalnih napona (2,7 i 3,0 V) te su određivana njihova elektrokemijska svojstva. Oba superkondenzatora su testirana pod identičnim uvjetima. Korištene metode su bile punjenje/pražnjenje superkondenzatora konstantnom strujom, ciklička voltometrija i elektrokemijska impedancijska spektroskopija. Iz dobivenih rezultata izračunati su kapaciteti te unutarnji otpori za oba superkondenzatora koji su uspoređeni s deklariranim vrijednostima. Metodom cikličke voltetrije dobiven je uvid u voltamograme koji pokazuju približno pravokutan oblik što je karakteristično i neophodno ponašanje superkondenzatora. Izuzev prvog ciklusa, dobiveni ciklički voltamogrami u oba slučaja ne pokazuju značajnu promjenu struje s brojem ciklusa što ukazuje na stabilnost superkondenzatora kod opetovanog nabijanja/izbijanja. Metodom punjenja i pražnjenja konstantnom strujom, dobiveno je da superkondenzator nominalnog napona 2,7 V ima veće vrijednosti unutarnjeg otpora i kapaciteta u odnosu na superkondenzator nominalnog napona 3,0 V, što ukazuje na drugačiju raspodjelu veličinu pora dva ispitivana superkondenzatora. Što su manje pore u koje prodiru ioni tijekom ciklusa punjenja i pražnjenja, to su veće vrijednosti kapaciteta i gustoće energije, raste ekvivalentni serijski otpor, a pada gustoća snage. Elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom određena su elektrokemijska i električna svojstva ispitivanih superkondenzatora. Svi impedancijski dijagrami pokazuju slično ponašanje. Međutim, superkondenzator nominalnog napona 2,7 V pokazuje nešto manje odstupanje od kapacitivnog ponašanja u usporedbi sa superkondenzatorom nominalnog napona 3,0 V što se očituje u manjem unutarnjem otporu. Na temelju dobivenih rezultata vidljivo je da nema značajnih odstupanja od deklariranih vrijednosti.

KLJUČNE RIJEČI: superkondenzator, elektrokemijska impedancijska spektroskopija, ciklička voltometrija, naponski profil, kapacitet, unutarnji otpor.

ABSTRACT

In this work, two different supercapacitors manufactured by Eaton Bussman with identical declared capacitance (6 F) but different nominal voltages (2,7 V and 3,0 V) were tested to determine their electrochemical properties. Both supercapacitors have been tested under identical conditions. The methods used to evaluate their electrochemical properties were constant current charging/discharging, cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. From the results obtained capacitance and internal resistances for both supercapacitors were determined and compared with the declared values. Cyclic voltammograms show approximately rectangular shape, which is characteristic behavior of supercapacitors. Except for the first cycle, cyclic voltammograms obtained in both cases showed no significant change in current with the number of cycles indicating the stability of the supercapacitor. By the method of constant current charging and discharging, it is clear that supercapacitor nominal voltage of 2,7 V has higher values of internal resistance and capacitance compared to supercapacitors of nominal voltage 3,0 V, indicating a different pore size distributions of two tested supercapacitors. The smaller the pores in which the ions penetrate during the charging/discharging, the higher the values of capacitance and energy, and hence increased serial resistance while there is a decline in power density. The electrical and electrochemical properties of examined supercapacitors were determined by electrochemical impedance spectroscopy. All impedance diagrams show similar behavior. However, a supercapacitor with a nominal voltage 2,7 V shows a higher deviation from the capacitive behavior compared to a supercapacitor with nominal voltage 3,0 V, which is reflected in the smaller internal resistance. Based on the results obtained, it is evident that there are no significant deviations from the declared values of the two supercapacitors .

KEY WORDS: supercapacitor, electrochemical impedance spectroscopy, voltage profile, cyclic voltammetry, capacitance, resistance.

SADRŽAJ

1. UVOD	6
2. TEORIJSKI DIO	7
2.1. Elektrokemijski spremnici energije	7
2.2. Superkondenzatori	9
2.2.1. Pseudokondenzatori	16
2.2.2. Elektrokemijski dvoslojni kondenzator.....	17
2.2.3. Hibridni elektrokemijski kondenzatori	18
2.3. Elektrolit.....	18
2.3.1. Organski elektroliti	19
2.3.2. Vodeni elektroliti	19
2.4. Elektrode	19
2.5. Separator	20
2.6. Metode ispitivanja.....	21
2.6.1. Ciklička voltametrij.....	21
2.6.1.1. Reverzibilni proces	23
2.6.1.2. Ireverzibilni proces	24
2.6.1.3. Kvizireverzibilne reakcije	25
2.6.1.4. Ciklička voltametrij u testiranju kapacitivnih materijala i kondenzatora	25
2.6.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija.....	26
3. EKSPERIMENTALNI DIO	31
3.1. Aparatura.....	31
3.2. Karakteristike ispitivanih superkondenzatora	31
3.3. Provedba eksperimenta	32
4. REZULTATI.....	33
4.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija.....	35
4.2. Ciklička voltametrij.....	38
5. RASPRAVA	39
6. ZAKLJUČAK	50
7. SIMBOLI	52
8. LITERATURA	53
9. ŽIVOTOPIS	54

1. UVOD

Razvoj obnovljivih izvora te dekarbonizacija energetskeg sektora se ne mogu realizirati bez odgovarajućih znatno naprednijih energetskih sustava čiji je glavni zadatak pohrana i pretvorba električne energije. Među različitim spremnicima energije elektrokemijski spremnici zauzimaju posebno mjesto. Elektrokemijski spremnici i pretvornici energije mogu se podijeliti na galvanske članke, gorivne članke i superkondenzatore. Superkondenzatori predstavljaju sponu između konvencionalnih kondenzatora i galvanskih članaka. Karakteriziraju ih svojstva koja im omogućuju odgovarajuću primjenu kod kojih galvanski članci ne mogu isporučiti energiju potrebnom snagom, a konvencionalni kondenzatori nisu imali dovoljan kapacitet tj. dovoljan sadržaj energije. Superkondenzatori pohranjuju električnu energiju elektrostatski putem nefaradejskih procesa nabijanja i izbijanja elektrokemijskog dvosloja pri čemu ne dolazi do elektrokemijske reakcije, već dolazi do fenomena raspodjele naboja. Prednosti kojima se odlikuju su visoka pouzdanost, dugi životni vijek koji doseže i do milijun ciklusa bez značajne degradacije, rad u širokom temperaturnom području te velika gustoća snage, koja je rezultat niskog unutarnjeg otpora. Ekološki su prihvatljivi te se mogu reciklirati, što je važan čimbenik s ekološkog aspekta. Neka od područja primjene superkondenzatora su hibridna i električna vozila, tramvaji, vlakovi, gdje se koriste kao međuspremници za proces ubrzanja i regenerativnog kočenja. Predviđa se da će se u narednom desetljeću s razvojem tehnologije poboljšati i karakteristike superkondenzatora čime bi postali standardne komponente sustava stacionarnih spremnika energija kao i za električna vozila.

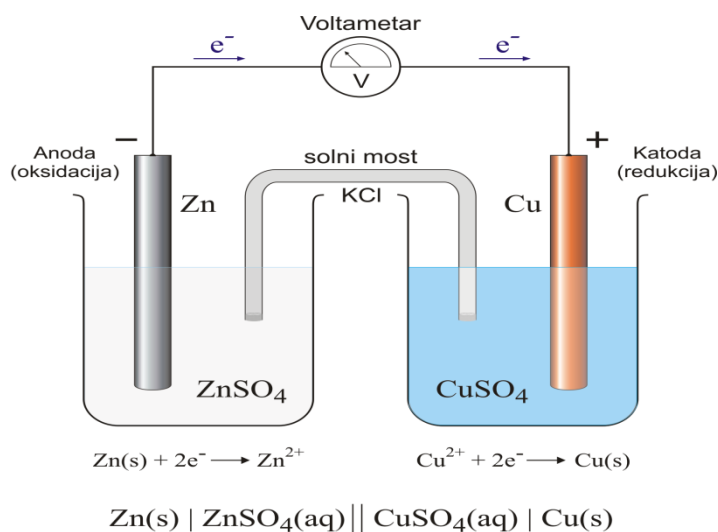
Razvoj metodologije određivanja karakteristika kondenzatora je neophodan kako za vrijeme njihova razvoja tako i za vrijeme njihova rada. Integracija superkondenzatora u energetske sustave zahtjeva kontinuirano praćenje između ostalog i stanja napunjenosti (SoC) i stanja zdravlja (SoH) za što je potrebno razviti tehnologiju koja će na osnovu prikupljenih podataka omogućiti određivanje navedenih parametara.

Svrha ovog rada bila je upotrijebiti elektrokemijsku metodologiju za određivanje električnih parametara dva komercijalna superkondenzatora te usporediti dobivene rezultate.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Elektrokemijski spremnici energije

Elektrokemijski spremnici energije su uređaji koji imaju sposobnost pohrane električne energije putem elektrokemijskih reakcija koje se odvijaju na elektrodama. Osim što služe kao spremnici energije, oni su ujedno i pretvornici energije. Pretvorba se temelji na elektrokemijskim faradejskim reakcijama u elektrokemijskom članku na granici faza elektroda/elektrolit, kod kojih dolazi do prijelaza elektrona [1]. Elektrokemijski članak se sastoji najmanje od tri komponente. Katoda i anoda, sastavni dijelovi elektrokemijskog članka, su elektronski vodiči koji imaju metalni ili poluvodički karakter. Elektronski vodiči- elektrode razdvojene su ionskim vodičem u kojem se elektricitet provodi ionima. Pojave u elektrokemijskom članku popraćene su oksido-redukcijskim reakcijama. Reakcije oksidacije i redukcije se odvijaju istovremeno, ali su prostorno odijeljene. Elektroda na kojoj se odvija oksidacija zove se anoda, a elektroda na kojoj se odvija redukcija jest katoda [2]. Klasičan primjer elektrokemijskog članka jest članak koji se sastoji od bakrene katode uronjene u otopinu Cu^{2+} iona te cinkove anode uronjene u otopinu Zn^{2+} iona. [3]



Slika 2.1.1. Elektrokemijski izvor struje sastavljen od Zn anode, Cu katode, elektrolitskog mosta i otopine elektrolita.

Energija pohranjena u konvencionalnom kondenzatoru ovisi o razlici napona na elektrodama i njegovom kapacitetu, dok maksimalna snaga ovisi o ekvivalentnom serijskom otporu.

Energija je proporcionalna kapacitetu i kvadratu napona. [3]

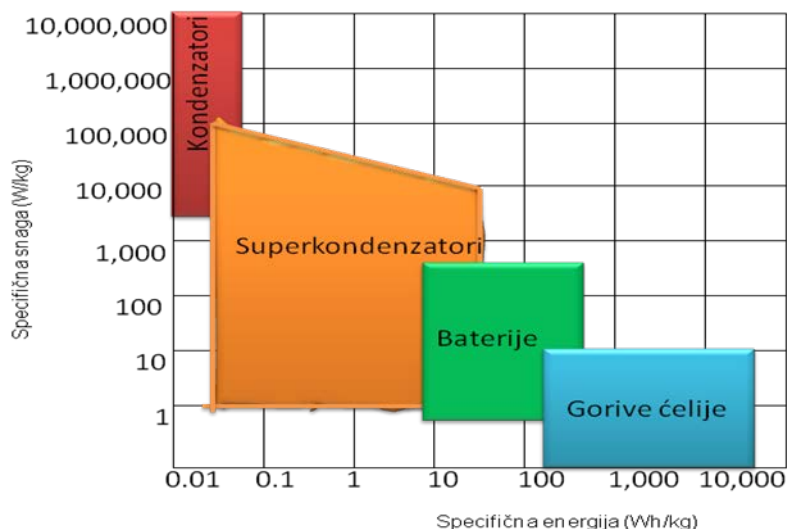
$$W=0,5CU^2 \quad (2.2.)$$

Snaga je omjer energije i vremena.

$$P=E/t \quad (2.3.)$$

2.2. Superkondenzatori

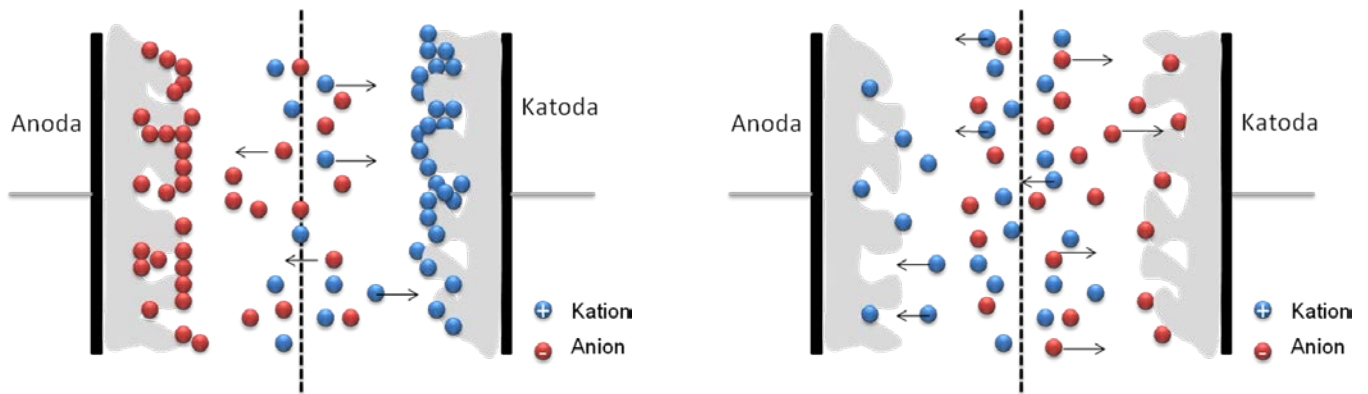
Superkondenzatori su elektrokemijski spremnici energije visokih kapaciteta [7]. Elektrokemijski dvoslojni kondenzatori, odnosno superkondenzatori, predstavljaju sponu između konvencionalnih kondenzatora i galvanskih članaka, zato što imaju svojstva koja im omogućuju odgovarajući prijelaz za uređaje gdje galvanski članci ne mogu isporučiti energiju potrebnom snagom, a konvencionalni kondenzatori nisu imali dovoljan kapacitet tj. dovoljan sadržaj energije. Karakterizira ih puno veća količina energije koju mogu skladištiti s obzirom na konvencionalne kondenzatore, kao i znatno veća snaga koju daju u usporedbi s galvanskim člancima [8]. Mjesto koje superkondenzatori zauzimaju spram različitih načina pohrane električne energije najbolje se vidi iz tzv. Ragoneovog dijagrama (slika 2.2.1.). Kao što je već rečeno, superkondenzatori skladište energiju putem razdvajanja naboja na granici faza elektroda/elektrolit. Razdvajanje naboja od strane elektrolita vrši se u elektrokemijskom dvosloju [4].



Slika 2.2.1 Ragoneov dijagram raspodjele elektrokemijskih spremnika u vidu specifične snage i energije.

Da bi se razvio superkondenzator odgovarajućih svojstava, moraju biti zadovoljeni sljedeći uvjeti: velika elektronska otpornost superkondenzatora, velika elektronska vodljivost elektroda, velika ionska vodljivost elektrolita i separatora, mala debljina separatora i elektroda te velika površina elektroda.

Čimbenik koji zauzima posebno mjesto prilikom odabira materijala elektrode je poroznost koja mora biti što veća. Iz tog razloga kao elektrodni materijali najčešće se primjenjuju grafen, aktivni ugljen i grafit. Svaki put kada se neki metal uroni u otopinu elektrolita, tj. kada dvije različite faze dođu u dodir jedna s drugom, dolazi do adsorpcije pozitivnih i negativnih iona na granici faza. Adsorpcija kao reverzibilni proces, posljedica je težnje sustava da dosegne stanje dinamičke ravnoteže. Samim time prilikom nabijanja kondenzatora, pod primijenjenim naponom, dolazi do adsorpcije iste količine naboja koja se, kod pražnjenja pod primijenjenim naponom suprotnog predznaka, na isti način desorbira uz iste utroške energije. Na slici 2.2.2. dan je shematski prikaz punjenja i pražnjenja superkondenzatora. Upravo zbog toga kondenzatori mogu imati broj ciklusa punjenja i pražnjenja i do nekoliko stotina tisuća pa sve do nekoliko milijuna puta [6].



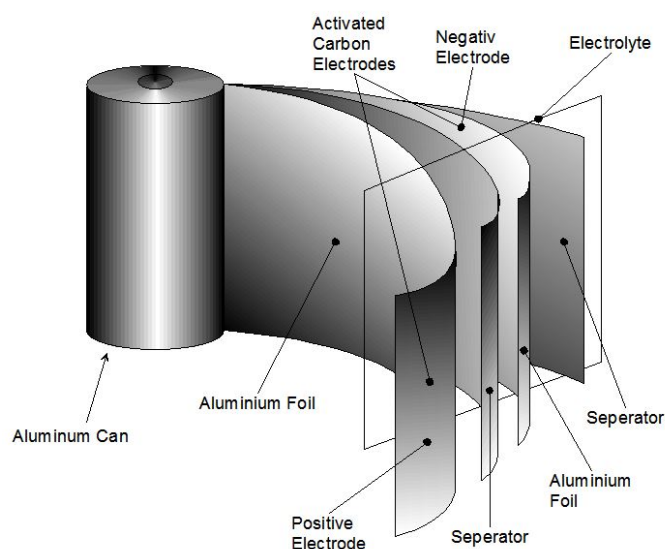
Slika 2.2.2. (a) Punjenje i (b) pražnjenje superkondenzatora

Superkondenzatore karakteriziraju svojstva kojima uvelike prednjače spram navedenih elektrokemijskih spremnika energije. Fizikalna svojstva kojima se odlikuju su: otpornost na udarce i vibracije, mala masa, odsutnost teških metala te postojanost. Veliku prednost superkondenzatorima daju i električne karakteristike kao što su velike struje nabijanja i izbijanja, široki raspon radne temperature, velika jedinična snaga, dugi vijek trajanja te brzo nabijanje i izbijanje [1]. Osim toga, superkondenzatori su ekološki prihvatljivi za razliku od ostalih elektrokemijskih izvora energije. Nasuprot tome nedostaci superkondenzatora su vrlo nizak maksimalan napon na superkondenzatoru od samo 2.5 V te nemogućnost korištenja superkondenzatora u AC i visokofrekventnim sklopovima zbog pojave induktiviteta te prevelike vremenske konstante [8]. Potrebno je naglasiti da se karakteristike superkondenzatora razlikuju ovisno o proizvođaču (tablica 2.2.1.).

Tablica 2.2.1. Performanse superkondenzatora ovisno o proizvođaču.

Proizvođač	Napon [V]	Kapacitet[F]	Radna temperatura [°C]	Promjer [mm]
Kemet	2,5	3,3	-40 do +60	10,7
Cornell Dubilier	2,7	3,5	-25 do +70	8,0
Panasonic	2,1	2,5	-40 do +25	8,0

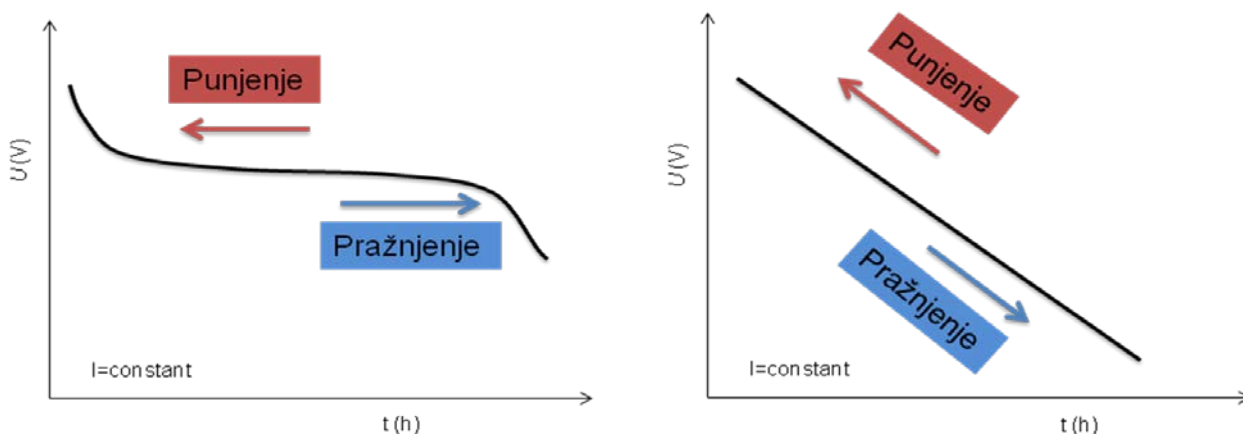
Izrada superkondenzatora ovisit će o potrebnoj gustoći snage i energije, brzini punjenja i pražnjenja te broju potrebnih ciklusa punjenja i pražnjenja. Superkondenzatori uglavnom poprimaju standardni oblik; cilindrično kućište unutar kojeg su smještene elektrode i elektrolit. Elektrode koje mogu biti načinjene od prethodno navedenih materijala savijene su u rolu, na čijim se krajevima nalazi produžetci folije koji se zavaraju na stezaljke kako bi se omogućio strujni put prema vanjskom dijelu kondenzatora. Rezultat takve izvedbe elektrode je da ne dolazi do rasipanja električnog naboja. Postoji više izvedbi, od klasičnog cilindričnog oblika do raznih nesimetričnih oblika. Na slici 2.2.3. prikazani su osnovni dijelovi superkondenzatora [8].



Slika 2.2.3. Osnovni dijelovi superkondenzatora

Elektrokemijski dvoslojni kondenzatori dijele isti ekvivalentni krug kao i konvencionalni kondenzatori. Ekvivalentni krug kondenzatora sastoji se od otpora prijenosa naboja R_p , serijskog otpora R_s , induktiviteta L i kapaciteta C . R_s je serijski otpor, koji predstavlja jedan od glavnih doprinosa koji utječe na pad napona prilikom punjenja i pražnjenja samog kondenzatora. R_p , otpor prijenosu naboja na granici faza elektroda/elektrolit, predstavlja faktor koji utječe na proces samopražnjenja kondenzatora. L je induktivitet, dok C predstavlja kapacitet kondenzatora [4].

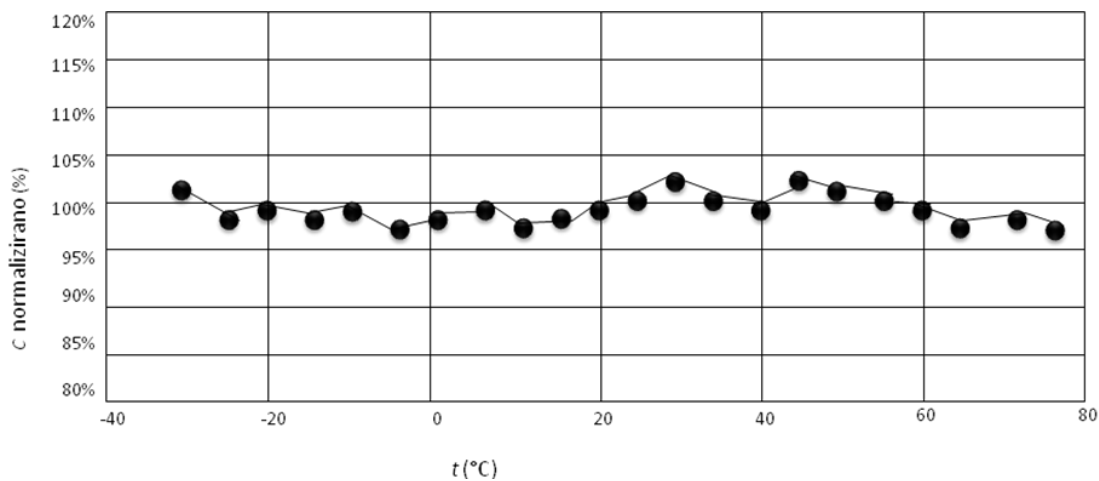
Za razliku od baterija koje mogu ispustiti prilično konstantan napon, ćelije superkondenzatora djeluju slično klasičnim kondenzatorima, samim time one smanjuju napon dok ispuštaju svoju pohranjenu energiju. Na slici 2.2.4. prikazana je ovisnost napona o vremenu za superkondenzator i galvanski članak, iz koje je vidljivo da potencijal superkondenzatora linearno pada s vremenom. Nasuprot tome, kod galvanskih članaka potencijal je konstantan u širokom rasponu vremena. Pri čemu je potrebno naglasiti da je struja punjenja i pražnjenja konstantna [8].



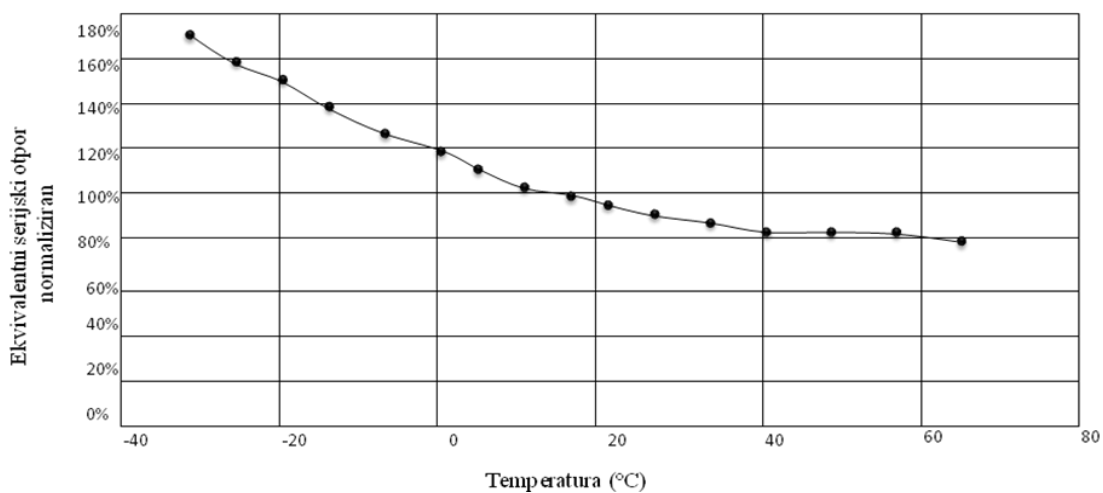
Slika 2.2.4. Ovisnost napona o vremenu za (a) bateriju i (b) superkondenzator.

U nastavku su prikazane temperaturne karakteristike superkondenzatora.

Na slikama 2.2.5. i 2.2.6. prikazana je ovisnost kapaciteta i ekvivalentnog serijskog otpora o temperaturi. Na prvome grafu vidljivo je da je kapaciteta superkondenzatora neovisan o temperaturi u velikom temperaturnom opsegu, konstantan je, dok je iz drugog grafa vidljivo da je ovisnost ekvivalentnog serijskog otpora o temperaturi obrnuto proporcionalna. [9]



Slika 2.2.5. Grafički prikaz ovisnosti kapaciteta o temperaturi.

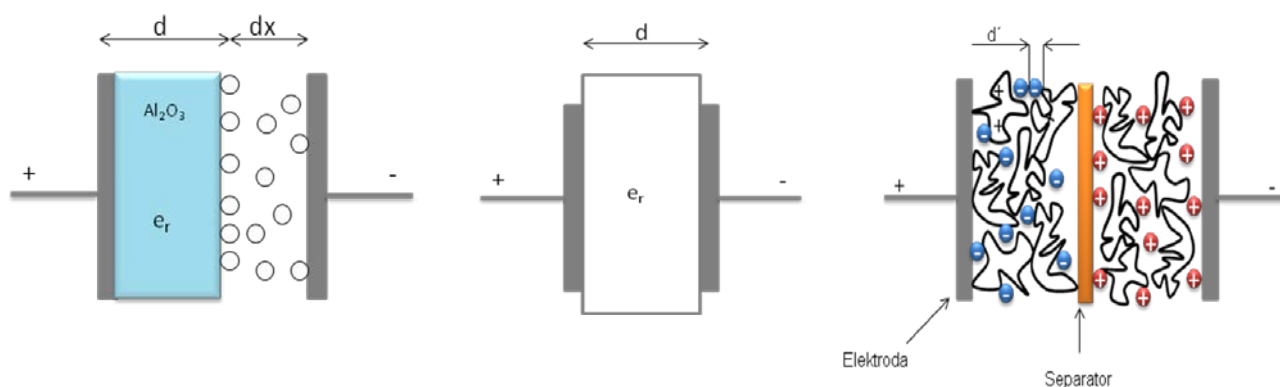


Slika 2.2.6. Grafički prikaz ovisnosti ekvivalentnog serijskog kruga o temperaturi.

Učinak temperature na superkondenzatore je dvostruk:

- Rad na ekstremnim temperaturama rezultirat će smanjenjem životnog vijeka superkondenzatora.
- Rad na niskim temperaturnim ekstremima rezultirat će povećanjem unutarnjeg otpora ćelije, što će se odraziti na performanse superkondenzatora [9].

Tri osnovne vrste kondenzatora su: elektrolitski, elektrostatski i elektrokemijski. Elektrolitske kondenzatore karakterizira 10 puta veća energetska gustoća od elektrostatskih kondenzatora te koriste tanje izolatore koji imaju višu dielektričnu konstantu. Elektrostatski kondenzatori su klasični kondenzatori. Pohranjuju naboj fizikalno, a ne kemijski te im je brzina punjenja i pražnjenja jako velika. Oni su karakterizirani najmanjom energetskom gustoćom. Elektrokemijski kondenzatori, koriste elektrokemijski dvosloj na kojem se pohranjuje naboj te imaju veliku aktivnu površinu za pohranu istog što im daje do 100 puta veći kapacitet nego elektrolitskim kondenzatorima. [7]



Slika 2.2.7. Shematski prikaz elektrolitskog, elektrostatskog i elektrokemijskog dvoslojnog kondenzatora.

Elektrokemijski kondenzatori se dijele na tri osnovne vrste:

- Pseudokondenzatori, karakterizira ih odvijanje brzih reverzibilnih redoks reakcija, na temelju kojih dolazi do elektrokemijskog skladištenja naboja [10].
- Dvoslojni superkondenzatori (EDLC, eng. Electrochemical double.layer capacitors) skladište naboj fizikalnim putem u elektrokemijskom dvosloju na međufaznoj granici elektroda/elektrolit [1].
- Hibridni elektrokemijski kondenzatori predstavljaju kombinaciju pseudokondenzatora i dvoslojnih superkondenzatora [11].



Slika 2.2.8. Osnovna podjela superkondenzatora na pseudokondenzatore, hibridne kondenzatore i EDLC.

2.2.1. Pseudokondenzatori

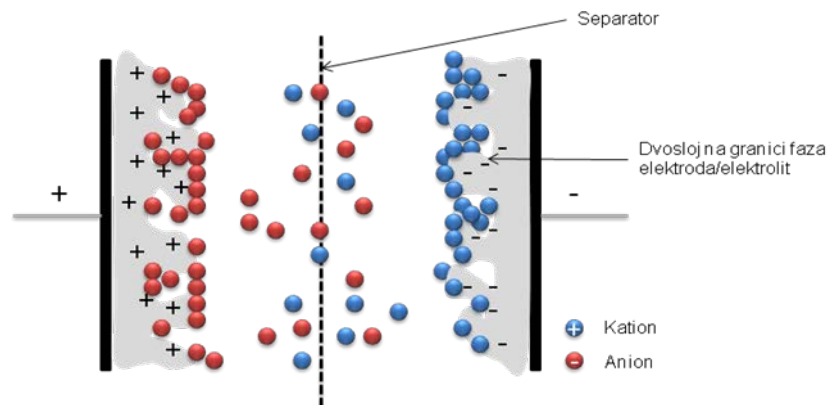
Pseudokondenzatore karakterizira drugačiji mehanizam skladištenja električnog naboja s obzirom na hibridni superkondenzator i EDLC. Naboj se skladišti elektrokemijski, pri čemu dolazi do odvijanja brzih reverzibilnih redoks reakcija na površini elektroda unutar elektrokemijskog dvosloja [10].

Pseudokapacitet je pojam koji je vezan za prijenos naboja između elektrolita i elektrode, pri čemu naboj dolazi od adsorbiranih i desolvatiranih iona. Ovakav način prijenosa naboja rezultat je odvijanja tri procesa: interkalacije, reverzibilnih redoks reakcija i elektrosorpcije.

Potrebno je naglasiti da ne dolazi do stvaranja nikakvih kemijskih veza, zato što adsorbirani ioni kemijski ne reagiraju s atomima elektrode, odvija se samo prijenos naboja. Ne dolazi do fazne promjene materijala elektrode [10]. Kao elektrodni materijali koriste se elektronski vodljivi polimeri te mnogi oksidi prijelaznih metala poput Fe_3O_4 , RuO_2 , Co_2O_3 , NiO ili sulfidi te njihove kombinacije [11].

2.2.2. Elektrokemijski dvoslojni kondenzator

Elektrokemijske dvoslojne kondenzatore karakterizira razdvajanje naboja na granici faza elektroda/elektrolit. Na elektrodama ne dolazi do odvijanja redoks reakcija, kao što je to slučaj kod pseudokondenzatora, već se samo stvaraju i degradiraju dvosloji. Pozitivni i negativni ioni u elektrolitu nakupljaju se na površini elektrode, pri čemu dolazi do kompenzacije naboja. Odnosno prilikom spajanja na električni izvor, naboji na elektrodama privlače iz otopine ione suprotnog predznaka, te se stvaraju slojevi iona paralelni elektrodama. Naboj iona, koji se može približiti elektrodi na određenu udaljenost, nije po veličini jednak naboju elektrode, manji je. Razlika između ta dva naboja rezultat je njihovog raspršenja u tzv. Gouy-Chapmanovom području. Samim time ukupni kapacitet dvosloja zapravo je kapacitet serijskog spoja Helmholtzova i Gouy Chapmanova područja. To vrijedi pri niskim koncentracijama, dok pri većim koncentracijama elektrolita preostaje samo Helmholtzovo područje [1]. Elektrokemijski dvoslojni kondenzator sastoji se od dvije metalne elektrode koje su uronjene u elektrolit i između kojih se nalazi separator. Kao materijal elektrode koriste se aktivirani i modificirani ugljik, ugljična vlakna, tkanja i nanocijevi, koji se odlikuju elektrokemijskom stabilnošću, poroznošću te električnom vodljivošću. Elektrolit može biti organski, polimerni elektrolit ili vodene otopine elektrolita. [11]



Slika 2.2.9. Shematski prikaz elektrokemijskog dvoslojnog kondenzatora EDLC.

2.2.3. Hibridni elektrokemijski kondenzatori

Hibridni elektrokemijski kondenzatori sastoje se od dvoslojne i pseudokapacitivne elektrode. Takav sustav skladištenja energije zasniva se na karakterističnom radu dviju elektroda, u kojem nefaradejska EDLC elektroda osigurava visoku gustoću snaga, dok faradejska pseudokapacitivna elektroda, koja posjeduje viši kapacitet omogućava veću gustoću energije. Takva kombinacija elektroda omogućava višu vrijednost specifičnog kapaciteta, viši radni napon, samim time i veću energiju spram dvoslojnih superkondenzatora. [11]

2.3. Elektrolit

Elektroliti su kemijski spojevi koji su električki vodljivi ili to postaju u otopljenom ili rastaljenom stanju jer sadrže ili stvaraju pokretljive ione koji mogu prenositi električni naboj. Neophodna je komponenta superkondenzatora na temelju koje se također može izvršiti klasifikacija istog, s obzirom da je radni napon elektrokemijskog superkondenzatora limitiran naponom razlaganja elektrolita [12]. Izbor elektrolita utječe na kapacitet, ukupni električni otpor i temperaturni raspon. Jedna od podjela elektrolita je na jake i slabe elektrolite. Jaki elektroliti su one tvari koje u nekom otapalu disociraju u potpunosti, dok slabi elektroliti disociraju djelomično te shodno tome imaju i niže vrijednosti električne provodnosti [2].

Osnovni zahtjevi koje elektrolit mora zadovoljiti su: stabilnost tijekom velikog broja ciklusa, kemijska inertnost prema komponentama sa kojima su u kontaktu te niska viskoznost, kako bi elektrolit mogao u potpunosti prodrijeti u pore na površini elektroda. Također je potrebno reći da se elektroliti mogu podijeliti na organske i vodene elektrolite [12].

2.3.1. Organski elektroliti

Organski elektroliti su najčešće otopine kvarterne amonijeve soli ili alkilirane amonijeve soli u aprotičnom otapalu kao što su, dietil karbonat, tetrahidrofuran te γ -butirolakton. Neke od prednosti organskih elektrolita u odnosu na vodu su viši radni napon te veći raspon temperature. Međutim nedostatak kojim se definira ova vrsta elektrolita je manja električna vodljivost, koja uzrokuje veći otpor samoga elektrolita. Viši otpor utječe na ekvivalentno distribuiran otpor poroznog sloja i posljedično smanjuje maksimalnu korisnu snagu. Međutim dio snage koji se izgubi bude kompenziran višim radnim naponom elektrokemijskog članka s organskim elektrolitom. [13]

2.3.2. Vodeni elektroliti

Vodeni elektroliti su najčešće vodene otopine NaOH, KOH, K₂SO₄. Glavna prednost vodenih elektrolita spram organskih elektrolita je da imaju veće vrijednosti električne vodljivosti. Postupci pročišćavanja i sušenja tijekom proizvodnje su manje zahtjevni, samim time je i cijena vodenih elektrolita znatno niža. Međutim, nedostaci su uski raspon radnog napona kao i temperature, upravo zato što bi pri višim vrijednostima radnog napona došlo do povišenja tlaka i razlaganja elektrolita, što bi naposljetku dovelo do uništenja superkondenzatora. [13]

2.4. Elektrode

Elektrode predstavljaju sastavni dio svakog kondenzatora. Elektrode superkondenzatora najčešće su napravljene od poroznog materijala, kojeg karakterizira velika specifična aktivna površina, kako bi se omogućila pohrana velike količine električnog naboja. Kao materijali koriste se vodljivi polimeri, oksidi prijelaznih metala, aktivni i modificirani ugljik, ugljične tkanine, nanocijevi te vlakna. Karakteristike koje elektrode moraju zadovoljiti su: visoka električna vodljivost, velika aktivna površina po jedinici mase i volumena, visoka toplinska stabilnost, poroznost, kemijska stabilnost te moraju biti ekološki prihvatljivi. Veličine pora variraju ovisno o primjeni, pri čemu raspon varira od 2 do 50 nm. Što su manje pore elektroda veći je kapacitet i gustoća energije. Međutim smanjenjem pora raste ekvivalentni serijski otpor i pada gustoća snage. Posljedično je i ciklus nabijanja/izbijanja superkondenzatora znatno dulji nego kod elektrostatskih kondenzatora. Prilikom izrade elektroda često se poseže za vezivima, kao što su teflon i celuloza.

Debljina sučelja na pojedinoj elektrodi može varirati od 10 mikrometara (tanki film) do 100 mikrometara (debeli film). Pri tankom filmu unutarnji otpor određen je elektrolitom, dok pri debelom filmu ovisi o poroznom sloju. [1]

2.5. Separator

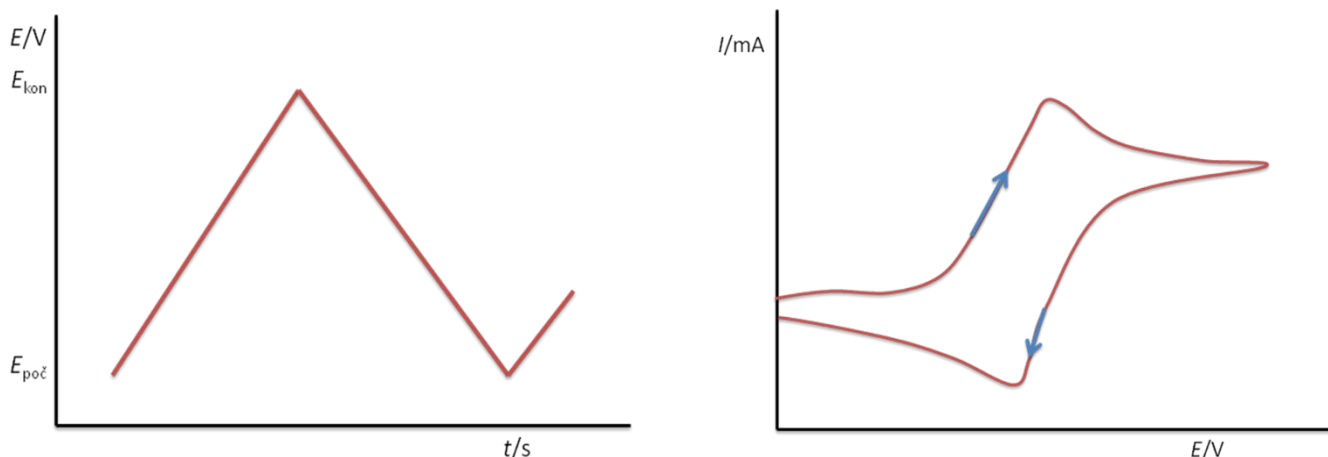
Separator je porozni razdjelnik, čija je primarna funkcija da fizički razdvaja elektrode kako ne bi došlo do izravnog kontakta i kratkog spoja. Ova komponenta superkondenzatora mora biti mehanički stabilna, što tanja sa što manjim otporom te kemijski inertna. Materijali koji se koriste za izradu separatora u organskim elektrolitima su načinjeni od polimernih tvari, kao što su: poliakrilonitril, celuloza i polipropilen. Za vodene elektrolite koriste se materijali načinjeni od keramičkih i staklenih vlakana. [8]

2.6. Metode ispitivanja

2.6.1. Ciklička voltametrija

Ciklička voltametrija je elektroanalitička metoda, kojoj je signal pobude linearno promjenjiv potencijal. Signal odziva je struja, koja se mjeri kao funkcija narinutog napona (slika 2.6.1.). Potencijal radne elektrode linearno se mijenja s vremenom od početnog potencijala $E_{poč}$ do konačnog potencijala E_{kon} i natrag. Rezultat ovakve linearne pobude je elektrokemijska reakcija na elektrodi koja se registrira kao struja-potencijal krivulja. Brzina promjene potencijala može se mijenjati u širokom opsegu, pa se ovom metodom mogu ispitivati brze i spore elektrodne reakcije [14]. Eksperimentalne varijable karakteristične za cikličku voltametriju su:

- granice potencijala, E_1 , E_2 , E_3 i smjer promjene potencijala
- brzina promjene potencijala, v .



Slika 2.6.1. Signal (a) pobude i (b) odziva u cikličkoj voltametriji.

U cikličkoj voltametriji vrijednost potencijala u vremenu promijene signala od početnog potencijala, $E_{poč}$, do konačnog potencijala, E_{kon} , dana je jednađžbom:

$$E = E_{poč} - vt \quad (2.4.)$$

gdje su: $E_{poč}$ – početni potencijal,

E_{kon} – konačni potencijal, [mV]

t – vrijeme, [s]

v, v' - brzine promijene potencijala, [mV s⁻¹]

Vrijednost potencijala u vremenu promijene signala od konačnog potencijala, E_{kon} , do početnog, $E_{poč}$, potencijala dana je jednadžbom:

$$E = E_{kon} - v \cdot t \quad (2.5.)$$

gdje je v obično iste vrijednosti kao i v .

Ukoliko se u obzir uzme kapacitativni efekt na garnici faza elektroda/elektrolit i ohmski otpor otopine, jednadžba poprima sljedeći oblik:

$$E = E_{poč} - vt + R(i_f + i_c) \quad (2.6.)$$

gdje su: i_f -Faradayeva struja, [A]

i_c -kapacitivna struja, [A]

R -otpor članka, [Ω]

Najjednostavnija reakcija odvija se u dva stupnja:

1. difuzija reaktanta do elektrode,
2. prijenos naboja na površini elektrode.

Ovisno o uvjetima u kojima se odvija, elektrokemijska reakcija može imati i dodatne stupnjeve, koji međusobno utječu na konačni oblik I - E krivulje, kao što su:

- adsorpcija reaktanta ili produkta na površini elektrode,
- kemijska reakcija koja slijedi ili prethodi procesu prijenosa naboja,
- nastajanje nove faze na površini elektrode.

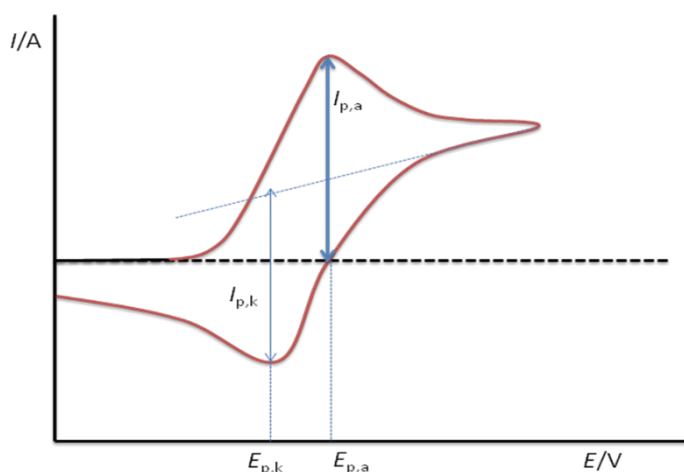
Procesi koji se odvijaju na elektrodi za vrijeme mjerenja cikličkom voltametrijom, mogu se prema brzini prijenosa naboja podijeliti u tri skupine:

1. Revezibilan proces - prijenos naboja je mnogo brži od difuzije, pa se na površini elektrode u svakom trenutku uspostavlja ravnoteža dana Nernstovom jednadžbom za reverzibilni proces. Struja ovisi o dopremi reaktana do površine elektrode.
2. Ireverzibilan proces - prijenos naboja je znatno sporiji od difuzije. S obzirom da je proces izmjene naboja spor, struja slijedi Butler-Volmerovu kinetiku .
3. Kvazireverzibilan proces – karakterizira procese koji se kod malih brzina promjene potencijala ponašaju reverzibilno, a porastom brzine odstupaju od reverzibilnog ponašanja.

2.6.1.1. Reverzibilni proces

Ciklički voltamogram na samome početku, pokazuje ravan tok krivulje, tj. elektroda se polarizira, međutim još ne dolazi do elektrodne reakcije. Na početku procesa oksidacije, odnosno kod potencijala radne elektrode koji je znatno negativniji od standardnog elektrodnog potencijala redoks – sustava elektroaktivne vrste (E°), kroz ćeliju protječe samo osnovna struja

Kako potencijal poprima sve pozitivnije vrijednosti, tako raste brzine elektrodne reakcije oksidacije. Pri dovoljno pozitivnom potencijalu dolazi do trenutačne oksidacije svih čestica pristiglih na površinu elektrode difuzijom otopine. Struja odziva stoga poprima maksimalnu vrijednost. Procesom oksidacije, troši se reaktant u sloju uz elektrodu. Posljedično doalzi do smanjenja struje odziva. Kada je postignut konačni potencijal, E_{kon} , određen signalom pobude, potencijal se počinje negativirati (slika 2.6.2.). Na početku promjene smjera signala pobude, proces oksidacije i dalje traje, zato što je potencijal elektrode još uvijek pozitivniji od formalnog potencijala. Prelaskom formalnog potencijala redoks sustava elektroaktivne vrste, započinje proces redukcije te se javlja katodna struja, tj. struja redukcije. Mjerena struja je razlika anodne i katodne struje procesa na radnoj elektrodi. Daljnjim negativiranjem elektrode smanjuje se vrijenost struje oksidacije, dok struja redukcije raste. Struja ćelije postaje katodna i raste do određenog potencijala, gdje poprima maksimalnu vrijednost. Daljnjim negativiranjem elektrode struja redukcije kontinuirano pada, zato što se iscrpljuje otopina uz površinu elektrode na oksidiranoj vrsti redoks sustava. Postepeno struja ćelije pada na vrijednost osnovne struje [15].



Slika 2.6.2. Ciklički voltamogram za reverzibilni elektrodni proces.

Za reverzibilni elektrodni proces ciklički je voltamogram karakteriziran sljedećim parametrima:

$E_{p,k}$ i $E_{p,a}$ – ne ovise o brzini promjene potencijala.

$j_{p,k} / j_{p,a}$ – je 1, ne ovisi o v .

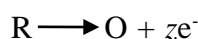
$j_p / v^{1/2}$ – konstantan, ne ovisi o v .

Standardni elektrodni potencijal određuje se kao prosječna vrijednost potencijala anodnog i katodnog strujnog vrha.

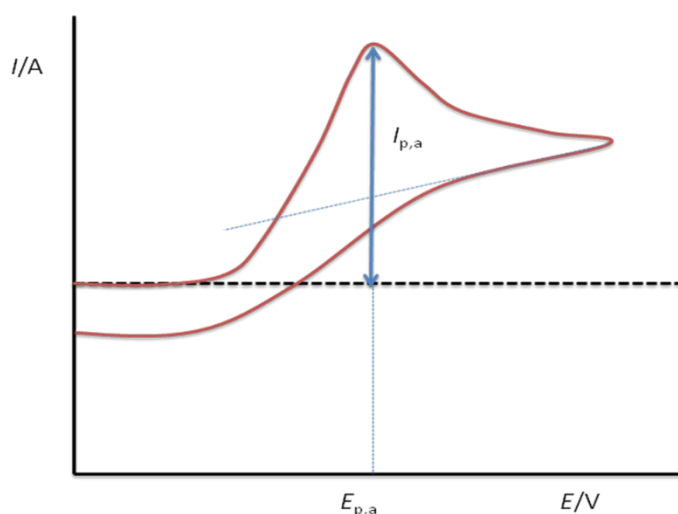
$$E^\circ = (E_{p,a} - E_{p,k}) / 2 \quad (2.7.)$$

2.6.1.2. Ireverzibilni proces

Ciklički voltamogram ireverzibilne redoks reakcije oblika:



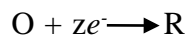
u povratnom dijelu ne registrira strujni vrh jer je kinetika elektrodne reakcije jako spora u vremenskoj skali cikličke voltametrije. Konstanta brzine prijalaza elektrona, gore navedene reakcije vrlo je malena. Iz tog razloga reakcija oksidacije reaktanta nastaje kod potencijala znatno pozitivnijeg od standardnog potencijala redoks – sustava elektroaktivne vrste. Kod potencijala na kojem se odvija proces oksidacije nema povratne reakcije redukcije nastalog produkta (slika 2.6.3.) [15].



Slika 2.6.3. Ciklički voltamogram za ireverzibilni elektrodni proces.

2.6.1.3. Kvazireverzibilne reakcije

U kvazireverzibilnoj reakciji redukcije:



uz uvjet da su obje vrste redoks - sustava stabilne i topljive u odgovarajućem otapalu, struja voltametrijskog odziva ovisi o kinetici polaznog i povratnog procesa elektrodne reakcije. Visina i oblik strujnih vrhova ovisit će o koeficijetu prijelaza (α), standardnoj konstanti brzini elektrodne reakcije (k°), brzini promjene potencijala (v), te o difuzijskim koeficijentima oksidirane i reducirane vrste (D_O, D_R).

2.6.1.4. Ciklička voltametrija u testiranju kapacitivnih materijala i kondenzatora

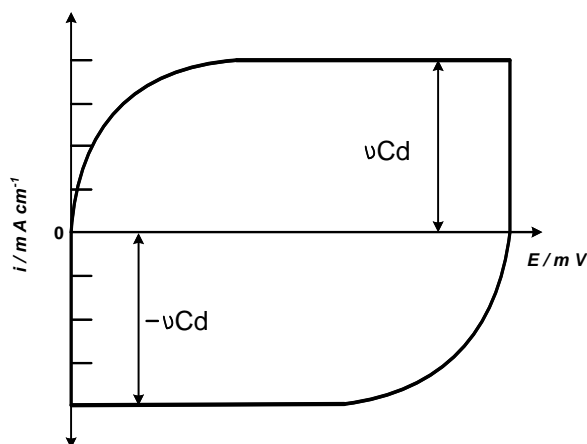
Ciklički voltamogram za kapacitivno ponašanje odnosno odziv EDLC kondenzatora može se dobiti iz odnosa naboja u električnom dvosloju i potencijala elektrode:

$$Q_{DL} = C_{DL} * E \quad (2.8.)$$

Deriviranjem naboja po vremenu dobiva se struja:

$$dQ/dt = I = C_{DL} (dE/dt) \quad (2.9.)$$

Iz jednadžbe 2.9. proizlazi da će kod linearne promjene potencijala dobivena struja biti konstantna i proporcionalna kapacitetu dvosloja i brzini promjene potencijala (slika 2.6.4.)



Slika 2.6.4. Ciklički voltamogram elektrode koja se ponaša kao EDLC kondenzator.

Vrijeme potrebno da se uspostavi konstantna struja na početku cikličkog voltamograma ili u trenutku promjene polariteta ovisit će o vremenskoj konstanti, tj. o umnošku otpora elektrolita, R_s , i C_{dl} .

2.6.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija je metoda, koja se temelji na odzivu strujnog kruga na izmjenični napon ili struju kao funkciju frekvencije. S obzirom da metoda ne uključuje linearnu promjenu potencijala, moguća su mjerenja u otopinama male vodljivosti, u kojima su primjenom DC-tehnika moguće ozbiljnije pogreške pri kontroli potencijala. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija predstavlja moćnu i nedestruktivnu tehniku *in situ*, koja se primjenjuje za karakterizaciju različitih elektrokemijskih sustava. Koristi se za ispitivanje poluvodiča, baterija, korozije, elektrodepozicije i elektroorganskih sinteza [16].

U teoriji istosmjernih struja frekvencija je jednaka nuli, a otpor je definiran Ohmovim zakonom:

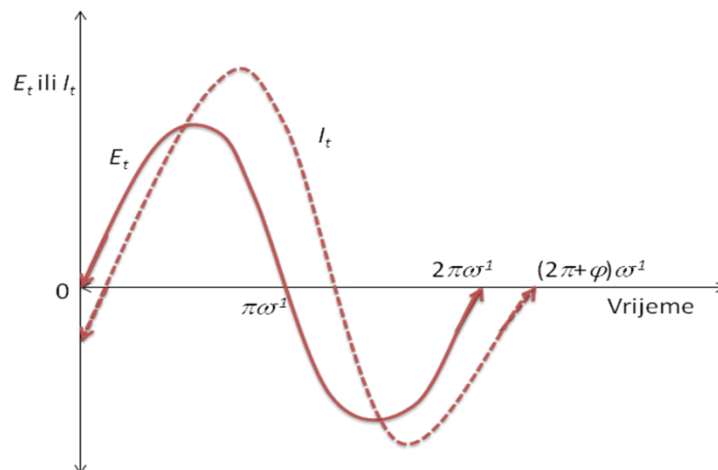
$$I = E * R \quad (2.10.)$$

Ukoliko frekvencija poprima vrijednost različitu od nule, što je slučaj kod teorije izmjenične struje, jednadžba poprima sljedeći oblik:

$$E = I * Z \quad (2.11.)$$

gdje je Z Faradayska impedancija koja je ekvivalent otporu kod istosmjerne struje.

Na slici 2.6.5. prikazana je sinusoidalna krivulja potencijala, E kao pobudnog potencijala kroz strujni krug i rezultirajuće struje, I kao odziv strujnog kruga. Krivulje potencijala i struje razlikuju se u amplitudi i pomaknute su u vremenu, tj. nisu u fazi [16].



Slika 2.6.5. Sinusoidalni val za narinuti potencijl (E) i rezultirajuću struju (I).

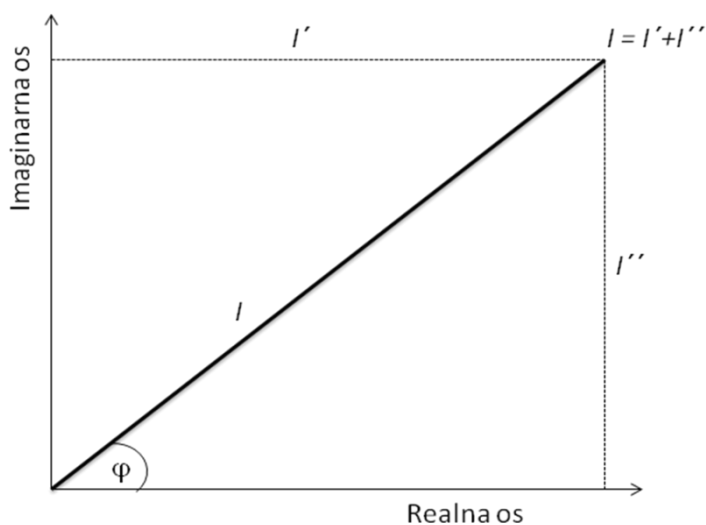
Funkcija kojom se opisuje strujni sinusoidalni val dana je jednačbom:

$$I(t) = A \sin (\omega t + \varphi) \quad (2.12.)$$

Funkcija kojom se opisuje sinusoidalni val potencijala, dana je jednačbom:

$$E(t) = A \sin \omega t \quad (2.13.)$$

Prikladna karakterizacija AC-krivulja omogućena je vektorskom analizom, koja opisuje val pomoću njegove amplitude i faznih karakteristika. Pritom se strujni vektor može grafički opisati kao vektor definiran faznim kutom, φ , i veličinom struje, I , te osima koje su definirane kao realna, I' , i imaginarna, I'' . U koordinatnom sustavu ordinata predstavlja imaginarnu os, dok apscisa predstavlja realnu os, kao što je prikazano na slici 2.6.7.



Slika 2.6.7. Vektor opisan realnom (I') i imaginarnom (I'') koordinatom.

AC-strujni vektor se može definirati kao suma realne i imaginarne komponente:

$$I = I' + I''j \quad (2.14.)$$

Realna i imaginarna komponenta strujnog ili potencijalnog vala definirana je s obzirom na neki referentni val. Realna komponenta je u fazi s referentnim valom, dok je imaginarna komponenta 90° izvan faze. Odnos između pobudnog vala potencijala i odziva strujnog vala, koji je određen odnosom faznog kuta i pripadajućih amplituda, definira impedanciju kao vektorsku veličinu. Impedancijski vektor, Z , računa se kao omjer vektora potencijala i vektora struje i dan je jednadžbom [17]:

$$Z = E_{uk} / I_{uk} = (E' + E''j) / (I' + I''j) \quad (2.15.)$$

iz čega slijedi:

$$Z = Z' + Z''j \quad (2.16.)$$

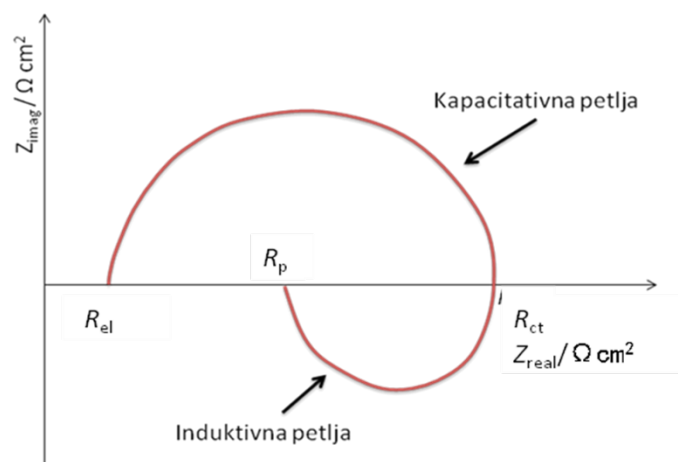
Fazni kut definiran je jednadžbom:

$$\tan \varphi = Z'' / Z' \quad (2.17)$$

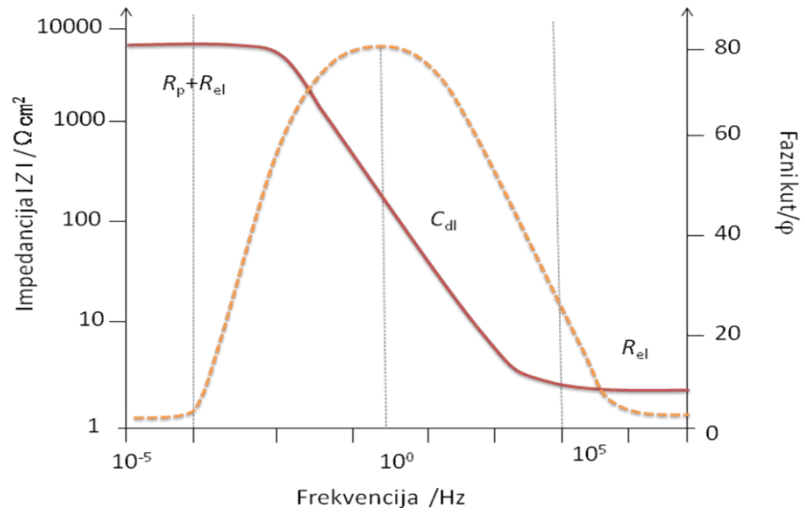
Elektrokemijska ćelija može se prikazati ekvivalentnim krugom, u kojem su pojedine komponente (otpor, kapacitet, induktivitet) raspoređene u različitim kombinacijama, kao što su serijski i paralelni spojevi. Elementi kruga odražavaju različite fizičke karakteristike realnog elektrokemijskog sustava. Ukoliko se prati kako se vrijednosti određenog elementa kruga mijenjaju s promjenom vrijednosti nekih parametara, kao što su temperatura, sastav otopine, elektrodni potencijal, mogu se dobiti odgovarajuće informacije o sustavu koji se proučava.

Rezultati dobiveni mjerenjem impedancije u širokom opsegu frekvencija mogu se prikazati na različite načine.

- Nyquistov prikaz impedancijskog spektra predstavlja ovisnost imaginarne komponente impedancije, Z_{im} u odnosu na realnu komponentu impedancije Z_{re} . Na slici 2.6.8. prikazan je Nyquistov dijagram za jedan tipičan elektrokemijski sustav. Iz prikaza je vidljivo da je na najvišim frekvencijama impedancija uvjetovana ohmskim otporom, tj. otporom elektrolita, dok je na nižim frekvencijama (na desnoj strani polukruga), gdje kapacitivna petlja siječe realnu os određena otporom prijenosa naboja.
- Bodeov dijagram daje ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti impedancije i faznog kuta o frekvenciji (slika 2.6.9.). Dominantna komponenta impedancije pri najvišim frekvencijama je ohmski otpor. Logaritamska vrijednost ohmskog otpora, R_{el} može se očitati iz višeg frekvencijskog nivoa. Pri nižim frekvencijama dominira polarizacijski otpor, koji se očitava iz nižeg frekvencijskog nivoa kao logaritamska vrijednost zbroja ohmskog i polarizacijskog otpora, $\log(R_{el} + R_p)$. Bodeov dijagram predstavlja dobru nadopunu Nyquistov dijagrama, koji zauzima važnu mjesto u slučajevima velike disperzije točaka kada je otežano prilagođavanje Nyquistovog polukruga eksperimentalnim podacima [17].



Slika 2.6.8. Nyquistov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav.



Slika 2.6.9. Bodeov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Aparatura

U ovom radu ispitivani su superkondenzatori nominalnog napona od 2,7 V i 3,0 V, čiji kapaciteti iznose 6 F, a testirani su pomoću potenciostata Biologic SP-200, koji je prikazan na slici 3.1.



Slika 3.1. Biologic SP-200 potenciostat.

3.2. Karakteristike ispitivanih superkondenzatora

U tablici 3.1. dane su karakteristike ispitivanih superkondenzatora.

Tablica 3.1. Karakteristike ispitivanih superkondenzatora

Proizvođač	Eaton Bussman	Eaton Bussman
Nominalni napon	2,7 V	3,0 V
Deklarirani kapacitet	6 F	6 F
Masa	2,07 g	2,32 g

3.3. Provedba eksperimenta

Uvjeti rada:

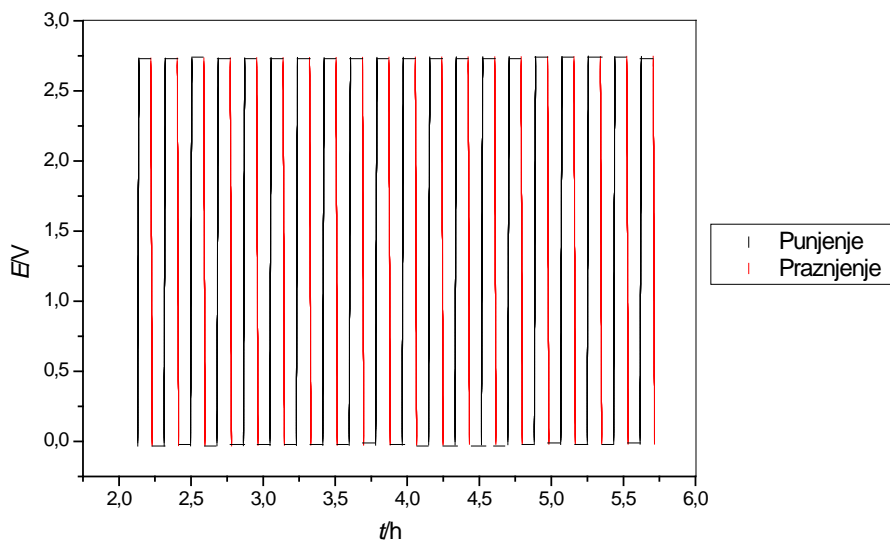
- 20 ciklusa
- Konstantna struja u intervalu od -500 do 500 mA.
- Interval napona 0 – 2,7 V.
- Interval frekvencije za snimanje elektrokemijske impedancijske spektroskopije 10 mHz – 200 kHz.

Testiranje superkondenzatora je provedeno metodama punjenja/pražnjenja konstantnom strujom, cikličkom voltametrijom i elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom. Postupak testiranja bio je identičan za oba superkondenzatora a uključivao je sljedeće korake:

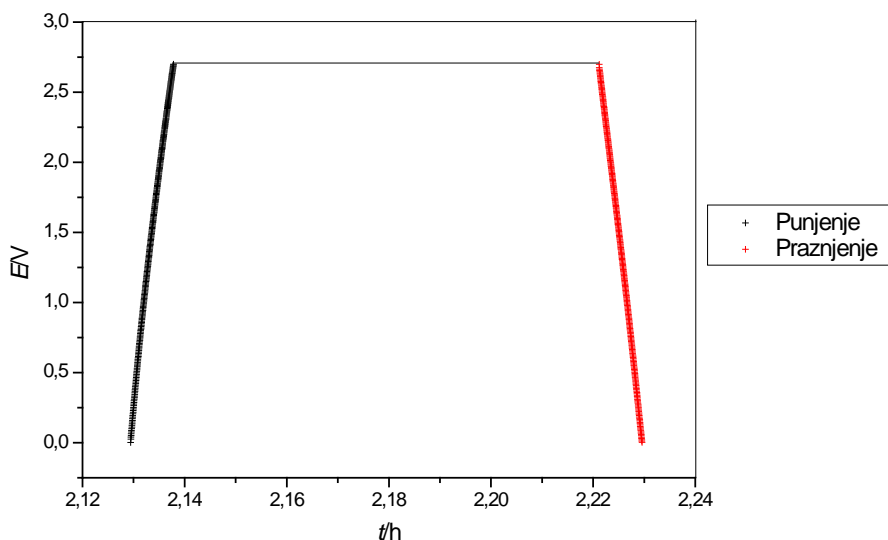
1. Pražnjenje superkondenzatora u potpuno ispražnjeno stanje do napona 0 V.
2. Testiranje superkondenzatora elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom na dc naponu od 0 V u području frekvencija od 10 mHz do 200 kHz.
3. Testiranje superkondenzatora metodom cikličke voltetrije kroz 5 ciklusa u području napona od 0 V do 2,7 V.
4. Nakon cikličke voltetrije superkondenzator je držan na 0 V jedan sat te je potom uslijedilo 20 ciklusa punjenja i pražnjenja konstantnom strujom od 500 mA u području napona od 0 – 2,7 V.
5. Testiranje superkondenzatora elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom na dc naponu od 0 V u području frekvencija od 10 mHz do 200 kHz.
6. Punjenje kondenzatora na 2,7 V.
7. Testiranje superkondenzatora elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom na dc naponu od 2,7 V u području frekvencija od 10 mHz do 200 kHz.

4. REZULTATI

Tijekom provođenja eksperimenta ispitana su svojstva dvaju superkondenzatora metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) te metodom cikličke voltametrije, kroz 20 opetovanih ciklusa punjenja i pražnjenja. Naponski profili za superkondenzator nominalnog napona 2,7 V prikazani su na slikama 4.1. i 4.2.



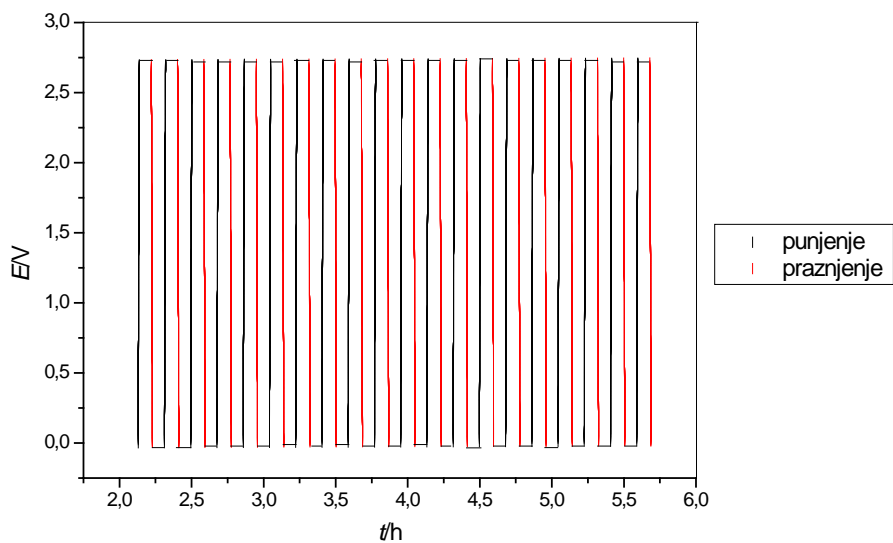
Slika 4.1. Naponski profil za 20 ciklusa punjenja i pražnjenja superkondenzatora nominalnog napona 2,7 V.



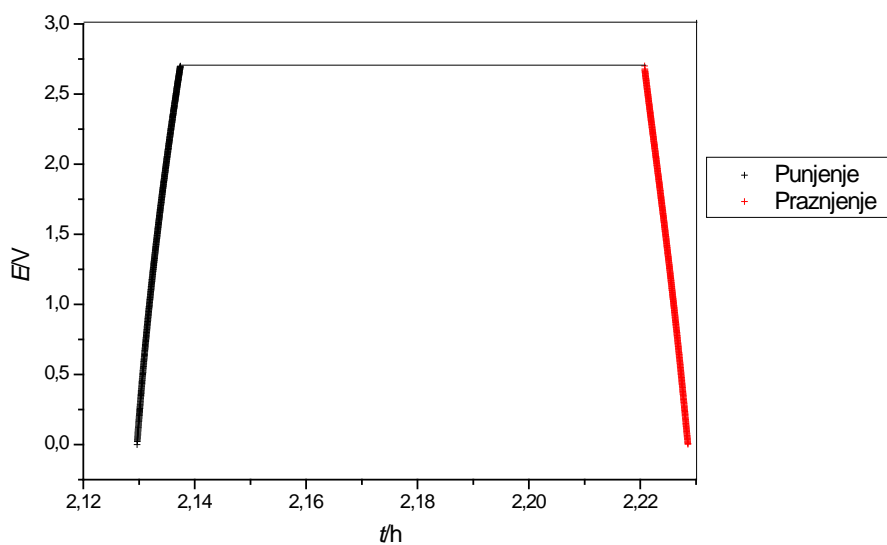
Slika 4.2. Naponski profil za jedan ciklusa punjenja i pražnjenja superkondenzatora nominalnog napona 2,7 V.

Naponski profili za superkondenzator nominalnog napona 3.0 V prikazani su na slikama 4.3.

i 4.4.



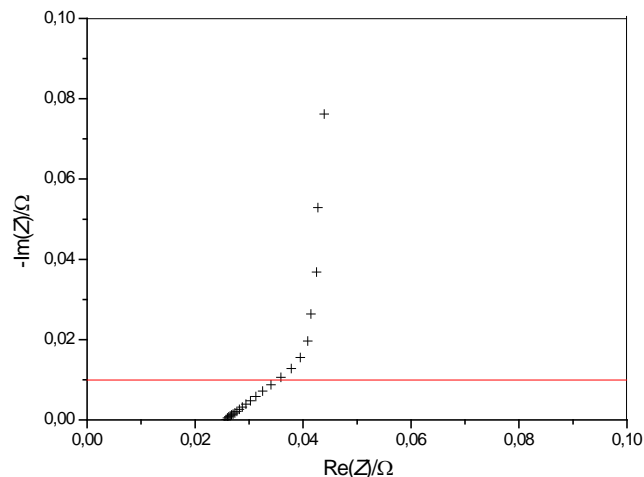
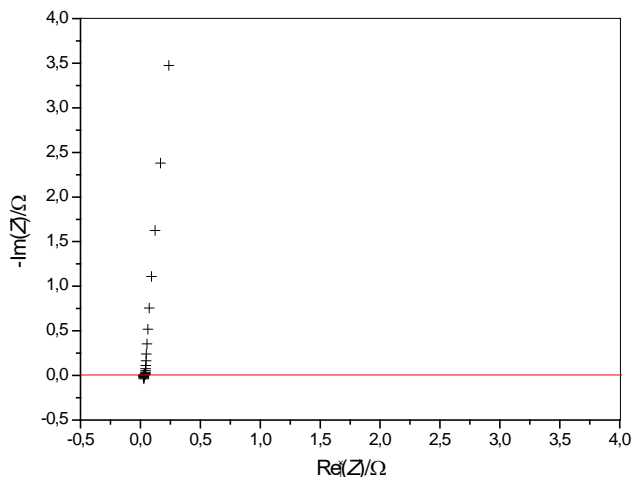
Slika 4.3. Naponski profil za dvadeset ciklusa punjenja i pražnjenja superkondenzatora nominalnog napona 3,0 V.



Slika 4.4. Naponski profil za jedan ciklusa punjenja i pražnjenja superkondenzatora nominalnog napona 3,0 V.

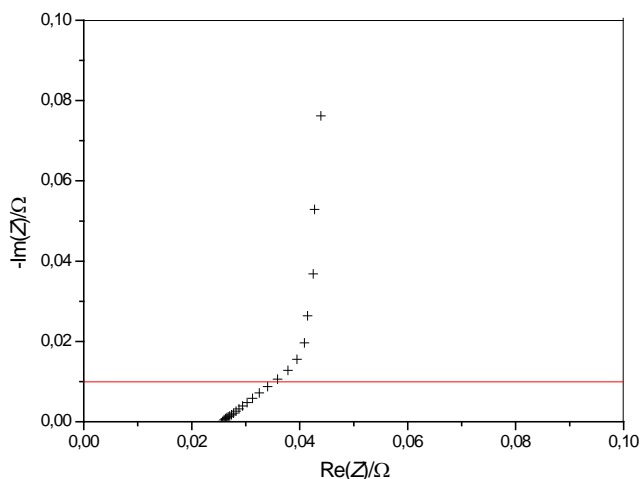
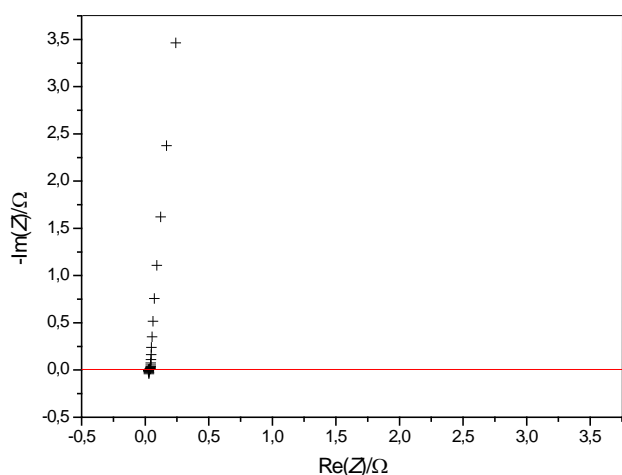
4.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom, dobiveni su impedancijski spektri koji su snimani u stanju ispražnjenosti superkondenzatora $E=0$ V te stanju napunjenosti $E=2,7$ V u području frekvencija 10 mHz – 200 kHz. Na slikama 4.5., 4.6., 4.7. dani su Nyquistovi dijagrami koji prikazuju ovisnost imaginarne o realnoj komponenti impedancije za superkondenzator nominalnog napona od 2,7 V, snimani kod radnih napona $E= 0$ V i $E=2,7$ V.



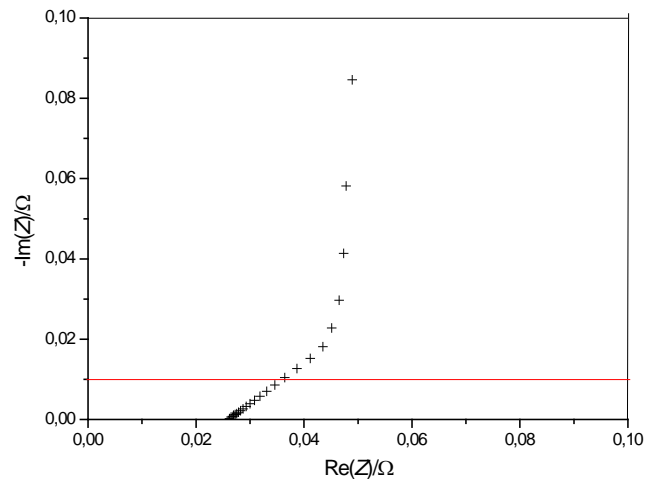
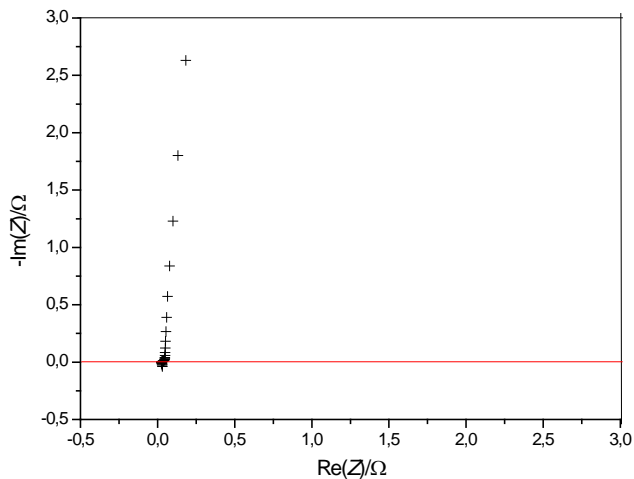
Slika 4.5. Nyquistov prikaz ovisnosti imaginarne komponente o realnoj komponenti za:

(a) ispražnjeni superkondenzator (0 V) i (b) područje viših frekvencija.



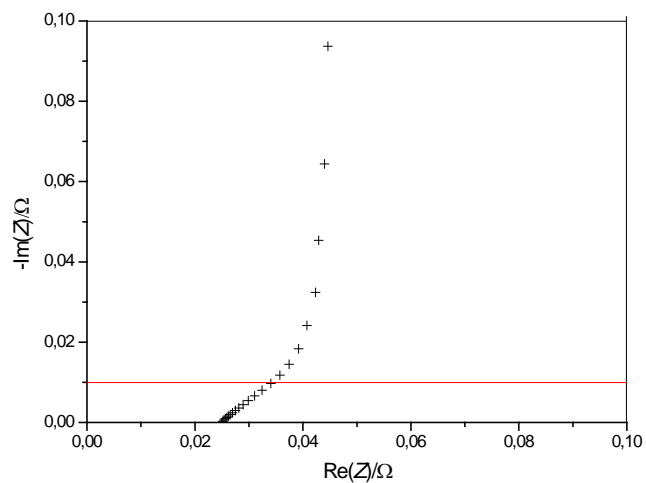
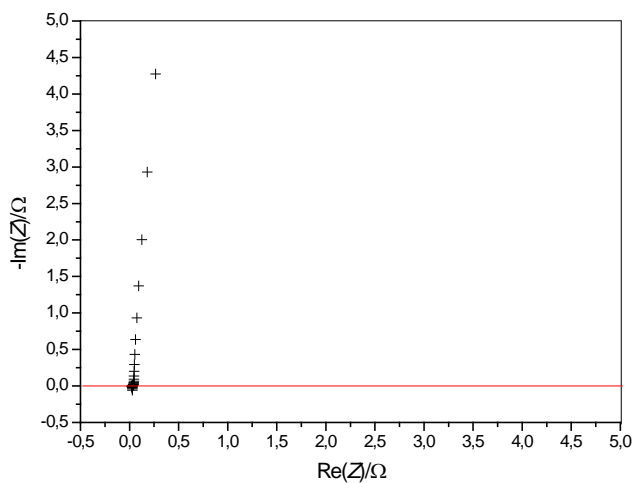
Slika 4.6. Nyquistov prikaz ovisnosti imaginarne komponente o realnoj komponenti za:

(a) ispražnjeni superkondenzator (0 V) nakon dvadesetog ciklusa punjenja/praznjenja i (b) područje viših frekvencija.

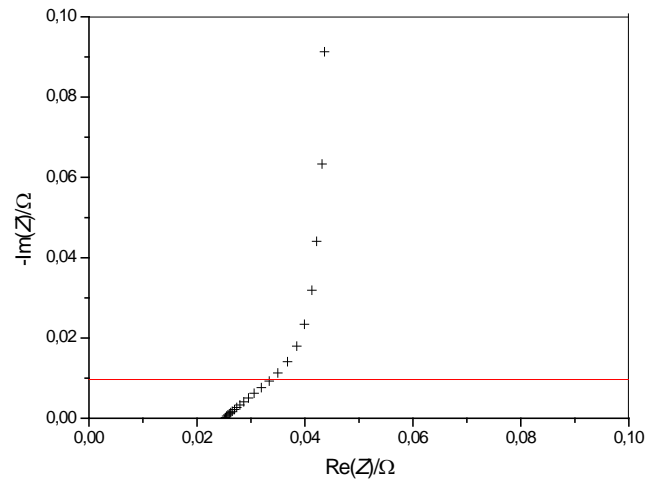
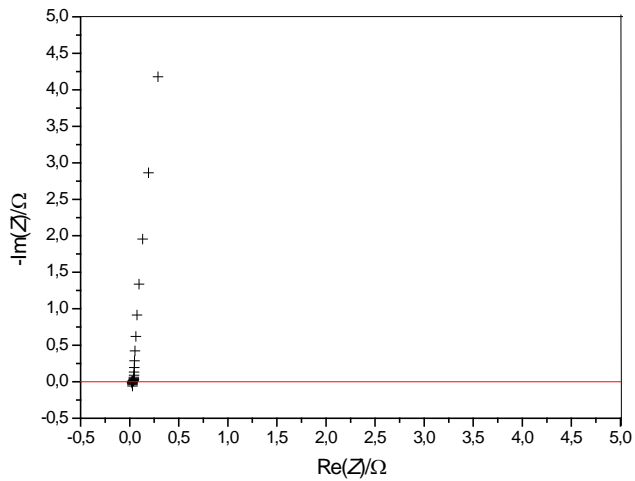


Slika 4.7. Nyquistov prikaz ovisnosti imaginarne komponente o realnoj komponenti za:
 (a) napunjeni superkondenzator (2,7 V) i (b) područje viših frekvencija.

Na slikama 4.8., 4.9. i 4.10. dani su Nyquistovi dijagrami koji prikazuju ovisnost imaginarne o realnoj komponenti impedancije za superkondenzator nominalnog napona od 3,0 V, snimani kod radnih napona $E=0$ V i $E=2,7$ V.

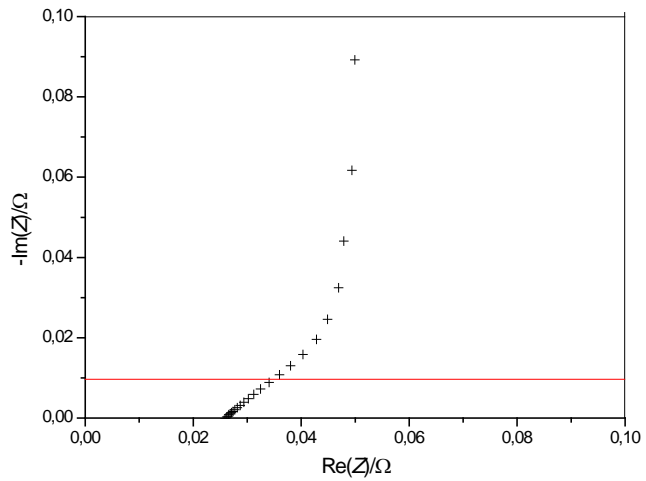
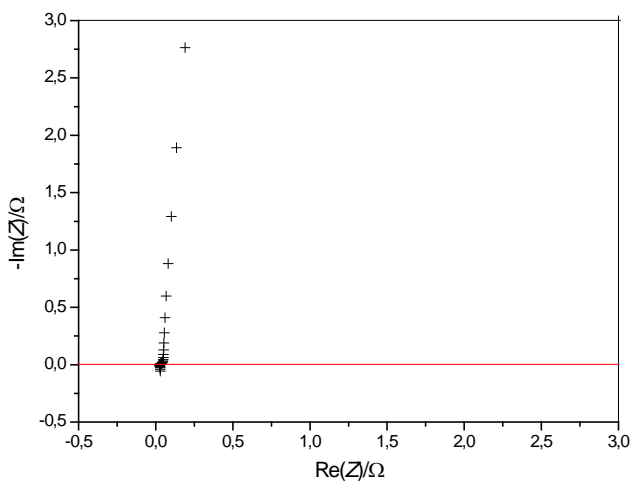


Slika 4.8. Nyquistov prikaz ovisnosti imaginarne komponente o realnoj komponenti za:
 (a) ispražnjeni superkondenzator (0 V) i (b) područje viših frekvencija.



Slika 4.9. Nyquistov prikaz ovisnosti imaginarne komponente o realnoj komponenti za:

(a) ispražnjeni superkondenzator (0 V) nakon dvadesetog ciklusa punjenja/praznjenja i (b) područje viših frekvencija.

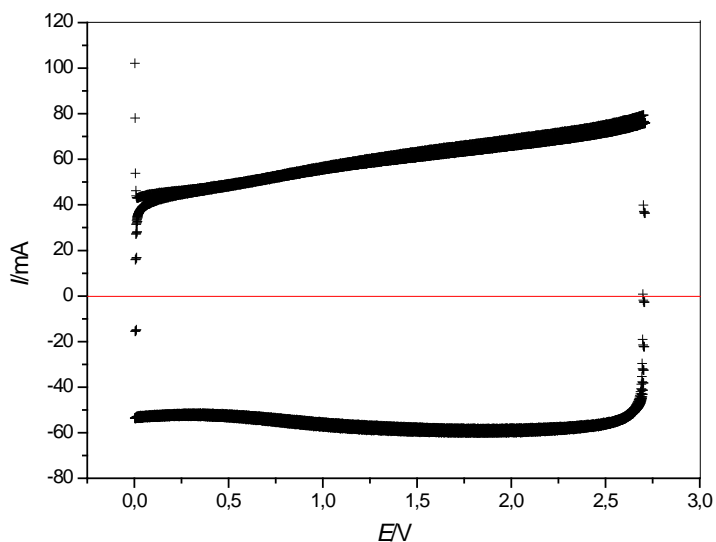


Slika 4.10. Nyquistov prikaz ovisnosti imaginarne komponente o realnoj komponenti za:

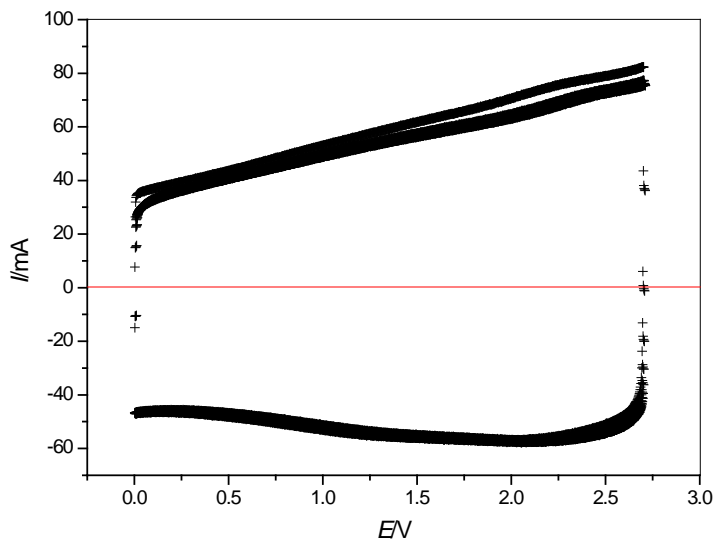
(a) napunjeni superkondenzator (2,7 V) i (b) područje viših frekvencija.

4.2. Ciklička voltametrija

Metodom cikličke voltametrije ispitivani su superkondenzatori kroz pet ciklusa u intervalu napona 0 V – 2,7 V. Na slikama 4.11. i 4.12. prikazani su ciklički voltamogrami za superkondenzatore nominalnog napona od 2,7 V i 3,0 V.



Slika 4.11. Ciklički voltamogram za superkondenzator nominalnog napona od 2,7 V.



Slika 4.12. Ciklički voltamogram za superkondenzator nominalnog napona od 3,0 V.

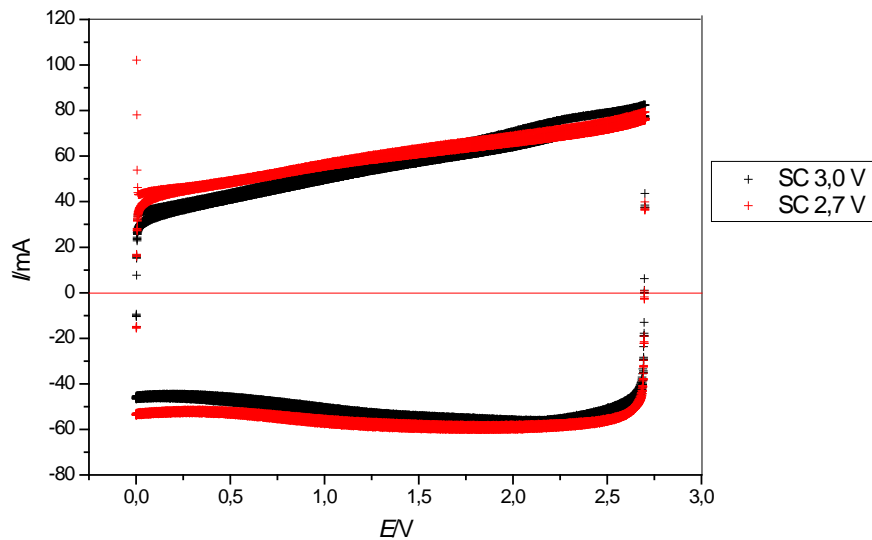
5. RASPRAVA

Metodologija testiranja superkondenzatora je od velike važnosti za njihov razvoj i primjenu. Budući da su zahtjevi koje nameće primjena superkondenzatora u različitim područjima tehnologije sve veći neophodno je imati brze tehnike kojima se mogu odrediti njihova svojstva te procijeniti karakteristični parametri. Najvažniji parametri superkondenzatora su kapacitet, unutarnji otpor, maksimalni napon, energija, snaga te otpor samopražnjenja. Također, kao i kod baterija od vrlo velike važnosti je efikasno određivanje stanja napunjenosti (SoC) i stanje zdravlja (SoH) za što je dobro poznavanje elektrokemijske metodologije važan preduvjet.

U ovom radu testirana su dva različita superkondenzatora identičnog deklariranog kapaciteta (6 F) ali različitog nominalnog napona (2,7 i 3,0 V) te su određivane njihova elektrokemijska svojstva sa stajalište njihove primjene. Oba superkondenzatora su testirana pod identičnim uvjetima. Korištene metode su bile punjenje/pražnjenje superkondenzatora konstantnom strujom, ciklička voltometrija i elektrokemijska impedancijska spektroskopija.

Na slikama 4.11 i 4.12 dani su ciklički voltamogrami za ova dva superkondenzatora. Ciklički voltamogrami su snimani kroz 5 uzastopnih ciklusa promjene potencijala. Svi ciklički voltamogrami pokazuju približno pravokutan oblik što je karakteristično i neophodno ponašanje superkondenzatora. Izuzev prvog ciklusa, dobiveni ciklički voltamogrami u oba slučaja ne pokazuju značajnu promjenu struje s brojem ciklusa što ukazuje na stabilnost superkondenzatora kod opetovanog nabijanja/izbijanja. Međutim, prvi ciklus pokazuje nešto veće struje u odnosu na ostale cikluse što je fenomen poznat u literaturi kao „efekt prvog ciklusa“ a koji je vezan uz redistribuciju naboja u ugljikovim elektrodama.

Druga važna karakteristika koja se može primijetiti u cikličkim voltamogramima je blagi ali kontinuirani porast struje s narinutim naponom. To je posebno izraženo prilikom nabijanja superkondenzatora. Promjenjivost struje s naponom ukazuje na postojanje diferencijalnog kapaciteta tj. na pojavu da kapacitet superkondenzatora nije konstantna veličina već da ovisi o naponu tj. potencijalu. Usporedbom cikličkih voltamograma ispitivana dva kondenzatora primjećuje se da kondenzator nominalnog napona 2,7 V ima stabilniju struju tj. da njegov kapacitet ima manju ovisnost o naponu.



Slika 5.1. Usporedba cikličkih voltamograma za superkondenzatore nominalnog napona 2,7 V i 3,0 V.

Iz cikličkih voltamograma (slika 5.1.) je vidljivo da superkondenzator nominalnog napona 2,7 V ima manju ovisnost struje o narinutom naponu što ukazuje na bolju reverzibilnost ciklusa punjenja i pražnjenja. Osim diferencijalnog kapaciteta tj. ovisnosti kapaciteta o narinutom naponu što je posljedica različite raspodjele i dimenzija pora unutar elektrodnih materijala, porast struje na cikličkim voltamogramima može biti uzrokovan i kombinacijom mogućih Faradayskih i pseudokapacitivnih reakcija koje se odvijaju na površini ugljikove elektrode za vrijeme punjenja i pražnjenja. Kako je vidljivo iz stabilnosti strujnih odziva s brojem ciklusa punjenja i pražnjenja očito je da moguće sudjelovanje Faradayskih reakcija u ukupnom mehanizmu ne dovodi do gubitka elektrokemijske aktivnosti superkondenzatora. Također, primjećuje se da je struja u katodnoj grani cikličkog voltamograma (pražnjenje superkondenzatora) puno stabilnija od struje u anodnoj grani. Očito je da je u području pozitivnih vrijednosti struja (punjenje superkondenzatora), difuzija iona unutar pora elektrode otežana pa je ionima potrebno dulje vrijeme da prodru u poru i formiraju elektrokemijski dvosloj. Ovo se posebice odnosi na superkondenzator nominalnog napona 3,0 V. Međutim, pri negativnim vrijednostima struje, ioni znatno lakše izlaze iz pora, što se može zamijetiti po jednolikom iznosu struje duže cijele katodne krivulje. Samim time dobivene vrijednosti kapaciteta u tom području ne odstupaju značajno od deklariranog kapaciteta. Iz cikličkih voltamograma može se preko jednadžbe 2.9 odrediti kapacitet testiranih superkondenzatora. Također je primijećeno da voltamogrami nemaju nikakve strujne vrhove koji bi ukazivali na postojanje redoks reakcija, što ukazuje na elektrostatski mehanizam skladištenja električnog naboja putem nefaradayskih procesa nabijanja i izbijanja elektrokemijskog dvosloja.

Kapaciteti određeni za četiri točke potencijala između 0 – 2,7 V u gornjem dijelu cikličkog voltamograma (anodni smjer) dani su u Tablici 5.1.

Tablica 5.1. Vrijednosti kapaciteta superkondenzatora nominalnog napona 2,7 V i 3,0 V računate za četiri točke na pozitivnom dijelu (anodni smjer) cikličkog voltamograma.

	<i>E/V</i>	<i>C/F</i>		<i>E/V</i>	<i>C/F</i>
	0,045	3,86		0,045	3,03
SC 2,7 V	0,719	5,07	SC 3,0 V	0,719	4,37
	1,513	5,99		1,511	5,58
	2,699	7,41		2,699	7,71

Kapaciteti superkondenzatora se mogu odrediti i iz naponskih profila registriranih prilikom punjenja i pražnjenja. Superkondenzator se podvrgava sukcesivnom punjenju i pražnjenju konstantnom strujom od 500 mA kroz 20 ciklusa te je praćena ovisnost napona o vremenu. Naponski profili ovog eksperimenta dani su na slikama 4.1. i 4.2. Punjenje i pražnjenje se odvijalo u području napona od 0 V do 2,7 V za oba superkondenzatora. Kapacitet predstavlja količinu električnog naboja kojeg kondenzator može pohraniti pri određenom naponu. Shodno tome, računa se prema sljedećoj formuli:

$$C=Q/U \quad (5.1.)$$

$$Q=I*t \quad (5.2.)$$

iz oba izraza slijedi:

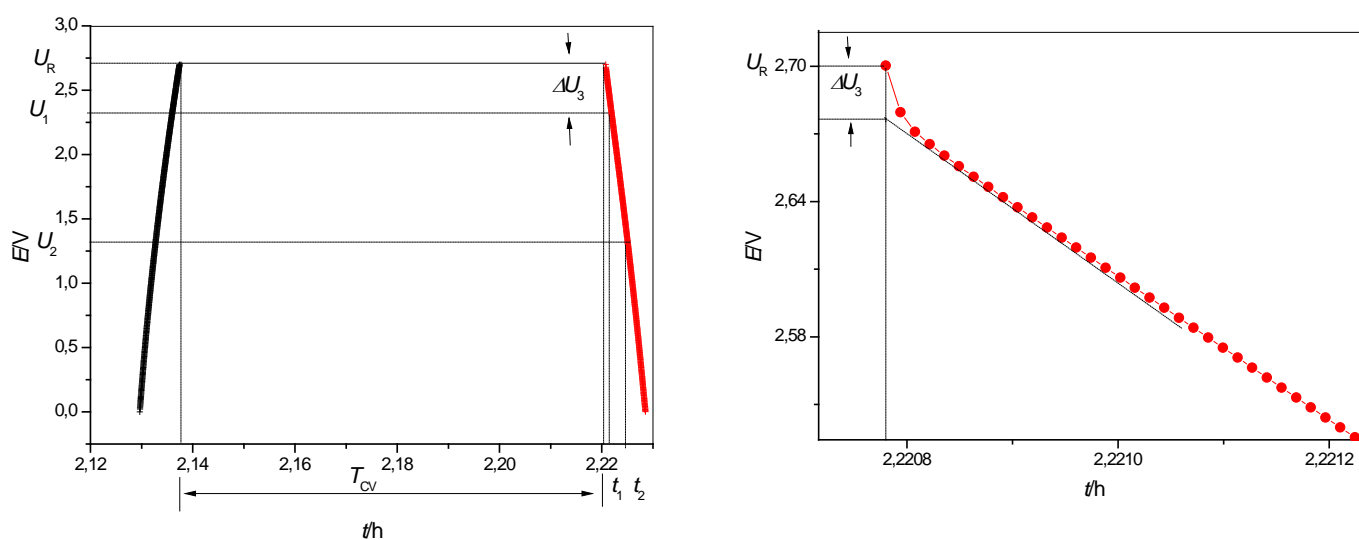
$$C=I*(t_2-t_1)/(U_2-U_1) \quad (5.3.)$$

Unutarnji otpor koji uz kapacitet predstavlja važnu karakteristiku superkondenzatora računa se prema sljedećoj formuli:

$$R= \Delta U_3/I_d \quad (5.4.)$$

gdje je ΔU_3 , razlika potencijala između radnog potencijala (2,7 V) i potencijala na sjecištu linearne ovisnosti pražnjenja i ordinate u vremenu nula koje predstavlja početak pražnjenja (slika 5.2a i 5.2b).

Rezultati kapaciteta određenih pomoću jednadžbe 5.3 i unutarnjih otpora određenih pomoću jednadžbe 5.4 za dva testirana superkondenzatora dani su u Tablici 5.2. Na temelju podataka iz Tablice 5.2. vidljivo je da superkondenzator nominalnog napona 2,7 V ima veće vrijednosti unutarnjeg otpora i kapaciteta u odnosu na superkondenzator nominalnog napona 3,0 V, što ukazuje na različitu veličinu pora dva ispitivana superkondenzatora. Što je poroznost elektroda veća očekuju se i veće vrijednosti kapaciteta i gustoće energije te veći, ekvivalentni serijski otpor. Vrijednosti kapaciteta za oba superkondenzatora manje su od deklarirane vrijednosti, što može biti posljedica metode proračuna, kao i vrijednosti koje se uzimaju za proračun.



Slika 5.2. Naponski profili superkondenzatora nominalnog napona 3,0 V na temelju kojega se može vršiti izračun kapaciteta i unutarnjeg otpora superkondenzatora: (a) jedan ciklus punjenje/pražnjenje i (b) uvećana slika pražnjenja na temelju koje se određuje interval napona.

Rezultati dobiveni za oba superkondenzatora su prikazani u Tablici 5.2.

Tablica 5.2. Vrijednosti kapaciteta i unutarnjeg otpora za superkondenzatore nominalnog napona 2,7 V i 3,0 V, računati iz naponskih profila.

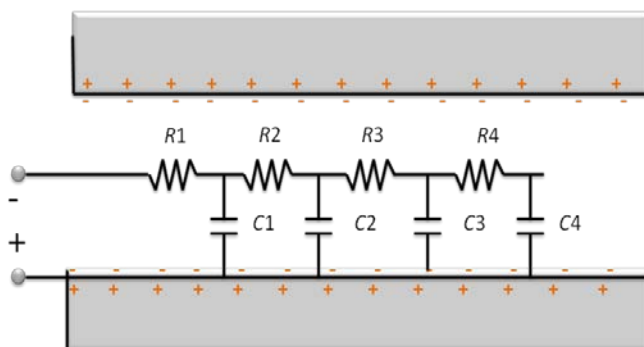
SC	C/F	R/m Ω
2,7 V	5,58	71,25
3,0 V	5,17	58,61

Elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom određena su elektrokemijska i električna svojstva ispitivanih superkondenzatora. Rezultati su prikazani u Nyquistovim prikazima danim na slikama 4.5 – 4.10. Svi impedancijski dijagrami pokazuju slično ponašanje. U širokom opsegu frekvencija vidljivo je kapacitivno ponašanje karakterizirano gotovo vertikalnom ovisnošću imaginarne o realnoj impedanciji (slike 4.5a – 4.10a). Vertikalna ovisnost ne zatvara idealni kut od 90° prema x-osi što ukazuje na neidealnost procesa punjenja i pražnjenja. Takve neidealnosti se često susreću kod superkondenzatora a posljedica su distribucije energetske stanja električnih elemenata na površini elektroda.

U visokom području frekvencija primjećuje se da ponašanje superkondenzatora odstupa od kapacitivnog jer ovisnost imaginarne o realnoj impedanciji daje nagib od približno 45° (slike 4.5b - 4.10b). Takvo ponašanje je karakteristično za porozne elektrode koje se mogu prikazati ekvivalentnim električnim krugom koji prikazuje tzv. transmisijsku liniju (slika 5.2). Transmisijska linija je stepeničasti niz otpornika i kondenzatora koji predstavlja ukupni otpor unutar pora elektrode i raspodjelu kapaciteta [18]. Naboj pohranjen blizu površine pore prolazi znatno manji put, što rezultira malim unutrašnjim otporom. Međutim, naboj koji se pohranjuje dublje u porama mora proći znatno dulji put, što će rezultirati znatno većom vrijednosti unutarnjeg otpora koji je rezultat djelovanja niza otpornika spojenih u seriju. Stoga u području niskih frekvencija dominira kapacitivno ponašanje a u području viših frekvencija elektrokemijsko ponašanje slijedi Warburgovu, difuzijsku ovisnost koje je iskazano linearnom ovisnošću imaginarne o realnoj komponenti s nagibom od 45°. Kako se smanjuje frekvencija sve veća unutrašnjost pora je dostupna ionima elektrolita pa su registrirani otpor i kapacitet sve veći.

Kod karakteristične frekvencije gdje difuzijska komponenta prelazi u kapacitivnu, $f = D/l^2$, ioni

„vide“ kompletnu poru. U ovoj jednadžbi D je difuzijski koeficijent iona koji difundira unutar pore a l je karakteristična veličina koje karakterizira dimenziju pore.



Slika 5.3. Shematski prikaz niza otpornika i kondenzatora koji predstavlja ukupni otpor pora elektrode i raspodjelu kapaciteta [18].

Kod jako visoke frekvencije elektroda se ponaša kao čisti omski otpor koji se može očitati na presjecištu krivulje s realnom osi. Ovaj otpor trebao bi se poklapati s unutarnjim otporom dobivenim metodom punjenja i pražnjenja konstantnom strujom. U tablici 5.3. dane su vrijednosti visoko-frekventnih otpora dobivene kod različitih uvjeta snimanja u usporedbi s unutarnjim otporom dobivenim kod punjenja i pražnjenja konstantnom strujom. Na temelju dobivenih rezultata vidljivo je da su unutarnji otpori dobiveni kod punjenja i pražnjenja konstantnom strujom znatno veći od visoko-frekventnih otpora. Ova odstupanja mogu možda biti posljedica smanjene preciznosti određivanja unutarnjeg otpora ekstrapolacijom na nulto vrijeme zbog nedovoljno velike brzine prikupljanja podataka.

Tablica 5.3. Vrijednosti visoko-frekventnih otpora dobivene kod različitih uvjeta snimanja u usporedbi s unutarnjim otporom dobivenim kod punjenja i pražnjenja konstantnom strujom.

	EIS (0V)	EIS (0 V, nakon 20 ciklusa)	EIS (2,7 V)	Punjenje/pražnjenje
SC	$R/m\Omega$	$R/m\Omega$	$R/m\Omega$	$R/m\Omega$
2,7 V	28,40	27,13	27,73	71,25
3,0 V	26,06	26,62	28,20	58,61

Također, iz impedancijskih dijagrama mogu se odrediti i kapaciteti pomoću jednadžbe:

$$C=1/(2\pi*f*Im(Z)) \quad (5.5.)$$

gdje je f , frekvencija.

Rezultati određivanja kapaciteta kod najniže frekvencije od 10 mHz su dani u Tablici 5.4. u usporedbi s kapacitetima dobivenim cikličkom voltametrijom i kod punjenja/pražnjenja konstantnom strujom.

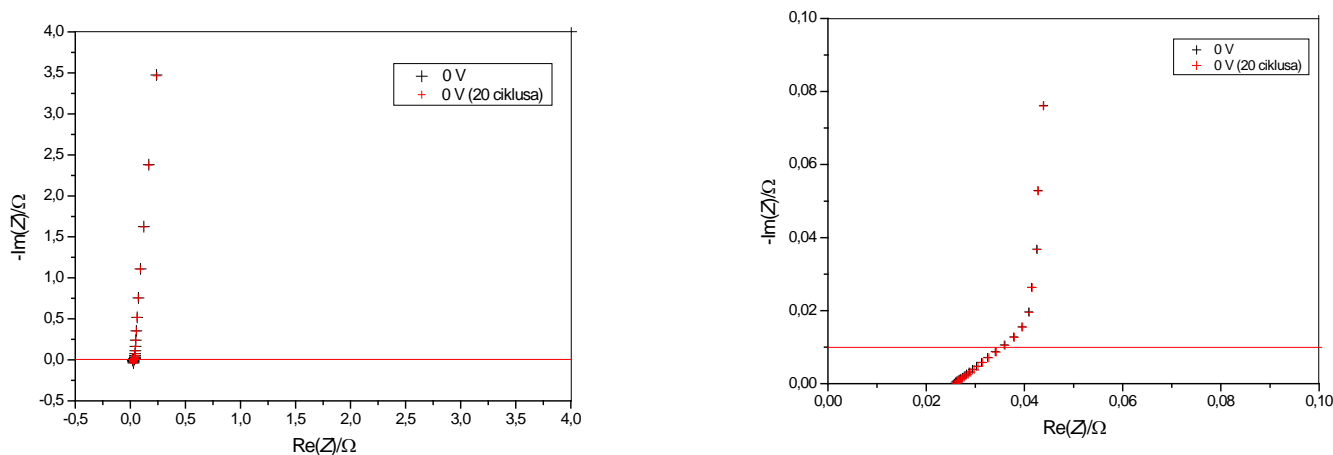
Tablica 5.4. Vrijednosti kapaciteta dobivenih iz impedancijskih dijagrama, cikličkih voltamograma te naponskih profila.

	EIS (0V)	EIS (0V, nakon 20 ciklusa)	EIS (2,7 V)	CV (0,045 V)	CV (0,719 V)	CV (1,513 V)	CV (2,699 V)	Punjenje/pražnjenje
SC	C/F	C/F	C/F	C/F	C/F	C/F	C/F	C/F
2,7 V	4,58	4,59	6,05	3,86	5,07	5,99	7,41	5,58
3,0 V	3,72	3,81	5,75	3,03	4,37	5,58	7,71	5,17

Vrijednosti kapaciteta dobivene metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije pri 2,7 V, cikličke voltametrije i to u području u kojem postoji pravokutan oblik krivulje, koja predstavlja karakteristično ponašanje superkondenzatora i vrijednosti dobivene prilikom punjenja i pražnjenja konstantnom strujom su približno jednake, postoje manja odstupanja od deklarirane vrijednosti za oba superkondenzatora.

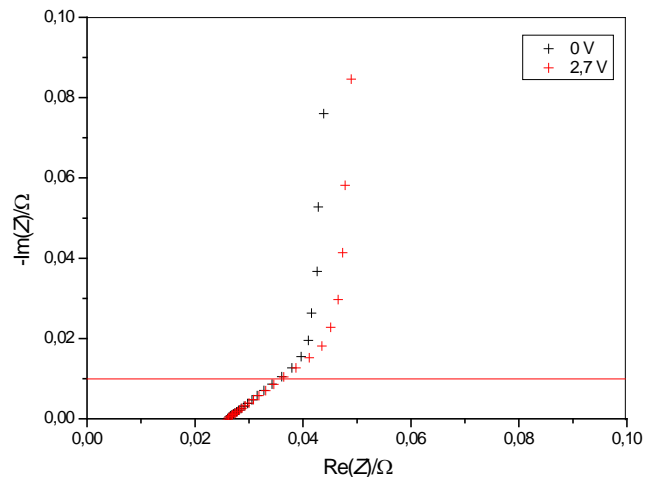
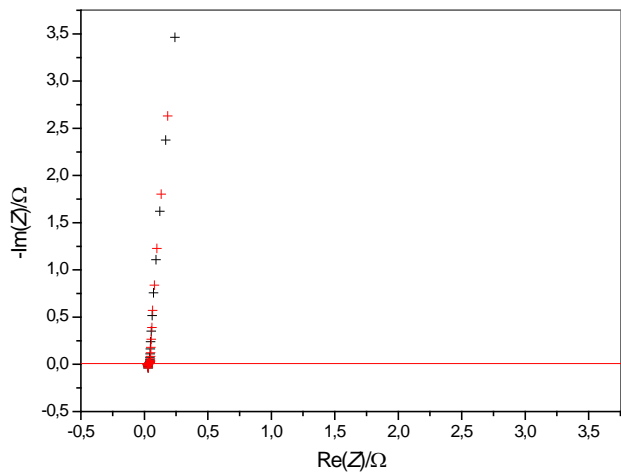
Sukladno rezultatima dobivenim cikličkom voltametrijom, rezultati u Tablici 5.4 pokazuju da kapacitet superkondenzatora ovisi o stanju njegove napunjenosti. Što je veća napunjenost, tj. kod viših napona superkondenzatori pokazuju veći kapacitet. Tek kad su superkondenzatori potpuno nabijeni vrijednosti njihovih kapaciteta postižu približno onu vrijednost koja je deklarirana od proizvođača. Vrijednosti kapaciteta za superkondenzator nominalnog napona od 3,0 V je nešto niža od kapaciteta superkondenzatora nominalnog napona od 2,7 V. Međutim, kod oba superkondenzatora vidljivo je da u stanju napunjenosti, napon od 2,7 V, kapaciteti imaju veće vrijednosti od deklarirane. Samim time postavlja se pitanje na koji su način određivani deklarirani kapaciteti, zato što je iz Tablice 5.4 vidljivo da u stanju napunjenosti oba superkondenzatora vrijednosti kapaciteta nisu 6,0 F već su bliske vrijednosti koju je definirao proizvođač.

Sukladno rezultatima cikličke voltametrije također i rezultati dobiveni elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom potvrđuju da procesi nabijanja/izbijanja superkondenzatora ne utječu znatno na karakteristike elektroda, tj. da superkondenzatori pokazuju stabilno i ponovljivo ponašanje pri radnim uvjetima. Postoji neznatna razlika u impedancijskim spektrima snimljenim prije i nakon 20 ciklusa punjenja i pražnjenja za oba superkondenzatora (slike 5.4 i 5.6). Tek kod superkondenzatora nominalnog napona 3,0 V se primjećuje malo smanjenje imaginarne vrijednosti impedancije gotovo kod svih frekvencija što ukazuje na povećanje kapaciteta nakon cikliranja. Takva pojava se može objasniti potrebnim vremenom tj. brojem ciklusa koji je potreban novom neupotrijebljenom superkondenzatoru da postigne ravnomjernu distribuciju iona unutar porozne elektrode.

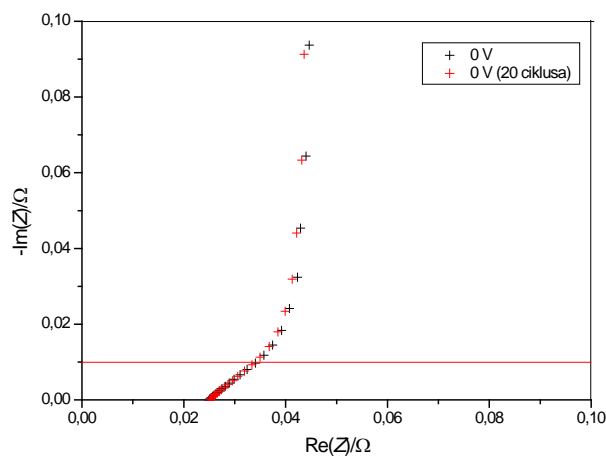
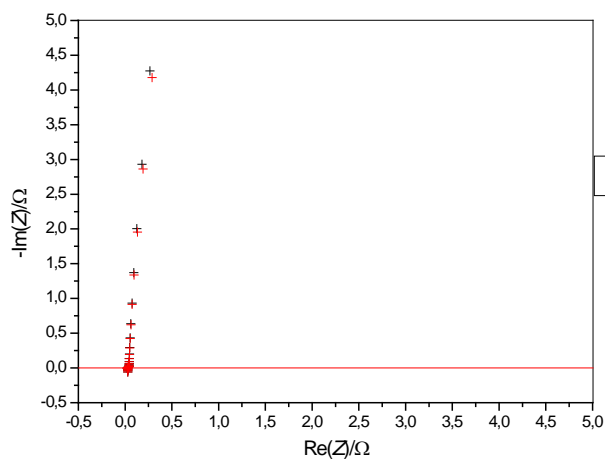


Slika 5.4. Usporedba Nyquistovih prikaza za superkondenzator nominalnog napona 2,7 V snimljenih na potencijalu od 0 V (prazan superkondenzator) prije i poslije 20 ciklusa punjenje/pražnjenja konstantnom strujom :

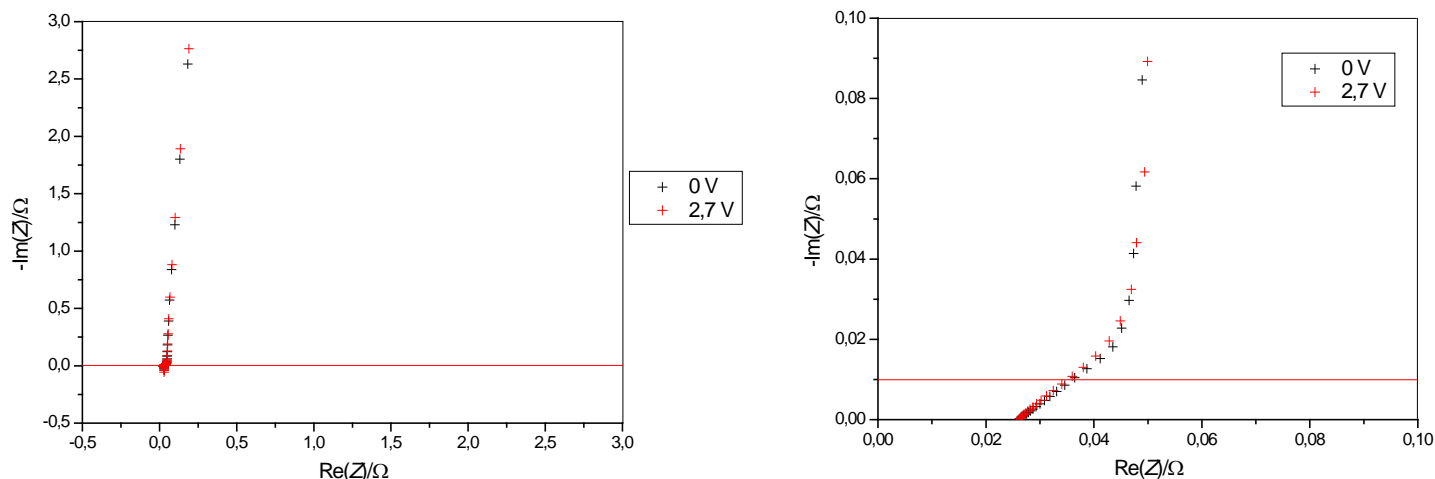
(a) frekventno područje od 200 kHz do 10 mHz i (b) području viših frekvencija (200 kHz - 13,81 Hz)



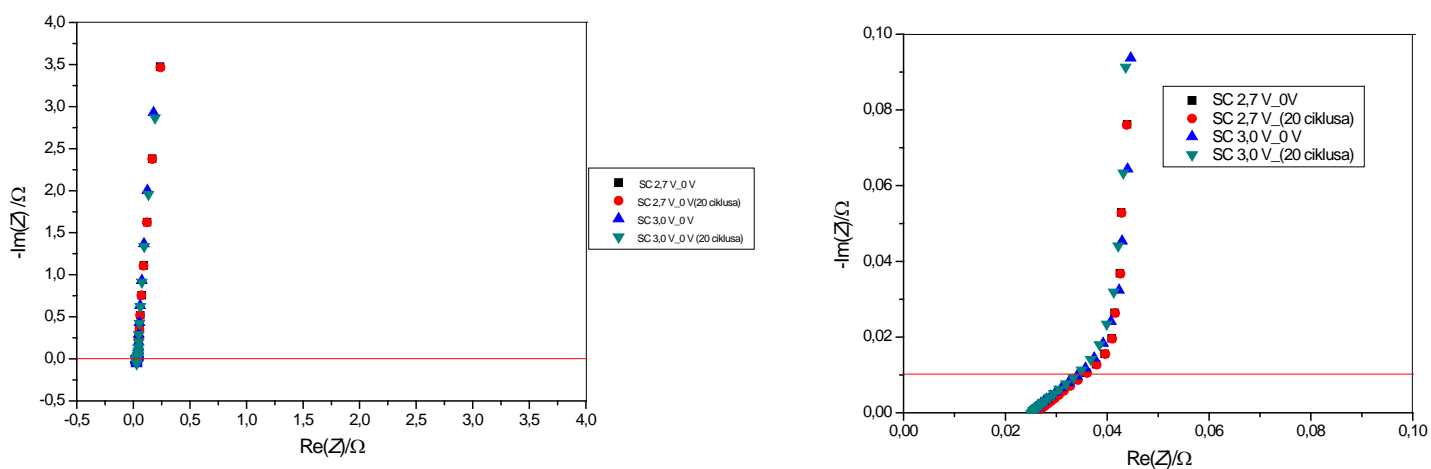
Slika 5.5. Usporedba Nyquistovih prikaza za superkondenzator nominalnog napona 2,7 V snimljenih kod dc napona od 0 V (prazan superkondenzator) i 2,7 V (pun superkondenzator): (a) cijelo područje frekvencija od 200 kHz – 10 mHz i (b) područje viših frekvencija od 200 kHz do 11,35 Hz.



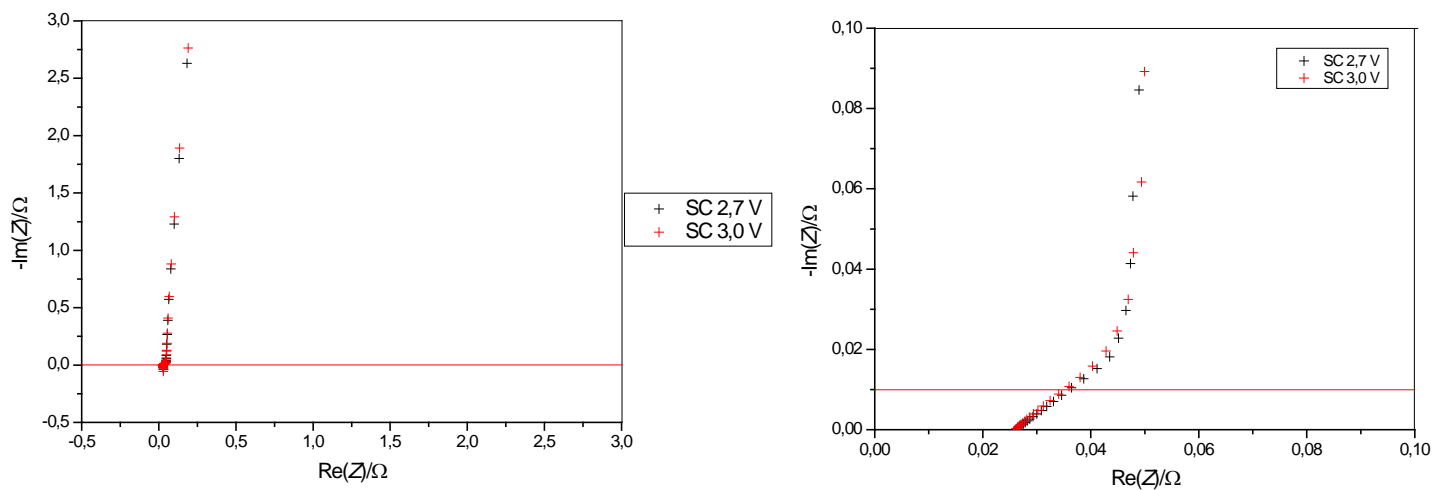
Slika 5.6. Usporedba Nyquistovih prikaza za superkondenzator nominalnog napona 3,0 V snimljenih na potencijalu od 0 V (prazan superkondenzator) prije i poslije 20 ciklusa punjenje/pražnjenja konstantnom strujom : (a) frekventno područje od 200 kHz do 10 mHz i (b) području viših frekvencija od 200 kHz do 11,35 Hz.



Slika 5.7. Usporedba Nyquistovih prikaza za superkondenzator nominalnog napona 2,7 V snimljenih kod dc napona od 0 V (prazan superkondenzator) i 2,7 V (pun superkondenzator):
 (a) cijelo područje frekvencija od 200 kHz – 10 mHz i (b) područje viših frekvencija od 200 kHz do 11,38 Hz.



Slika 5.8. Usporedba Nyquistovih prikaza dva testirana superkondenzatora snimljenih na dc naponu od 0 V (prazan superkondenzator):
 (a) u području frekvencija 200 kHz – 10 mHz, (b) područje viših frekvencija od 200 kHz do 11,38 Hz.



Slika 5.9. Usporedba Nyquistovih prikaza dva testirana superkondenzatora snimljenih na dc naponu od 2,7 V (prazan superkondenzator):
 (a) u području frekvencija 200 kHz – 10 mHz, (b) područje viših frekvencija od 200 kHz do 11,35 Hz.

6. ZAKLJUČAK

Na temelju provedenog ispitivanja možemo zaključiti da superkondenzatori nominalnog napona 2,7 V i 3,0 V daju cikličke voltamograme koji pokazuju približno pravokutan oblik što je karakteristično i neophodno ponašanje superkondenzatora. Izuzev prvog ciklusa, dobiveni ciklički voltamogrami u oba slučaja ne pokazuju značajnu promjenu struje s brojem ciklusa što ukazuje na stabilnost superkondenzatora kod opetovanog nabijanja/izbijanja. Promjenjivost struje s naponom ukazuje na postojanje diferencijalnog kapaciteta tj. na pojavu da kapacitet superkondenzatora nije konstantna veličina već da ovisi o potencijalu. Usporedbom cikličkih voltamograma ispitivana dva kondenzatora primjećuje se da kondenzator nominalnog napona 2,7 V ima stabilniju struju tj. da njegov kapacitet ima manju ovisnost o naponu. Također je primijećeno da voltamogrami nemaju izražene strujne vrhove koji bi ukazivali na postojanje redoks reakcije, što ukazuje na elektrostatski mehanizam skladištenja električnog naboja putem nefardajskih procesa nabijanja i izbijanja elektrokemijskog dvosloja. Samim time ne postoji nikakva zavisnost o kinetici, zbog izostanka kemijskih reakcija, čime se ostvaruje veća raspoloživa snaga superkondenzatora te dulji životni vijek kroz opetovane cikluse punjenja i pražnjenja. Na temelju rezultata dobivenih iz naponskih profila možemo zaključiti da superkondenzator nominalnog napona 2,7 V ima veće vrijednosti unutarnjeg otpora i kapaciteta u odnosu na superkondenzator nominalnog napona 3,0 V, što ukazuje na razliku u veličinama pora i u njihovoj distribuciji dva ispitivana superkondenzatora. Što su manje pore u koje prodiru ioni tijekom ciklusa punjenja i pražnjenja, to su veće vrijednosti kapaciteta i gustoće energije, raste ekvivalentni serijski otpor, a pada gustoća snage. Vrijednosti kapaciteta za oba superkondenzatora manje su od deklarirane vrijednosti, što može biti posljedica metode proračuna, kao i vrijednosti koje se uzimaju za proračun. Elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom određena su elektrokemijska i električna svojstva ispitivanih superkondenzatora. Svi impedancijski dijagrami pokazuju slično ponašanje. U širokom opsegu frekvencija vertikalna os ne zatvara idealni kut od 90° prema x-osi što ukazuje na neidealnost procesa punjenja i pražnjenja. Takve neidealnosti se često susreću kod superkondenzatora a posljedica su distribucije energetske stanja električnih elemenata na površini elektroda. U visokom području frekvencija primjećuje se da ponašanje superkondenzatora odstupa od kapacitivnog jer ovisnost imaginarne o realnoj impedanciji daje nagib od približno 45° , što ukazuje na činjenicu da ovaj tip superkondenzatora u manjoj mjeri odstupa od kapacitivnog ponašanja što se očituje u manjem unutarnjem otporu.

Takvo ponašanje je karakteristično za porozne elektrode. Provedbom navedenih metoda možemo zaključiti da superkondenzator nominalnog napona 2,7 V karakteriziraju bolja svojstva od superkondenzatora nominalnog napona 3,0 V te shodno tome njegove vrijednosti su bliske deklariranim vrijednostima samoga proizvođača.

7. SIMBOLI

A – površina elektrode, m^2

C – kapacitet kondenzatora, F

C_{dl} – kapacitet elektrokemijskog dvosloja, F

d – površina elektrode, m

E – energija, J

E_{kon} – konačni potencijal, V

$E_{poč}$ – početni potencijal, V

f – frekvencija, Hz

I – struja, A

I_c – struja punjenja, A

I_d – struja pražnjenja, A

R – otpor, Ω

P – snaga, W

U – napon, V

U_R – nominalni napon, V

ΔU_3 – razlika između vrijednosti napona u trenutku prekida mjerenja i zadane vrijednosti konstantnog napona, V

ϵ_0 - električna permitivnost vakuuma, $8,854 \cdot 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$

ϵ_r – relativna permitivnost

v – brzina promjene potencijala, Vs^{-1}

8. LITERATURA

- [1] Vujević, D., Superkondenzatori, *Energija* 4 (2003) 295 – 303
- [2] Mirjana Metikoš Huković, Interna skripta FKIT-a, Elektrokemija
- [3] Robert A. Huggins, Supercapacitors and electrochemical pulse source, *Solid State* 134, (2000)
- [4] Maja F., Završni rad, Sveučilište u Zagrebu 2015.
- [5] https://www.electronics-tutorials.ws/capacitor/cap_1.html
- [6] <https://learn.sparkfun.com/tutorials/capacitors>
- [7] C.D. Lokhande, D.P. Dubal, Oh-Shim Joo, *Current Applied Physics* 11 (3) 250-275
- [8] <https://www.tecategroup.com/supercapacitors/ultracapacitors-FAQ.php>
- [9] Josip L., Seminarski rad, Sveučilište u Zagrebu, Superkondenzatori, FER
- [10] J.R. Miller, Capacitors, JME, Inc., Shaker Heights, OH, USA, 2009
- [11] <https://www.sciencedirect.com/topics/materials-science/supercapacitors>
- [12] Simon, P., Burke, A.; "Nanostructured Carbons: Double-Layer Capacitance and More"; *The Electrochemical Society Interface*; Spring 2008
- [13] Kotz, R., Carlen, M.; "Principles and applications of electrochemical capacitors"; *Electrochimica Acta* 45 (2000), 2480-2501
- [14] Bard, Allen J.; Larry R. Faulkner (2000), *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* (2 ed.), Wiley
- [15] Nicholson, R. S.; Irving Shain (1964), *Theory of Stationary Electrode Polarography, Single Scan and Cyclic Methods Applied to Reversible, Irreversible, and Kinetic Systems*, *Analytic Chemistry* 36 (4) 707-726
- [16] Loveday, D., Peterson, P., Rodgers., *Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy, Part 1: Fundamentals of Electrochemical Impedance Spectroscopy*, Gamry Instruments (2004)
- [17] Martinez, S., *Elektrokemijska impedancijska spektroskopija, predavanje, FKIT* (2015)
- [18] John R. Miller, Patrice S.; *Fundamentals of electrochemical capacitor design and operation; The Electrochemical Society Interface* (2008)

9. ŽIVOTOPIS

Monika Belec [REDACTED] Obrazovanje započinje u Osnovnoj školi Dragutina Domjanića te ga nastavlja u X. gimnaziji "Ivan Supek". Studiranje započinje na preddiplomskom studiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Za vrijeme pohađanja preddiplomskog studija Kemija i inženjerstvo materijala odrađuje stručnu praksu u Plivi.