

UNIVERZITET U BEOGRADU

ELEKTROTEHNIČKI FAKULTET

Petar Z. Laušević

**SINTEZA, KARAKTERIZACIJA I  
MODELOVANJE FLEKSIBILNIH  
SUPERKONDENZATORA**

doktorska disertacija

Beograd, 2021.

UNIVERSITY OF BELGRADE

SCHOOL OF ELECTRICAL ENGINEERING

Petar Z. Laušević

**DESIGN, CHARACTERIZATION, AND  
MODELING OF FLEXIBLE  
SUPERCAPACITORS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2021

**Mentor:**

dr Predrag Pejović, redovni profesor

Univerzitet u Beogradu - Elektrotehnički fakultet

**Članovi komisije:**

dr Jovan Mikulović, redovni profesor

Univerzitet u Beogradu – Elektrotehnički fakultet

dr Vladimir Nikolić, naučni savetnik

Institut za opštu i fizičku hemiju u Beogradu

**Datum odbrane:**

**Naslov doktorske disertacije:** Sinteza, karakterizacija i modelovanje fleksibilnih superkondenzatora

**Rezime:** Superkondenzatori su uređaji za skladištenje energije sa mnogo većom gustinom energije od klasičnih kondenzatora dok znatno brže skladište i predaju energiju potrošaču u poređenju sa baterijama. Mogu da trpe znatno veći broj ciklusa punjenja/praznjenja bez opadanja kapacitivnosti, tj. imaju mnogo duži vek trajanja od baterija. U okviru ove disertacije razvijen je nov fleksibilni samonosivi ugljenični tanak film za elektrode superkondenzatora sa velikom zapreminskom i površinskom kapacitivnošću. Povećanje kapacitivnosti postiže se uvođenjem kanala u ugljenični tanak film korišćenjem tehnologije jonskih tragova (*ion-track technology*). U prvom koraku sinteze, latentni tragovi se utiskuju u polazni polimer bombardovanjem brzim i teškim jonima. U sledećem koraku cilindrični kanali se formiraju selektivnim hemijskim ecovanjem duž ovih tragova. Naknadnom karbonizacijom i aktivacijom, dobijaju se fleksibilne elektrode od aktiviranog ugljenika velike specifične površine. Razvijeni novi materijal nazvan je aktivirani ugljen sa jonskim tragovima (*Activated Ion-Track Carbon A-ITC*). Od serije sintesanih uzoraka, najveću površinsku ( $494 \text{ mF/cm}^2$ ), zapreminsku ( $224 \text{ F/cm}^3$ ) i gravimetrijsku ( $178 \text{ F/g}$ ) kapacitivnost ima uzorak hemijski ecovan u dužini od 40 min. Kao posledica formiranja kanala povećana je brzina superkondenzatora dok je tokom testiranja od 10 000 ciklusa punjenja i praznjenja pokazana izuzetna stabilnost kapacitivnosti. Kroz ovu disertaciju istaknut je značaj interdisciplinarnog pristupa koji povezuje znanja iz nauke o materijalima i elektrohemije sa elektrotehnikom zarad dizajna novih uređaja za buduće primene u fleksibilnoj elektronici. Posebna vrednost ovog doktorata je razvijeni laboratorijski prototip fleksibilnog kondenzatora sa A-ITC elektrodama.

**Ključne reči:** skladištenje energije, superkondenzatori, fleksibilna elektronika, impedansa, tehnologija jonskih tragova, zavisnost od temperature

**Naučna oblast:** tehničke nauke, elektrotehnika

**Uža naučna oblast:** energetska elektronika

**Title of the disertation:** Design, characterization, and modeling of flexible supercapacitors

**Abstract:** Supercapacitors are energy storage devices with a much higher energy density than conventional capacitors and much faster storage and delivery of energy to the consumer compared to batteries. They can endure a significantly larger number of charge/discharge cycles without a decrease in capacitance, ie. they have a much longer lifespan then batteries. Within this dissertation, a new flexible self-supporting carbon thin film for supercapacitor electrodes with large volumetric and areal capacitance has been developed. The increase in capacitance is achieved by introducing channels into the carbon thin film using ion-track technology. In the first step of the synthesis, latent traces are imprinted into the starting Kapton polymer by bombardment with swift and heavy ions. In the next step, cylindrical channels are formed by selective chemical etching along these traces. With subsequent carbonization and activation, flexible activated carbon electrodes with large specific surface area are obtained. The developed new material is called Activated Ion-Track Carbon (A-ITC). Of the series of synthesized samples, the largest areal ( $494 \text{ mF/cm}^2$ ), volumetric ( $224 \text{ F/cm}^3$ ) and gravimetric ( $178 \text{ F/g}$ ) capacitance was obtained for the sample chemically etched for 40 min. As a consequence of the formation of channels, the speed of the supercapacitor was increased, while during the testing of 10 000 charge and discharge cycles, exceptional capacitance stability was shown. Through this dissertation, the importance of an interdisciplinary approach that combines knowledge from materials science and electrochemistry with electrical engineering for the design of new devices for future applications in flexible electronics is emphasized. A special value of this doctorate is the developed laboratory prototype of a flexible capacitor with A-ITC electrodes.

**Keywords:** energy storage, supercapacitors, flexible electronics, impedance, ion-track technology, temperature dependance

**Scientific area:** technical sciences, electrical engineering

**Specific scientific area:** power electronics

# Sadržaj

<b>1. Uvod</b> .....	<b>1</b>
<b>2. Superkondenzatori - princip rada, karakteristike i primene</b> .....	<b>3</b>
2.1. Skladištenje energije i hemijski izvori struje .....	3
2.2. Princip rada superkondenzatora .....	4
2.3. Podela superkondenzatora .....	7
2.4. Karakteristike superkondenzatora .....	8
2.5. Elektrode superkondenzatora .....	10
2.6. Elektroliti superkondenzatora .....	11
2.6.1. Organski elektroliti.....	11
2.6.2. Vodeni elektroliti.....	11
2.7. Uticaj temperature na performanse superkondenzatora .....	13
2.8. Primene superkondenzatora.....	14
<b>3. Modelovanje superkondenzatora</b> .....	<b>15</b>
3.1. Empirijski modeli superkondenzatora .....	16
3.2. De Levijev <i>Transmission line</i> model.....	17
3.3. Teorijski modeli dvostrukog električnog sloja.....	18
3.3.1. Helmholtsov model dvostrukog električnog sloj .....	18
3.3.2. Gui-Čepmenov difuzioni model dvostrukog električnog sloja.....	19
3.3.3. Šternov model dvostrukog električnog sloja.....	20
3.3.4. Grejamov (Graham) model.....	20
3.4. Električni model dvostrukog električnog sloja baziran na detaljnoj fizičkoj karakterizaciji.....	21
3.5. Elementi za modelovanje dvostrukog električnog sloja .....	23
3.6. Modelovanje zavisnosti karakteristika superkondenzatora od temperature .....	24
<b>4. Sinteza elektrodnog materijala za fleksibilne superkondenzatore korišćenjem tehnologije jonskih tragova</b> .....	<b>25</b>
4.1. Polimidni polimer - Kapton .....	26
4.2. Polimer sa latentnim jonskim tragovima .....	28
4.3. Hemijsko ecovanje polimer sa latentnim jonskim tragovima .....	29
4.4. Karbonizacija i aktivacija polaznog polimera .....	31
4.4.1. Formiranje pora pri aktivaciji ugljenika sa jonskim tragovima .....	32
4.5. Moguće morfologije aktiviranog ugljenika sa jonskim tragovima .....	34
<b>5. Metode za karakterizaciju superkondenzatora</b> .....	<b>36</b>
5.1. Karakterizacija elektrodnog materijala superkondenzatora.....	37
5.2. Elektrohemijske metode za karakterizaciju superkondenzatora .....	38
5.2.1. Ciklična voltometrija.....	38
5.2.2. Elektrohemijska impedansna spektroskopija .....	39
5.2.3. Galvanostatsko punjenje i pražnjenje .....	41
<b>6. Eksperimentalni rezultati i diskusija</b> .....	<b>43</b>
6.1. Sinteza elektrodnog materijala.....	44
6.2. Morfologija sintetisanog materijala.....	45
6.3. Teksturalne karakteristike elektrodnog materijala .....	48

<b>6.4. Određivanje površinske hemije elektroda .....</b>	<b>51</b>
<b>6.5. Elektrohemijska karakterizacija.....</b>	<b>52</b>
6.5.1.    Ciklična voltometrija.....	52
6.5.2.    Elektrohemijska impedansna spektroskopija .....	55
6.5.3.    Galvanostatsko punjenje i pražnjenje i stabilnost .....	63
<b>6.6. Uticaj temperature na elektrohemijske karakteristike superkondenzatora.....</b>	<b>64</b>
6.6.1.    Uticaj temperature - Ciklična voltometrija.....	64
6.6.2.    Uticaj temperature - Elektrohemijska impedansna spektroskopija .....	67
6.6.3.    Uticaj temperature - Galvanostatsko punjenje i pražnjenje .....	68
<b>7. Laboratorijski prototip fleksibilnog superkondenzatora sa elektrodama od aktiviranog ugljenika sa jonskom tragovima.....</b>	<b>70</b>
<b>8. Zaključak.....</b>	<b>73</b>
<b>Literatura.....</b>	<b>74</b>
<b>Prilozi.....</b>	<b>82</b>

# 1. Uvod

Skladištenje energije postaje jedan od glavnih izazova savremenog društva. U protekle dve decenije prisustvujemo impresivnom progresu u razvoju različitih uređaja za skladištenje energije za aplikacije u rasponu od širokog spektra prenosivih uređaja do raznih električnih vozila. Zbog sve veće zavisnosti ljudi od brojnih bežičnih uređaja, miniturizacije elektronike, integracije bežičnih senzora i uređaja u naše domove, na i u nas same, uređaji za skladištenje električne energije dobijaju sve značajnu ulogu u svakodnevnom životu. Zbog velikih dimenzija uređaja za skladištenje energije, u odnosu na dimenzije elektronskih sistema, problemi oko skladištenja energije predstavljaju usko grlo kod razvoja novih električnih uređaja.

Sa razvojem novih obnovljivih vidova proizvodnje energije, korišćenjem sunca, vetra, vode i ostalih zelenih tehnologija, ključni izazov će biti skladištenje i distribuiranje energije na efikasan, održiv i bezbedan način. Skladištenje energije odigraće ključnu ulogu u modernizaciji i daljem jačanju električne mreže, smanjenju cene i povećanju dostupnosti energije proizvedene korišćenjem zelenih tehnologija. Skladištenje energije može se posmatrati kao katalizator koji će pokrenuti i ubrzati promenu energetske sektora ka smanjenju emisije CO<sub>2</sub>, povećanju energetske efikasnosti, većem udelu obnovljivih izvora kao i većoj dostupnosti održive energije za sve.

Da bi energija prikupljena iz sunca i vetra mogla da se takmiči sa energijom iz fosilnih goriva ona mora biti dostupna tokom celog dana i u svim godišnjim dobima. Kada nema vetra ili je oblačno konvencionalne elektrane moraju biti korišćene da bi se očuvala pouzdanost i sigurnost distributivnog sistema. Sa druge strane kada bi solarnu i energiju vetra ekonomično skladištili i puštali u mrežu po potrebi to bi iz korena promenilo način na koji se svet snabdeva energijom. Ključni koncept uvođenja skladištenja energije u domaćinstvo zasniva se na tome da se energija skladišti kada je potražnja manja a da se pušta u mrežu kada je potrošnja velika, kada se koristi struja proizvedena u konvencijalnim elektranama. Smanjenje troškova u domaćinstvu obezbedilo bi se prodajom viška zelene energije i njenim vraćanjem u distributivnu mrežu u momentu kada je potrošnja i potražnja velika. Takođe skladištena energija može se koristiti kao rezerva u slučaju problema u distributivnoj mreži.

Veliki je značaj skladištenja energije i za transportnu industriju. Električni i hibridni automobili zasnovani su i ne bi postojali bez uređaja za skladištenje energije. Glavni izazov pred ovom industrijom je povećanje dometa električnih automobila. Skladištenje električne energije ima značajnu ulogu u svakodnevnom životu zbog sve veće zavisnosti od brojnih bežičnih uređaja. Sa sve većom minituarizacijom elektronike, integracijom bežičnih senzora i uređaja u naše domove, na i u nas same, veliki naponi se ulažu u razvoj minijaturnih uređaja za skladištenje energije velikih kapaciteta.

Budućnost će morati da donese nove koncepte skladištenja energije koji će pratiti zahteve za energijom novih elektronskih uređaja koji će u budućnosti biti fleksibilni, nosivi i ugradivi u naš organizam. Neki od primera atraktivnih i obećavajućih budućih uređaja su savitljivi displeji, fleksibilni mobilni telefoni, raznovrsna nosiva elektronika, ugradivi biosenzori, itd. Da bi imali potpuno fleksibilne (savitljive) uređaje neophodno je razviti i unaprediti tehnologije fleksibilnih vidova skladištenja energije. Ove nove tehnologije moraju obezbediti velike gustine snage i energije naročito za primene u bežičnoj komunikaciji i za izvore svetlosti, posto ovakve primene zahtevaju velike struje. Buduća nosiva elektronika će u sebe integrisati nove pametne tekstile koji će moći da prate i reaguju na spoljašnje nadražaje kao što su promena temperature i pritiska, omogućavajući nove funkcije za dijagnostiku, navigaciju i komunikaciju. Istraživanja su trenutno okrenuta ka tkaninama i predivima koja se mogu direktno koristiti za skladištenje energije. Svi budućni uređaji za



skladištenje će prikupljati energiju iz izvora u neposrednoj okolini kao što su svertlost, toplota ili vibracije.

Da bi se podmirile potrebe ubrzanog razvoja na polju stacionarnih, mobilnih, fleksibilnih i nosivih električnih uređaja veliki naponi se ulažu u razvoj novih vidova skladištenja energije. Kada govorimo o istraživanjima i skladištenju energije posebnu pažnju privlače elektrohemijski izvori energije kao što su gorivne ćelije, baterije i superkondenzatori. Mogućnost preokreta u tehnologijama za skladištenje energije kao što su baterije i superkondenzatori mogla bi iz korena da promeni svedsku energetska sliku. Bitno je uvideti načine na koje je moguće prevazići trenutna ograničenja i predstaviti buduće smerove istraživanja ka sledećoj generaciji uređaja za skladištenje energije. Tokom prethodnih godina uzbudljiva nova istraživanja su pokrenuta za pronalaženje novih i efikasnijih nano strukturiranih materijala, elektrolita kao i novih konfiguracija ćelija da bi se razvili novi vidovi skladištenja energije i za njihovu integraciju u nove elektronske uređaje. Posebna pažnja posvećena je ugljeničnim materijalima među kojima su aktivirani karbon, karbonske nanotube, karbonska vlakna i grafen. Pored rada na razvoju novih materijala neophodno je dublje ući u osnove mehanizama i dinamike procesa skladištenja energije.

Veliki istraživački naponi posvećeni su minijaturizovanim superkondenzatorima proizvedenim tehnologijama kompatibilnim sa tehnikama mikroelektronske izrade koji se mogu integrisati sa malim uređajima ili postaviti direktno na čip. Razvijanje minijaturisanih superkondenzatora, koji se nazivaju i mikro superkapacitatori, poslednjih godina privlači mnogo pažnje zbog zamene baterija ili dopunjavanja kombajnera za napajanje mikroelektronike. Kako su istraživanja u ovoj oblasti napredovala, pojavile su se i druge aplikacije. Fleksibilni superkondenzatori moraju biti u stanju da trpe velike mehaničke deformacije, statička savijanja i hiljade ciklusa dinamičkih savijanja a da ujedno zadrže svoje električne i mehaničke karakteristike.

## **2. Superkondenzatori - princip rada, karakteristike i primene**

### **2.1. Skladištenje energije i hemijski izvori struje**

Skladištenje energije predstavlja sakupljanje i čuvanje proizvedene energije za kasnije korišćenje. Skladištenje energije podrazumeva pretvaranje energije iz oblika koje je teško skladištiti i koristiti u oblike koji se lakše i ekonomski isplativije čuvaju. Postoje razni vidovi skladištenja energije i razni uređaji za skladištenje energije [1]. Skladištenje energije je širok pojam i pokriva sve od hidroelektrana do baterija mikro električnih uređaja .

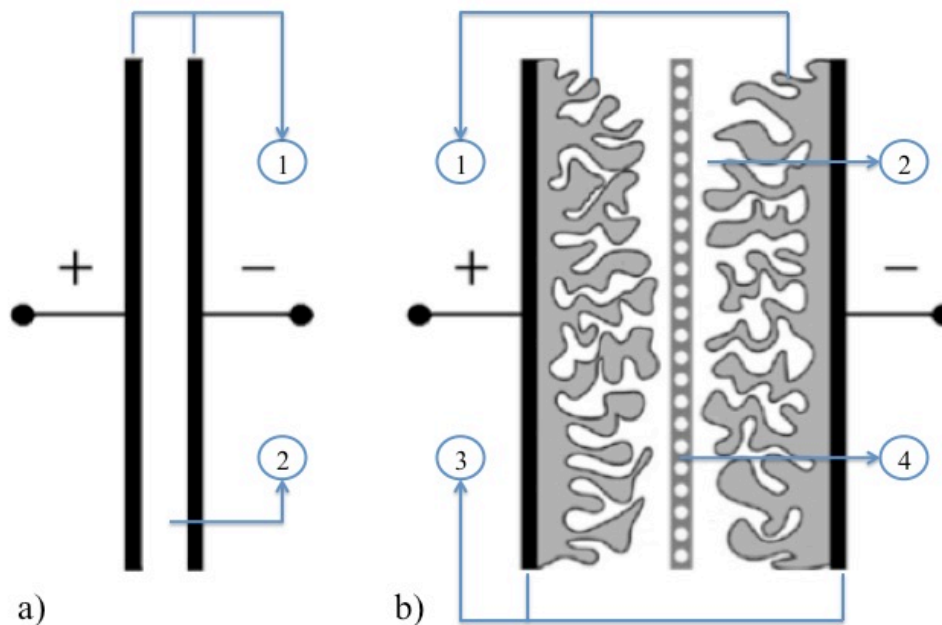
Ova doktorska disertacija bavi se uređajima za skladištenje energije za nove, fleksibilne, električne uređaje i primene. A kada govorimo o skladištenju energije za uređaje koji moraju biti fleksibilni (savitljivi) govorimo o hemijskim izvorima struje kao što su baterije i superkondenzatori. Hemijski izvori energije su uređaji u kojima se energija hemijske reakcije direktno pretvara u električnu energiju ili se skladišti kao električna energija. Hemijski izvori struje (energije) mogu se podeliti na primarne i sekundarne. Kod primarnih izvora proces pražnjenja predstavlja nepovratnu hemijsku reakciju. Drugim rečima nakon što se iz primarnih izvora iscrpi inicijalna energija uređaj prestaje da radi i nije ga moguće ponovo aktivirati i koristiti. Dok sekundarnim izvorima nazivamo one uređaje kod kojih je reakcija u suprotnim smeru moguća i uređaj je moguće ponovo napuniti. Superkondenzatori, koji su i tema ove disertacije, mogu se smatrati sekundarnim hemijskim izvorima struje pošto ih je nakon pražnjenja moguće više puta puniti i prazniti [2].

U sekundarne hemijske izvore struje spadaju gorivne ćelije, baterije i superkondenzatori. Baterije i gorivne ćelije direktno pretvaraju hemijsku energiju generisanu oksido-redukcionim reakcijama u električnu energiju, dok superkondenzatori izmenjuju električnu energiju elektrostatički . Kod baterija se energija skladišti elektrohemijski, a izvor nosioca naelektrisanja je ujedno i učesnik u elektrohemijskoj reakciji dok se u superkondenzatorima energija skladišti elektrostatički na elektrodama. Iako se mehanizmi konverzije i skladištenja energije razlikuju, zajednička karakteristika ovih uređaja je da se sastoje od dve elektrode u kontaktu sa elektrolitom sa ključnim reakcijama koje se odigravaju na granici elektrode i elektrolita sa odvojenim transportom jona i elektrona [1-2].

## 2.2. Princip rada superkondenzatora

Superkondenzatori (supercapacitors) poznati su pod raznim nazivima ali najčešće kao kondenzatori na bazi dvastrukog električnog sloja (*Electric Double Layer Capacitors - EDLC*), ili možda najpreciznije, elektrohemijski kondenzatori. Superkondenzatori u poslednje vreme privlače puno pažnje kao obećana tehnologija za skladištenje energije zbog brzog punjenja i pražnjenja, velike gustine snage i velikog broja ciklusa punjenja i pražnjenja bez opadanja kapacitivnosti.

Princip rada superkondenzatora se u osnovi ne razlikuju od onog kod konvencionalnih kondenzatora. Superkondenzator je kao i klasični kondenzator pasivna komponenta sa dva priključka koja ima sposobnost akumulacije (skladištenja) električne energije. Sposobnost superkondenzatora da skladišti električnu energiju, definisana je njegovom kapacitivnošću.



Slika 1: Šematski prikaz konstrukcije a) klasičnih kondenzatora i b) superkondenzatora.

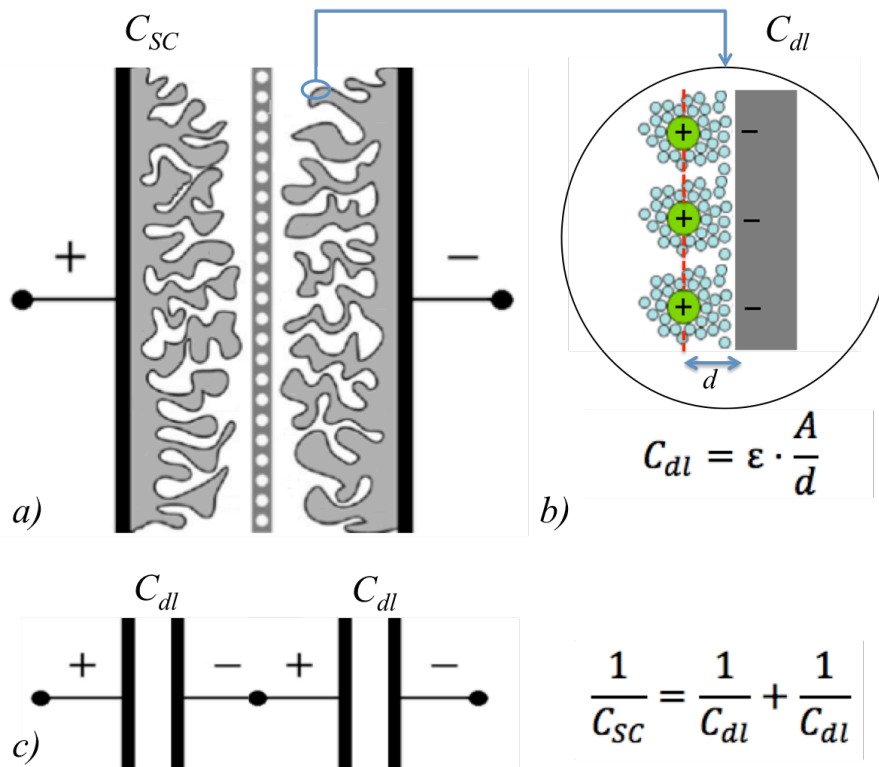
Na slici 1.a je prikazan šematski prikaz konstrukcije klasičnih kondenzatora. Klasični kondenzatori imaju dve pločaste electrode (Slika 1.a obeležene sa 1) odvojene izolacionim slojem - dielektrikom (Slika 1.a obeleženo sa 2). U klasičnim kondenzatorima električna energija se skladišti statički tj. razdvajanjem naelektrisanja u električnom polju između dve electrode. Na slici je dat šematski prikaz klasičnog kondenzatora sa površinama elektroda  $A$  koje su razdvojene dielektrikom debljine  $d$ , dielektrična konstanta elektrolita  $\epsilon_r$  i  $\epsilon_0$  permitivnost vakuumu. Iz formule za kapacitivnost vidimo da veću kapacitivnost imaju kondenzatori sa visokom permitivnošću, velikom površinom elektroda i malim razmacima među elektrodama.

Superkondenzatori skladište energiju na gotovo isti način kao i tradicionalni kondenzator, razdvajanjem naelektrisanja. Kada se napon primeni na terminale superkondenzatora, pozitivni i negativni joni iz elektrolita akumuliraju se na površini elektrode i formiraju dvostruki električni sloj na granici faze između elektrode i elektrolita. Mehanizam skladištenja energije može se posmatrati kao primarno elektrostatički. Ovaj mehanizam je veoma brz jer jednostavno uključuje kretanje jona ka površini elektrode i od nje. Debljina dvostrukog sloja zavisi od koncentracije elektrolita i veličine jona i za koncentrovane elektrolite je reda  $5-10 \text{ \AA}$  ( $1 \text{ angstrom} = 10^{-10} \text{ m}$ ).

Superkondenzator se sastoji od dve porozne elektrode, najčešće od aktiviranog ugljenika, velike specifične površine (do 2500 m<sup>2</sup>/g) [3] uronjene u elektrolit i razdvojene poroznom (propustljivom za jone) membranom koja fizički razdvaja elektrode da ne bi došlo do kratkog spoja.

Konstrukcija superkondenzatora prikazana je šematski na slici 1. Superkondenzatori se sastoje od dve ugljenične electrode velike specifične površine (Slika 1.b obeležene sa 1), razdvojene jonsko propustljivom membranom (separator, Slika 1.b obeležene sa 4)) i elektrolita u kontaktu sa obe electrode. Kada se dovede napon na kondenzator formira se dvostruki električni sloj na obe electrode. U elektrohemijskim kondenzatorima, elektrolit je provodna veza između dve elektrode. Ovo ih razlikuje od elektrolitskih kondenzatora, u kojima je elektrolit katoda, i tako formira drugu elektrodu. Kondenzatori na bazi dvostrukog električnog spoja koriste isti materijal za pozitivnu i negativnu elektrodu.

Superkondenzatori su polarisane komponente. Kod asimetričnih polaritet je određen konstrukcijom dok je kod simetričnih polaritet zadat naponom primenjenim u procesu proizvodnje. Napon superkondenzatora određen je naponom razlaganja elektrolita. Postoje dve vrste elektrolita koji se koriste u superkondenzatorima to su vodeni i organski elektroliti. Vodeni elektroliti trpe napon do 2 V dok organski elektroliti mogu ići i do 3.2 V. Da bi dobili komponente koje izdržavaju veće napone potrebno je povezati više kondenzatora na red.



Slika 2. Princip rada superkondenzatora a), b) formiranje dvostrukog električnog sloja na elektrodama superkondenzatora i c) ukupna kapacitivnost ćelije superkondenzatora.

Superkondenzatori trpe i do milion ciklusa punjenja/pražnjenja bez opadanja kapacitivnosti i porasta unutrašnje otpornosti. Zavisnost kapacitivnosti od učestanosti jako je izražena kod superkondenzatora. Ova izražena zavisnost od učestanosti može se objasniti poroznom strukturom elektroda i različitim rastojanjima koje joni moraju da pređu unutar pora [4]. Životni vek superkondenzatora zavisi prvenstveno od temperature kondenzatora i primenjenog napona [5]. Superkondenzatori imaju mnogo duži vek trajanja od baterija. Struja curenja tj. samopražnjenje

ovih kondenzatora zavisi prvenstveno od kapacitivnosti, napona, temperature i hemijske stabilnosti granica faza elektrode i elektrolita.

Superkondenzatori imaju dve elektrode uronjene u elektrolit, sa jon-propusnim separatorom smeštenim između elektroda. U takvom uređaju, obe granice elektroda/elektrolit predstavljaju zaseban dvostruki električni sloj i samim tim i zaseban kondenzator tako da se kompletna ćelija može posmatrati kao dva kondenzatora vezana na red, što je šematski predstavljeno na slici 2. Kapacitivnost superkondenzatora može se predstaviti jednačinom:

$$C = \varepsilon \cdot \frac{A}{d}. \quad (1)$$

Iz ove jednostavne relacije vidimo da velike kapacitivnosti superkondenzatora dobijamo iz velikih površina elektroda (elektrodni materijal razvijen u okviru ove disertacije ima specifičnu površinu od 1030 m<sup>2</sup>/g uzorka. Dok je sa druge strane rastojanje između elektrode i jona unutar elektrolita jako mala, tj spustamo se na molekularni nivo i govorimo o angstromima (Å = 10<sup>-10</sup> m).

## 2.3. Podela superkondenzatora

Kapacitet uređaja u velikoj meri zavisi od karakteristika elektrodnog materijala kao što su: specifična površina i raspodela veličina pora [3-4]. Uticaj elektrolita na performanse superkondenzatora je veliki i elektrodni materijali se moraju dizajnirati za specifičan elektrolit. Na performanse superkondenzatora jako utiče i spoljašnja temperatura tako da će zavisnost performansi od temperature posebno biti adresirano ovom tezom [7]. Ukupnu kapacitivnost elektrohemijjskih kondenzatora određuju dva odvojena procesa:

- Elektrostatičko skladištenje energije u Helmholtcovom sloju (Helmholtz Layer), poznatom i pod nazivom, dvostruki električni sloju, na granici elektrode i elektrolita. Ova kapacitivnost se naziva kapacitivnost dvostrukog električnog sloja.
- Elektrohemijjsko skladištenje energije faradejskog porekla koje uključuje reverzibilne redoks reakcije između jona elektrolita i površinskih funkcionalnih grupa na elektrodama uređaja. Ova kapacitivnost naziva se pseudokapacitivnost.

Kapacitivnost dvostrukog električnog sloja i pseudokapacitet čine zajedničku nerazdvojnu vrednost kapacitivnosti superkondenzatora [8]. Međutim, mogu različito doprineti ukupnoj vrednosti kapacitivnosti u zavisnosti od dizajna elektroda. Dakle, superkondenzatori se mogu podeliti u tri opšte kategorije u zavisnosti od njihovih fizičkih svojstava i različitih mehanizama za skladištenje energije:

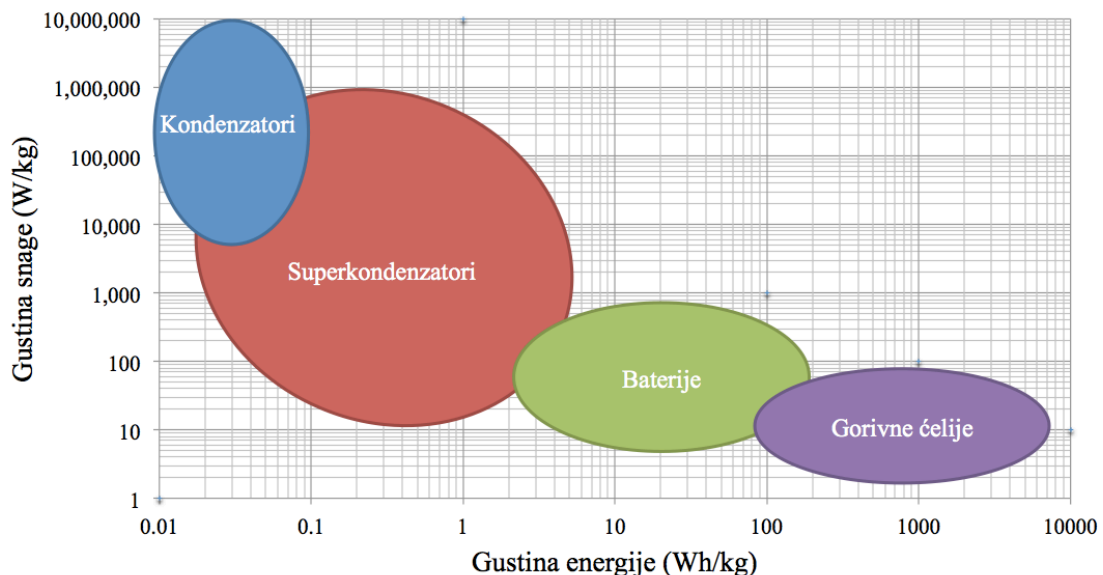
- Kondenzatori na bazi dvostrukog električnog sloja (*Electrostatic Double-Layer Capacitors - EDLC*) su oni elektrohemijjski kondenzatori u kojima je kapacitivnost dvostrukog električnog sloja predominantna dok je udeo faradajske pseudokapacitivnosti vrlo niska.
- Pseudokondenzatori sa metalnim oksidima i provodnim polimerima kao elektrodama [9].
- Hibridni kondenzatori sa asimetričnim elektrodama od kojih jedna ima izraženiju pseudokapacitivnost, a druga elektroda izraženiju kapacitivnost dvostrukog električnog sloja [10].

U pseudokondenzatorima (redoks superkondenzatori) dolazi do reverzibilnog prenosa naelektrisanja faradejskog tipa, a rezultirajući kapacitet, iako je često velik, nije elektrostatičkog porekla (otuda „pseudo“ prefiks za razlikovanje od elektrostatičkog kapaciteta). Za razliku od baterija, faradejski prenos naelektrisanja kod pseudokondenzatora je znatno brži, joni se jednostavno lepe za atomsku strukturu elektrode [8]. Ovo skladištenje energije brzim redoks reakcijama čini punjenje i pražnjenje superkondenzatora mnogo bržim od baterija. Pseudokapacitet može biti veći za faktor 100 u poređenju sa kapacitivnošću dvostrukog električnog sloja sa istom površinom elektrode [11].

Do danas ne postoji konzistentna nomenklatura u opisivanju elektrohemijjskih kondenzatora, a postoji određena konfuzija u industriji i literaturi u pogledu terminologije [12]. U nastavku disertacije fokus će biti na elektrohemijjskim kondenzatorima na bazi dvostrukog električnog sloja, koja je do danas najčešće korišćena superkondenzatorska tehnologija. Od sada će se termin superkondenzator koristiti za kondenzatore na bazi dvostrukog električnog sloja.

## 2.4. Karakteristike superkondenzatora

Na slici 3 prikazan je odnos gustine energije i gustine snage (*Ragon Chart*) za različite vrste komponenata kao što su klasični kondenzatori, superkondenzatori, baterije i gorivne ćelije. Može se videti da gorivne ćelije zauzimaju donji desni položaj sa gustinom energije do nekoliko desetina kWh/kg i vremenom rada iznad 10 sati [1], ali sa relativno malom gustinom snage u opsegu od nekih 80 W/kg. Konvencionalne baterije imaju gustinu energije od oko 10 Wh/kg, vreme rada od 1 sata i gustinu snage u rasponu od 10-200 W/kg, dok litijum-jonske baterije imaju najveću gustinu snage [13][14]. Superkondenzatori zauzimaju mesto između konvencionalnih kondenzatora i baterija [15]. Imaju relativno nisku gustinu energije i znatno niže vreme rada od baterija i gorivnih ćelija. Oni skladište najviše energije po jedinici mase ili zapremine među kondenzatorima. Sa druge strane imaju 10% gustine energije u odnosu na baterije ali je njihova gustina snage 10 do 100 puta veća, zato SC imaju mnogo kraće vreme punjenja i pražnjenja od baterija, plus mogu se puniti i prazniti znatno veći broj puta. Iako nemaju dovoljnu gustinu energije u poređenju sa baterijama i gorivnim ćelijama superkondenzatori imaju visoku gustinu snage koja predstavlja brzinu kojom se energija skladišti i predaje potrošaču. Gustine snage mogu dostići 15 kW/kg [16]. Stoga je njegova specifična kapacitivnost i do 10000 puta veća od one elektrolitičkih kondenzatora. Međutim, ovaj visoki kapacitet će, u poređenju sa baterijama, iznositi samo oko 10% kapaciteta baterija.



Slika 3: Odnos gustine snage i gustine energije kod različitih uređaja za skladištenje energije.

Tradicionalno je fokus bio na gravimetrijskim performansama materijala za skladištenje energije, ali u poslednje vreme je naglašen volumetrijski učinak kao mnogo pouzdanija i preciznija metrika za ocenjivanje performansi superkondenzatora [12-14]. Gravimetrijska kapacitivnost stavlja se u prvi plan pošto je ona ključna kada govorimo o primenama superkondenzatora u električnim i hibridnim automobilima. Volumetrijska kapacitivnost je posebno važna sa stanovišta primene za kompaktne, prenosne i mikroelektronske uređaje, gde je zapremina uređaja ograničena. Volumetrijske performanse uređaja za skladištenje energije snažno zavise od svojstava materijala elektrode, količine veziva i aditiva, strujnog kolektora, separatora, elektrolita i ambalaže [18]. Sa gledišta nauke o materijalima, na volumetrijske performanse superkondenzatora elektroda utiču gustina, morfologija, struktura pora, specifična površina, prisustvo heteroatoma i električna provodljivost elektrodnog materijala [19]. Takođe, potrebno je naglasiti i površinske performanse elektroda, posebno za uređaje mikro elektronike, za nosive i fleksibilne elektronske primene, jer je

težina i zapremina aktivnog materijala u ovim uređajima obično zanemarljiva. Obične debljine elektroda fleksibilnih uređaja za skladištenje energije su reda veličine nekoliko desetina mikrometara.

Ciljevi performansi za sve vrste superkondenzatora u velikoj meri zavise od njihove krajnje primene. Ako se superkondenzatori koriste kao samostalni izvori napajanja ili se kombinuju sa drugim uređajima za napajanje, oni moraju biti u mogućnosti da isporuče potrebnu snagu za rad uređaja. Velika snaga je potrebna za primene kao što su implantabilni biomedicinski uređaji [15 - 16] , ekološki senzori [20], mikroelektromehanički sistemi i neka mala lična elektronika [21]. Međutim, treba imati na umu da energija i snaga koju daje određeni superkondenzator zavise od veličine uređaja, između ostalih faktora. Štaviše, mikro-superkondenzatori mogu da se povezuju serijski ili paralelno kako bi ispunili zahteve za naponom, strujom i kapacitetom za datu aplikaciju.



## 2.5. Elektrode superkondenzatora

Postoje tri glavne grupacije elektrodnih materijala kod superkondenzatora: elektrodni materijali na bazi ugljenika, metalnih oksida i polimernih materijala. Ugljenik u različitim modifikacijama je materijal elektroda koji se najčešće koristi za elektrode elektrohemijskih kondenzatora. Privlačnost ugljenika za elektrode superkondenzatora proizlazi iz jedinstvene kombinacije hemijskih i fizičkih svojstava: visoke provodljivosti, visokog raspona površine, dobre otpornosti na koroziju, visoke temperaturne stabilnosti, mogućnosti kontrolisanja strukture i raspodele pora, dostupnost, uspostavljene tehnologije proizvodnje elektroda i generalno gledano niže cene elektroda [14][22].

Generalno gledano, visoka provodljivost i veliki raspona površina su ključne za konstrukciju elektroda superkondenzatora. Kao što će se videti, svojstva ugljenika omogućavaju manipulaciju i optimizaciju provodljivosti i površinskih karakteristika. Ugljениčni materijalu su dostupni sa specifičnom površinom do 2500 m<sup>2</sup>/g u obliku praha, tkanina, filca ili vlakana [2]. Skladištenje naelektrisanja na ugljениčnim elektrodama je pretežno kapacitivno u dvostrukom električnom sloju. Superkondenzatori na bazi ugljenika približavaju se onome što bismo mogli nazvati elektrohemijskim kondenzatorima na bazi dvostrukog električnog sloja. Međutim, postoje doprinosi površinskih funkcionalnih grupa koje su uglavnom prisutne na aktiviranom ugljeniku i koje se mogu puniti i prazniti što dovodi do pseudokapaciteta.

Jasno je da će vrhunske performanse superkondenzatora na bazi ugljenika biti usko povezane sa fizičkim i hemijskim karakteristikama ugljениčnih elektroda. Zbog ogromnog raspona dostupnih ugljениčnih materijala, razumevanje ugljениčnih materijala i njihovih svojstava je poželjno za usklađivanje karakteristika ugljenika sa superkondenzatorima.

Makroporoznost odnosi se na pore veće od 50 nm u prečniku. Protok kroz makropore opisuje se difuzijom. Mezoporoznost se odnosi na pore veće od 2 nm i manje od 50 nm u prečniku. Mikroporoznost odnosi se na pore manje od 2 nm u prečniku [23]. Različita temperaturna zavisnost elektroda može se povezati sa njihovim različitim mikro-strukturama, uključujući prosečnu veličinu pora i raspodelu veličine pora, odnosno udela makro, mezo i mikropora na kapacitivnost. Prema literaturi [24], za mikropore koje imaju prosečnu veličinu pora blizu prečnika jona, kapacitet ima tendenciju da manje odstupa sa primenjenim naponom, usled adsorpcije zasićenih jona u ovim uskim porama i završetka razdvajanja jona preko električnog dvostrukog sloja [25]. Zavisnost kapacitivnosti od veličine pora postaje značajna kada prosečna veličina pora postane veća zbog interferencije preklapajućih električnih dvostrukih slojeva [21,22]. Šira raspodela veličina pora može dovesti do veće zavisnosti impedanse od svojstava pora, zbog promenljive jonske prodornosti u zavisnosti od vrste pora. Shodno tome, mikropore kod elektroda od aktiviranog ugljenika sa uskom raspodelom pora, doprinose manjoj varijaciji impedanse od grafena i karbonskih nanotuba sa širom raspodelom pora elektroda [28]. Ova karakteristika impedanse postaje očiglednija pri nižim temperaturama.

## 2.6. Elektroliti superkondenzatora

Važan kriterijum za klasifikaciju različitih superkondenzatora je korišćeni elektrolit. Dve vrste elektrolita koji su najzastupljenije i koje se koriste u komercijalnim uređajima su organski elektroliti [29] i vodeni elektroliti [30]. Većina trenutno dostupnih kondenzatora koristi organske elektrolite. Trenutno se organski (ne-vodeni) i vodeni rastvori obično koriste kao elektroliti u komercijalnim proizvodima kako bi se postigao širok opseg napona pri malim otporima [31]. Generalno gledano, organski elektroliti imaju veći unutrašnji otpor od vodenih elektrolita, što uzrokuje smanjenje njihove gustine snage [8]. Ipak, organski elektroliti su poželjniji od vodenih u komercijalizovanim superkondenzatorima zbog šireg potencijalnog prozora pri radu [32][33]. Širi potencijalni prozor dovodi do povećane gustine energije. Sa druge strane, vodeni elektrolit je manje verovatno da eksplodira na visokoj temperaturi i oni pokazuju manji unutrašnji otpor, veće kapacitete i veću efikasnost [4][28]. Shodno tome, da bi se razvili superkondenzatorski uređaji za specifične primene i zadovoljili njihovi zahtevi, ne samo da je potreban odgovarajući elektrolit, već je potrebno i bolje razumevanje toplotnih svojstava elektrolita.

### 2.6.1. Organski elektroliti

Prednost organskog (nevodenog) elektrolita je veći radni napon superkondenzatora. Kao što je dobro poznato, kvadrat radnog napona kondenzatora određuje maksimalnu uskladištenu energiju. Organski elektroliti omogućavaju napon ćelije iznad 2 V. Obično je radni napon uređaja 2,3 V. Napon ćelije je ograničen sadržajem vode u elektrolitu. Razvijeni su nevodni elektroliti raznih vrsta koji omogućavaju upotrebu ćelijskih radnih napona koji idu do 3,2 V, ovde je neophodno primeniti ekstremne postupke prečišćavanja specijalnog elektrolita i smanjiti koroziju ugljenih elektroda. Pošto je specifična energija superkondenzatora proporcionalna kvadratu radnog napona, nevodne smeše elektrolita kao što su propilen karbonat ili acetonitril, koje sadrže rastvorene kvaternarne alkil-amonijeve soli, korišćene su u mnogim komercijalnim superkondenzatorima, posebno onima koji ciljaju veće energije.

Sa druge strane, organski elektroliti imaju značajno veći specifični otpor. U poređenju sa koncentrovanim vodenim elektrolitom, otpor se povećava za faktor od najmanje 20, obično za faktor 50. Veća otpornost elektrolita takođe posledično smanjuje maksimalnu upotrebnu snagu. Međutim, deo smanjenja snage nadoknađuje se većim naponom ćelije koji se može postići organskim elektrolitom. Optimizacija elektrolita jednako je važna koliko i optimizacija elektrode za postizanje gustine energije i snage bliže teoretskim granicama superkondenzatora.

### 2.6.2. Vodeni elektroliti

Vodeni elektroliti ograničavaju napon jedinične ćelije superkondenzatora na oko 1 V, čime se znatno smanjuje raspoloživa energija u poređenju sa organskim elektrolitima. Prednosti vodenih elektrolita su veća provodljivost (0,8-1 S/cm za sumpornu kiselinu  $H_2SO_4$ ) i činjenica da su procesi prečišćavanja i sušenja tokom proizvodnje manje strogi. Pored toga, troškovi vodenih elektrolita obično su mnogo niži nego za organske elektrolite. Radni napon superkondenzatora direktno zavisi od stabilnosti elektrolita. Vodeni elektroliti, kao što su kiseline (npr.  $H_2SO_4$ ) i baze (npr. KOH) imaju prednost u visokoj jonskoj provodljivosti, niskim troškovima i značajno manjem zagađenju životne sredine u poređenju sa organskim elektrolitima. S druge strane, imaju svojstven nedostatak ograničenog raspona napona sa relativno niskim naponom raspadanja od 1,23 V [3]. Bez obzira na to, specifična kapacitivnost (F/g) ugljenika velike površine u vodenim elektrolitima ima značajno

veću vrednost od iste iste elektrode u nevodenim rastvorima zahvaljujući većoj dielektričnoj konstanti koja se odnosi na vodene sisteme.

Treba napomenuti da kondenzator mora biti razvijen za jedan ili drugi elektrolit, ne samo zbog materijalnih aspekata već i porozne strukture elektrode koji mora biti prilagođen veličini i svojstvima odgovarajućeg elektrolita. Ako je rezervoar elektrolita premali u poređenju sa ogromnom površinom elektroda, performanse kondenzatora se smanjuju.

U ovoj disertaciji za ispitivanje elektrodnog materijala koristiće se vodeni elektroliti (1M  $H_2SO_4$ ) koji imaju brojne prednosti za primene u fleksibilnoj elektronici kao što su visoka jonska provodljivost, niža cena, nisu zapaljivi i prihvatljiviji su po kriterijumima zaštite životne sredine u poređenju sa organskim elektrolitima. Za laboratorijski prototip fleksibilnog kondenzatora koristiće se  $Na_2SO_4$  kao jeftin ne korozivni elektrolit koji omogućava korišćenje raznih strujnih kolektora. Pored ovoga elektrohemijski su stabilni i ne štete životnoj sredini.

Kapacitivnost i unutrašnji otpor zavise od svojstava elektrolita, kao što su njegova provodljivost i jonska pokretljivost. Redni otpor u većini modela superkondenzatora,  $R_s$ , se uglavnom pripisuje otpornosti elektrolita. Zbog toga veća provodljivost vodenog elektrolita dovodi do manjeg otpora. Joni veće veličine kod organskog elektrolita ne mogu prići toliko blizu elektrodi kao manji joni vodenih elektrolita tako da je Helmholtcova debljina sloja veća, što dovodi do manje kapacitivnosti kod organskih elektrolita. Ovaj rezultat se slaže sa teorijom, eksperimentima i modelom dvostrukog električnog sloja koje je predstavio *Grahame* [8][91]. Takođe, niža provodljivost organskih elektrolita pokazuje veću difuziju, što odgovara činjenici da organski elektroliti imaju manje kretanje jona i veću energetska barijeru difuzionim procesima, što rezultira većom difuzinom impedansom od one kod vodenog elektrolita veće provodljivosti. Na difuziju organskog elektrolita više utiču potencijalne razlike koje rezultiraju većim odstupanjem difuzione impedanse.

## 2.7. Uticaj temperature na performanse superkondenzatora

Radna temperatura superkondenzatora igra važnu ulogu u degradaciji performansi i proceni veka trajanja ovih uređaja. Na temperaturne performanse superkondenzatora, najviše utiču termalna stabilnost i jonska provodljivost elektrolita.

Značajni su efekti radne temperature na kretanje jona i njihove međusobne interakcije unutar različitih struktura elektroda. Mikropore mogu efikasno zarobiti jone u dubljim delovima pora (kraća udaljenost za jonsko kretanje). Stoga se očekuje manja temperaturna zavisnost kapacitivnih i otpornih svojstava ako su glavna mesta za skladištenje naelektrisanja mikropore unutar elektrodnog materijala [36][37]. Elektrode grafena i karbonskih nano tuba, koje pokazuju široku raspodelu veličina pora u opsegu mezopora, poseduju niže međufazne otpore, bolju stabilnost kapacitivnog ponašanja sa različitim frekvencijama punjenja i pražnjenja i brži odziv u visokofrekventnom domenu. Njihovi specifični kapaciteti i unutrašnji otpori međutim snažno zavise od radne temperature [37].

U poređenju sa tim, elektrode od aktiviranog ugljenika, koja se sastoji od pora koje su raspoređene uglavnom u opsegu mikropora i sa uskom raspodelom veličina pora, pokazuje niže zadržavanje kapaciteta pri visokim brzinama skeniranja. Takođe pokazuju smanjenu kapacitivnu struju i duži period odziva struje pri višim frekvencijama punjenja/pražnjenja. Uticaj temperature na performanse elektroda od aktiviranog ugljenika je, međutim, manje značajan u odnosu na materijale sa širom raspodelom pora. Značajna je mogućnost podešavanja elektrohemijskih performansi poroznih ugljeničnih elektroda optimizacijom njihovih poroznih struktura. Za specifične primene, poput superkondenzatora, treba ispitati veće brzine skeniranja. Razumevanje zavisnosti kapaciteta i otpora poroznih elektroda od ugljenika od frekvencije punjenja/pražnjenja i radne temperature, posebno kroz korelaciju ovih zavisnosti sa mikroporama i mezoporama unutar elektroda, pospešiće razvoj sledeće generacije uređaja za skladištenje energije [38]. Vodeni elektroliti doprinose stabilnosti kapacitivnosti, dok se kapacitivnost superkondenzatora sa organskim elektrolitima značajno smanjuju na sniženim temperaturama. Većina publikacija karakteriše nove elektrodne materijale na sobnoj temperaturi, a u ovom istraživanju karakterizacija će biti rađena u širokom temperaturnom opsegu od -5 do 60 °C. Opseg temperatura izabran je na osnovu vodenog elektrolita koji imaju brojne prednosti za primene u fleksibilnoj elektronici koje su već navedene u predhodnom tekstu.

## 2.8. Primene superkondenzatora

Superkondenzatori imaju široku primenu u skoro svim granama industrije: koriste se kao pomoćna napajanja za *backup* ili vanredno gašenje uređaja male potrošnje kao što su RAM i SRAM u mikroracunarskim sistemima. Značajna je njihova primena u sprezi sa baterijama, gde preuzimajući na sebe brze promene i pikove struje produžavaju vek trajanja baterija [1].

Očekuje se da će budućnost doneti nove koncepte skladištenja energije koji će pratiti zahteve za energijom novih uređaja fleksibilne i nosive elektronike (*wearable electronics*). Neki od primera i pravaca razvoja fleksibilne elektronike su: električna koža (*e-skin*) u robotici, biosenzori, mreže telesnih senzora (*body sensor networks*), medicinska instrumentacija za praćenje vitalnih funkcija i dnevnih aktivnosti. Primene kao što su pametna odeća, fleksibilni displeji, savitljivi mobilni telefoni i *RFID* tagovi [39][40]. Buduća fleksibilna i nosiva elektronika će iz korena promeniti dijagnostiku[41], navigaciju[33] i komunikaciju[42].

Superkondenzatori su privukli pažnju industrije električnih automobila, gde ih sposobnost mnogo bržeg punjenja od baterija čini posebno pogodnim za primene regenerativnog kočenja. U hibridnim i električnim automobilima, vozovima, trolejbusima, itd., koriste se za skladištenje energije pri kočenju, takozvano regenerativno kočenje. Tokom kočenja puni se superkondenzator koji po potrebi kasnije predaje akumuliranu energiju [9]. Značajan deo energije rasipa se u kočnicama tokom vožnje u klasičnim vozilima na benzinski pogon. Ovo je naročito izraženo u urbanim sredinama, gde imamo veliki broj periodičnih ciklusa ubrzavanja i usporavanja. Stoga je obnavljanje ove energije regenerativnim kočenjem efikasan pristup poboljšanju dometa vožnje električnih vozila. Regenerativno kočenje u ovim vozilima skladišti deo kinetičke energije iz pokretne mase vozila upravljajući vučnim motorom vozila kao generatorom koji daje kočni obrtni moment točkovima i puni baterije. Rekuperacija energije kočenja povećaće efikasnost potrošnje goriva u bilo kom vozilu. U nekim pogonskim ciklusima može se povratiti i do 25% energije [43][44].

Međutim, prihvatanje električnih vozila je ograničeno, delimično i zbog toga što nude neekonomsku cenu u odnosu na performanse, uglavnom zbog visokih troškova zamene baterija tokom životnog veka vozila. Jedno od rešenja oko zamene baterija je „hibridizacija“ baterija u električna vozila sa ugradnjom superkondenzatora. Superkondenzatori takođe mogu zaštititi baterije i gorivne ćelije od velikih struja, što može posebno oštetiti baterije. Preuzimajući na sebe velike zahteve za snagom od vozila, superkondenzatori mogu produžiti vek trajanja baterija. Ovo je od velikog značaja zbog troškova zamene baterija. Veća efikasnost superkondenzatora, zajedno sa njihovom sposobnošću da prihvate velike struje iz regenerativnog kočenja, može dovesti do povećanja ukupne efikasnosti vozila i time ponuditi povećanje voznog opsega. Pored toga, SC ne zahtevaju održavanje i ne koriste toksične materijale, što ih čini prihvatljivim rešenjem sa aspekta životne sredine [30].

### 3. Modelovanje superkondenzatora

Rad superkondenzatora, zasnovan na elektrohemijским principima, obično bolje razumeju naučnici iz oblasti elektrohemije, ali je neophodno da bude shvaćen i od inženjera elektrotehnike. Električni sistemi su vrlo kompleksni tako da je razvoj na bazi simulacija neophodan za njihovo projektovanje. Za primene u kolima energetske elektronike potrebni su nam pouzdani modeli koji precizno predstavljaju karakteristike superkondenzatora na osnovu kojih se mogu razvijati strategije upravljanja potrošnjom. Od velikog značaja za elektrotehniku su modeli koji mogu da prate uticaj ambijentalne temperature a ključni su kako bi dobili tačne rezultate simulacija. Veliki broj modela, različite kompleksnosti, predstavljen je u literaturi [30–32]. Ekvivalentna električna kola superkondenzatora sastavljena su od osnovnih električnih komponenti: otpornika, kondenzatora i kalemova. Većina električnih modela iz literature previše uprošćava i ne uzima u obzir elektrohemijske karakteristike superkondenzatora kao ni uticaj temperature, uticaj porozne strukture elektrode i veliku frekvencijsku zavisnost kapacitivnosti. Potrebni su modeli za detaljan opis kako stacionarnog stanja, tako i tranzijentnog odziva, kako bi se model lako inkorporirao u neki od simulacionih alata.

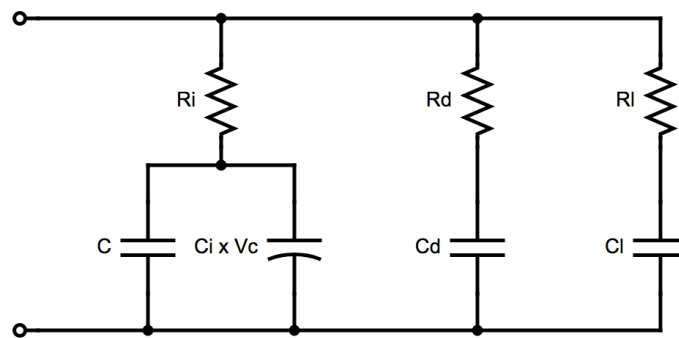
Modelovanje električne komponente sa jednim parom priključaka, koristeći više elemenata električnog kola, može biti dosta proizvoljno tako da su nam dodatne pretpostavke uvek potrebne kako bi ekvivalentno kolo verno modelovalo fizičke i hemijske procese i korektno predviđalo električne osobine. Čisto empirijski modeli koji ne uzimaju u obzir elektrohemijske procese unutar superkondenzatora ne mogu se koristiti u predikciji životnog veka uređaja. Odgovarajuće modelovanje samopražnjenja je presudno za sticanje tačnih rezultata simulacije, na primer, u simulaciji ciklusa vožnje vozila sa gorivnim ćelijama ili električnih automobila.

Precizno modelovanje od ključnog je značaja za sve električne komponente, a fleksibilni superkondenzatori zahtevaju električne modele koji se oslanjaju na temeljno poznavanje njihove unutrašnje strukture i karakteristika, kako bi efekti od značaja za praksu bili uspešno modelovani [48][49]. Za naučnike su se modeli koristili za određivanje teorijskih ograničenja gustine energije i snage superkondenzatora i za sticanje novih uvida u metode optimizacije dizajna superkondenzatora.

### 3.1. Empirijski modeli superkondenzatora

Najjednostavniji ekvivalentni model za superkondenzatore kao i za klasične kondenzatore je serijski RC model. Ovaj model pretpostavlja idealno ponašanje superkondenzatora i ne odražava fizičke aspekte, niti uticaj napona ili temperature na karakteristike. Idealan konvencionalni kondenzator čuva i pretvara svu energiju bez gubitaka. Kod klasičnih kondenzatora gubici nastaju zbog unutrašnjeg otpora i struje curenja. Za modelovanje ponašanja klasičnih kondenzatora obično je dovoljno koristiti ekvivalentno kolo RC kolo. Kod superkondenzatora moramo imati kompleksnije modele koji mogu efikasnije modelovati rad ovih komponenti.

Zubieta [50] je predložio model koji se obično koristi u praktičnom inženjerskim primenama i predstavljen je na slici 4.



Slika 4: Zubietin model superkondenzatora sa tri vremenske konstante [50].

Model ima tri dobro odvojene RC vremenske konstante koje prekrivaju željeni dinamički opseg, što rezultira jednostavnom identifikacijom parametara. Prva grana (ili neposredna grana), sa elementima  $R_i$ ,  $C$  i kondenzatorom  $C_i$  naponski zavisnim kondenzatorom (u F/V), dominira nad neposrednim ponašanjem superkondenzatora u vremenskom rasponu sekundi. Druga grana (ili odložena grana), sa parametrima  $R_d$  i  $C_d$ , dominantno može predstaviti rad kondenzatora u rasponu minuta. Na kraju, treća grana određuje ponašanje za vreme duže od 10 minuta. Modelovanje dvo-terminalnog uređaja pomoću sklopa sa osam parametara problem je bez jedinstvenog rešenja. Zubieta je takođe predložio postupak identifikacije ekvivalentnih parametara modela. Svaka od tri grane ima različitu vremensku konstantu koja se razlikuje od ostalih u više redova veličine što rezultira lakom identifikacijom parametara.

Predložene su i modifikacije ovog modela sa dodatkom uticaja temperature na ovaj model. Faranda [51] predlaže pojednostavljenu verziju modela Zubieta sa jednom RC ogrankom manje. Prema Farandi, ovo pojednostavljuje procenu parametara i smanjuje broj i složenost merenja, smanjujući mogućnost grešaka. Modeli Zubieta i Faranda imaju veliko ograničenje u tome što ne mogu da uhvate električno ponašanje tokom nekoliko sati ili dana i nemaju načina da se bave uticajem temperature na performanse superkondenzatora.

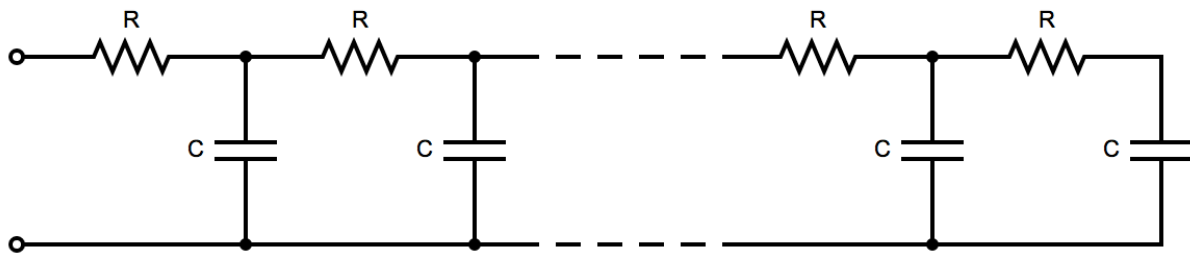
Predložene su i modifikacije ovog modela sa dodatkom uticaja temperature na ovaj model. Kao razvijena verzija ovog modela, Rafik [2] je formulisao model koji uzima u obzir frekvencije, napon i temperaturne zavisnosti od kapacitivnosti, serijskog otpora i struje curenja kako bi se postiglo bolji poklapanje između simulacija i eksperimenata. Iako su dodate brojne komponente, on ima mnogo sličnosti sa Zubieta modelom.

### 3.2. De Levijev *Transmission line* model

Većina modela superkondenzatora pretpostavlja da se energija skladišti isključivo razdvajanjem naelektrisanja na granici faza elektroda/elektrolit (dvostruki električni sloj), zanemarujući ili previše pojednostavljujući druge aspekte ovih uređaja kao što su uticaj porozne strukture elektrode, raspodelu pora, difuziju jona u pore, temperaturnu zavisnost, itd. Jedan od glavnih razloga nelinearnog porasta terminalnog napona je porozna struktura elektroda koja sprečava kretanje jona ka interfejsnim mestima koja se nalaze duboko unutar pora. Dakle, poželjno je da postoji model koji opisuje tranzijentni i stacionarni odziv porozne elektrode.

Prvi model porozne elektrode, koji je razvio de Levie [52], predstavlja elektrodu kao lestvičastu mrežu sa distribuiranom kapacitivnošću dvostrukog električnog sloja i otporom elektrolita. De Levijev model posmatra elektrodu superkondenzatora kao cilindričnu poru. Glavna prednost modela *Transmission line* je njegova sposobnost da obezbedi direktnu vezu između porozne elektrode i frekvencijskog odziva i električnih parametara superkondenzatora. Zasniva se na fizičkoj strukturi interfejsa, a ne na pokušaju usklađivanja eksperimentalnih merenja pravilnim izborom kombinacija pasivnih elemenata kola. Međutim, problem ovih modela je složeno određivanje različitih elemenata i potrebno vreme simulacije, ograničeno velikim brojem RC-ogranaka [53].

Postoji više topologija de Levi modela porozne elektrode jedna često korišćena predstavljena je na slici 5.



Slika 5. De Levijev lestvičasti model porozne elektrode [52].

Ekvivalentno kolo aproksimira poru porozne elektrode lestvičastom mrežom R i C elemenata koji predstavljaju elementarnu kapacitivnost dvostrukog električnog sloja i odgovarajući otpor elektrolita po dubini pore. Pretpostavlja se da je otpor poroznog materijala mnogo manji od otpora elektrolita. Na visokim učestanostima gotovo nikakva struja ne teče duboko kroz pore. Shodno tome, otpor i kapacitet dvostrukog električnog sloja se smanjuju na visokim frekvencijama. Ovaj impedansni model ne uzima u obzir fenomen preraspodele naelektrisanja, hrapavost površine elektrode, veličinu i raspodelu pora i samopražnjenje. Ova ograničenja utiču na impedansu u rasponu niskih frekvencija. Ovaj model uzima u obzir samo ograničene aspekte dinamike procesa na granici faza elektrode i elektrolita, pretpostavljajući homogeni elektrolit sa konstantnim otporom kroz pore, zanemarujući temperaturnu zavisnost parametara.

Neki noviji modeli uzimaju u obzir da pore kod elektroda superkondenzatora od aktivnog ugljenika, imaju složenu strukturu grana i različitu raspodelu veličina pora. Ova grupa modela poznata je kao *multipore* modeli. Ovi modeli razdvajaju pore po njihovim vremenskim konstantama. Cilj ovih modela je pokazati uticaj makro, mezo i mikro pora na kapacitivnost. Jedan pristup je grupisanje pora istih impedansnih karakteristika, svaka grupa pora može se modelovati kao grana paralelna drugima. Rezultat impedanse svih paralelnih grana je impedansa cele porozne strukture. Pošto je ovaj model generalizacija de Levievog modela jedne pore, pore se smatraju



cilindričnim [5]. Svi ovi modeli bazirani su na eksperimentalnim rezultatima elektrohemijske impedansne spektroskopije (EIS) kako bi se identifikovali parametri modela. Na osnovu ovog kratkog pregleda vidimo da ovi klasični modeli moraju biti veoma složeni da bi se postiglo dobro podudaranje sa eksperimentalnim rezultatima.

### 3.3. Teorijski modeli dvostrukog električnog sloja

Poželjno je imati model će biti zasnovan na fizičkoj strukturi elektrode kroz dublje razumevanje reakcija na granici faza elektrode i elektrolita, a ne samo na pokušaju da se eksperimentalni rezultati povežu u empirijski model izborom kombinacije pasivnih elemenata. Model superkondenzatora mora biti u mogućnosti da dovede u direktnu vezu poroznu strukturu elektrode sa frekvencijskim ili vremenskim odzivom superkondenzatora.

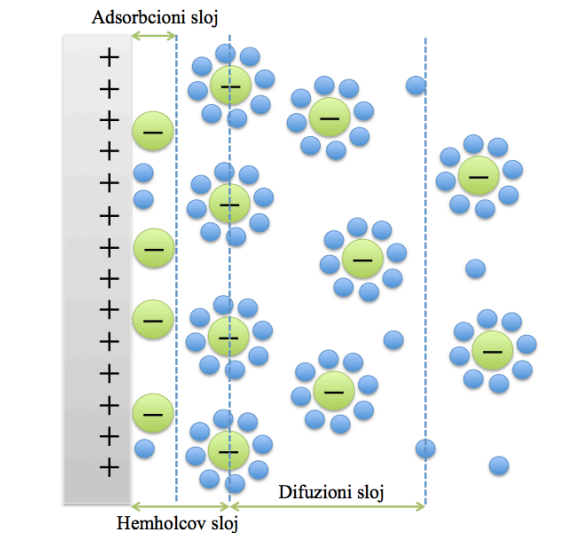
Superkondenzatori koriste veliku površinu poroznih elektroda na bazi ugljenika i skladište elektrohemijsku ili elektrostatičku energiju polarizacijom naelektrisanja na površini između elektrolita i elektrode. Zbog toga je za razvoj tačnog modela kola neophodno da se prepozna odgovarajuća struktura dvostrukog sloja i opišu ključne elektrohemijske reakcije na granici faza elektroda/elektrolit. To omogućava precizniji model kondenzatora koji se može razviti na osnovu stvarnog prikaza njegove unutrašnje strukture i elektrohemijskih svojstava svih delova uređaja. Shodno tome, predviđanja modela kola treba da uzmu u obzir elektrohemijske i kinetičke karakteristike dvostrukog sloja na osnovu teorijskih opisa strukture superkondenzatora i predstavljaju interpretacije zasnovane na fizici u dvostrukom električnom sloju. Karakteristike idealnog kondenzatora ne zavise od frekvencije ili primenjenog napona kada su određeni njegov kapacitet i unutrašnji otpor. Kod superkondenzatora sa druge strane često se primećuje zavisnost kapaciteta i otpora od frekvencije i napona. Pored toga, praktični uređaji superkondenzatora trpe zbog curenja naelektrisanja ili smopražnjenja (*self-discharge*) koje je rezultat potencijalno zavisnih reakcija prenosa naelektrisanja. Ova odstupanja od idealnog kapacitivnog ponašanja superkondenzatora uglavnom se pripisuju hemijskoj/fizičkoj adsorpciji jona na površinu i difuzionoj impedansi, nepotpunoj polarizaciji porozne elektrode i otporu prenosa naelektrisanja uzrokovanom razlikom napona na granici faza elektroda/elektrolit.

#### 3.3.1. Helmholtcov model dvostrukog električnog sloj

Prvi model dvostrukog električnog sloja predstavio je Helmholtz (*Hermann von Helmholtz*) 1853. godine [8]. On je bio prvi koji je uočio da naelektrisana elektroda uronjena u rastvor elektrolita odbija jone istog polariteta a privlači one suprotnog na svoju površinu. Na granici između elektrode i elektrolita formiraju se dva sloja suprotnog polariteta. Po ovom modelu dvostruki električni sloj se sastoji iz sloja jona elektrolita čvrsto absorbovanih na površinu elektrode i sloja naelektrisanja elektrode jednako po apsolutnoj vrednosti naelektrisanja a suprotnog znaka od jona elektrolita. Naelektrisanje elektrode skoncentrisano je na samoj površini elektrode (zanemarljiva dimenzija elektrona) dok se naelektrisanje jona iz elektrolita može posmatrati kao skoncentrisano u centru jona. Debljina dvostrukog električnog sloja predstavlja razmak između površine elektrode i zamišljene ravni koja prolazi kroz centar jona apsorbovanih na površinu elektrode (Helmholtcova ravan ili Helmholtcov sloj). Ovo je ilustrovano na slici 6.

Po ovom modelu dvostruki električni sloj je u suštini molekularni dielektrik u kome se skladišti naelektrisanje potpuno elektrostatički. Izvan napona dekompozicije elektrolita, skladišteno

naelektrisanje linearno zavisi od primenjenog napona. Ovaj rani model predvideo je konstantan diferencijalni kapacitet nezavisan od gustine naelektrisanja u zavisnosti od dielektrične konstante elektrolita i debljine dvostrukog električnog sloja. Ovaj model, ne uzima u obzir važne faktore, uključujući difuziju / mešanje jona u elektrolitu, mogućnost adsorpcije na površinu i interakciju između dipolnih momenata rastvarača i elektrode. Model je analogan sa klasičnim dielektričnim kondenzatorom sa dve metalne ravne elektrode.



Slika 6. Šematski prikazi dvostrukog električnog sloja na granici faza elektrode i elektrolita.

Treba imati u vidu, kao što je ranije naglašeno, da kapacitivnost dvostrukog električnog sloja zbog poroznosti elektrodnih materijala, nehomogene distribucije pora, grubosti i nelinearne gustine struje ne može najbolje da se modeluje idealnim kondenzatorom. Zbog neidealnog ponašanja, kapacitivnost dvostrukog sloja često se modeluje elementom sa konstantnom fazom (*Constant Phase Element - CPE*) [54]. Impedansa elementa sa konstantnom fazom je data izrazom:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_{CPE}} = \frac{1}{Q_0 \omega^n} e^{-\frac{\pi}{2}ni}, \quad (2)$$

$$Y_{CPE} = Q_0 (\omega i)^n, \quad (3)$$

$Q_0$  i  $n$  ( $0 < n < 1$ ) su frekvencijski nezavisni a konstantna faza je uvek  $-(90 \times n)$  stepeni. Slučaj kada je  $n=1$  predstavlja idealan kondenzator dok za  $n=0$ , element sa konstantnom fazom predstavlja otpornik.

### 3.3.2. Gui-Čepmenov difuzioni model dvostrukog električnog sloja

Na nedostake Hemholcovog modela prvi su ukazali *Louis Georges Goui* i *David Leonard Chapman* primetivši da kapacitivnost nije konstanta i da zavisi od potencijala kao i od koncentracije jona. Model Gui-Čepmen napravio je značajna poboljšanja uvodeći proces difuzije u model. Ovaj model tretira jone kao tačkasta naelektrisanja tako da se kretanje jona u elektrolitima podstiče uticajem difuzije. Ovaj transport jona u suprkondenzatoru određuje ukupni kapacitet i zavisi od primenjenog potencijala i od vrste jona u elektrolitu.

### 3.3.3. Šternov model dvostrukog električnog sloja

Daljim radom na razvoju modela dvostrukog elektročnog sloja, difuzioni model sloja je kombinovan sa Helmholtzovim modelom od strane Šterna [34]. U tom modelu, ukupni kapacitet dvostrukog električnog sloja je posmatran kao serijska veza kapacitivnosti Hemholcovog i difuzionog modela.

### 3.3.4. Grejamov (Graham) model

Daljim razvojem teorijskog opisa dvostrukog električnog sloja, Graham je naglasio prisustvo specifične adsorpcije jona na površini elektrode. Grahamov model predstavio je tri različita dela dvostrukog električnog sloja: unutrašnji Helmholtzov sloj (adsorbicioni sloj), spoljašnji Helmholtzov sloj i difuzioni sloj [21,37,38], kao što je predstavljeno na slici 6. Adsorbicioni sloj je sastavljen od molekula rastvarača i/ili adsorbovanih jona (katjona ili anjona u elektrolitima), dok Helmholtzov sloj stvaraju hidratizirani joni (solvatisani joni). Solvatisani joni predstavljeni su na slici 6 kao zeleni krugovi okruženi plavim česticama solventa. Zatim se difuzioni sloj razvija izvan ovog sloja ka dubini elektrolita. Grejamova teorija dovela je do boljeg razumevanja kako na ponašanje superkondenzatora utiču karakteristike elektrolita kao što su veličina jona, polarizabilnost i ukupna zavisnost kapaciteta od potencijala elektroda. Štaviše, ključno je razjasniti integralne elektrohemijske procese na dvostrukom sloju kako bi se predstavile realnije karakteristike superkondenzatora.

### 3.4. Električni model dvostrukog električnog sloja baziran na detaljnoj fizičkoj karakterizaciji

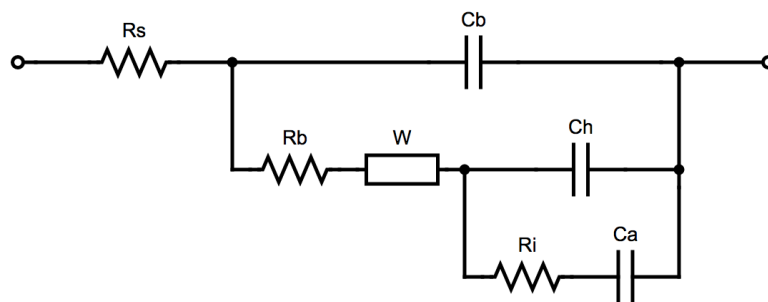
Na osnovu Grejamove teorije u literaturi je predložen model uključivanjem odnosa između raznih električnih komponenti, kao što su kapacitivnost dvostrukog sloja u kombinaciji sa difuzijom jona i specifičnom adsorpcijom, prisustvo otpora na dvostrukom sloju i procesima u glavnom delu elektrolita (*bulk electrolyte*) [25] [34]. Grahamov model predstavlja ukupnu dvoslojnu kapacitivnost koja se sastoji od tri doprinosa: adsorpcione  $C_{ads}$ , Helmholtzove  $C_H$  i difuzione  $C_{diff}$  kapacitivnosti. Poslednje dve kapacitivnosti mogu se povezati na red.  $C_H$  predstavlja kompaktnu formaciju Helmholtzovog sloja iz solvatisanih jona koji se elektrostatički privlače za elektrodu, dok  $C_{diff}$  nastaje transportom jona, uzrokovana je gradijentom između zapreminske i međufazne koncentracije jona elektrolita. Procesi prenosa naelektrisanja sa merljivim otporom troši jone elektrolita na interfejsu i razvija gradijent koncentracije. Postoji ograničena količina jona u sistemu i proces difuzije se dešava u rastvoru i preklapa se sa difuzionim slojem. Ovi fenomeni se mogu tumačiti pomoću Varburgovog elementa,  $W$ , za ograničeni difuzioni sloj na red sa otporom glavnog dela rastvora elektrolita  $R_{bulk}$ .

U superkondenzatorima, difuzioni kapacitet je veoma važan faktor koji utiče na konačne performanse u različitim primenama [57][58]. Difuzioni kapacitet zavisi od broja jona i njihovog naelektrisanja (provodljivosti) u elektrolitima. Kada se frekvencija poveća ili se koriste slabo provodni joni, broj jona uključenih u proces difuzije može se smanjiti, što rezultira smanjenjem kapacitivnosti. Po Grejamovoj teoriji prepoznato je da desolvatisani joni u adsorpcionom sloju mogu da se prilepe za površinu elektrode u specifičnom procesu adsorpcije. Ova pojava rezultira adsorpcionim kapacitetom  $C_{ads}$ . Prema tome, ukupni kapacitet superkondenzatora na bazi dvostrukog električnog sloja može biti predstavljen sa  $C_{ads}$  i paralelnom kombinacijom  $C_H$  i  $C_{diff}$ . Uopšteno govoreći, za adsorbovane vrste nastale prenosom naelektrisanja, kapacitivnost je povezana sa faradejskim naelektrisanjem. Stoga se može videti da  $C_{ads}$  odgovara varijaciji između diferencijalnog naelektrisanja i napona. Međutim, ovo je potrebno razlikovati od pseudo-kapacitivnosti koja potiče iz faradejskih procesa (reakcije oksidacije/redukcije) zbog drugih izvora kao što su metalni oksidi, provodljivi polimeri ili funkcionalne grupe. Ovde prisutna pseudokapacitivnost predstavlja reverzibilan proces sa zanemarljivom strujom curenja. U idealnom superkondenzatoru na bazi dvostrukog električnog sloja u kojem ne postoje faradejski procesi vrsta metalnih oksidnih elektroda ili provodnog polimera, otpor curenja paralelno sa  $C_{ads}$  možda neće biti prisutan ili će veličina struje curenja biti zanemarljiva.

Na dvostrukom električnom sloju elektrohemijaska reakcija se obično sastoji od prenosa naelektrisanja, adsorpcije i transporta mase. Zbog toga je otpor na granici faza elektrode i elektrolita otpor povezan sa otporom prenosa naelektrisanja  $R_{ct}$  gde granica elektroda/elektrolit nije polarizovan na idealan način. To dovodi do struje curenja i adsorpcionog otpora  $R_{ads}$  koji predstavlja impedansu stvaranja  $C_{ads}$  koja je rezultat kinetike specifično adsorbovanih jona na površinskom sloju. Otpor prenosa naelektrisanja  $R_{ct}$ , uglavnom je povezan sa gradijentima potencijala između elektroaktivnih vrsta (u ovoj studiji vodonik ( $H^+$ ) i sulfat ( $SO_4^{2-}$ ) u vodenom elektrolitu i na površini elektrode, što dovodi do fenomena prenosa naelektrisanja. Ova reakcija prenosa naelektrisanja kontroliše se kinetikom elektrohemijaskih reakcija i difuzijom jona u blizini površine elektrode. Stoga je uobičajeni princip da se  $R_{ct}$  paralelno poveže sa kapacitetom Helmholtzovog sloja da bi se opisao otpor curenja na dvostrukom električnom sloju. Ako postoji reakcija prenosa elektrona  $R_{ct}$  je manji, u suprotnom otpor prenosa naelektrisanja postaje veoma velik. Očigledno je da ovaj proces zavisi od koncentracije elektrolita, primenjenog potencijala, temperature i površinske strukture elektrode.

Adsorpciona impedansa zavisi od naelektrisanja povezanih sa specifičnom adsorpcijom naelektrisanih vrsta (desolvatisani joni ili molekuli rastvarača) u adsorpcionoj ravni (Slika 6). Adsorbovane vrste obično ne razmenjuju elektrone direktno sa elektrodom i ne proizvode čistu faradajsku struju, ali menjaju površinsku gustinu naelektrisanja što rezultira međufaznim putanjama struje. Ekvivalentno kolo u ovom sistemu može se predstaviti kombinacijom otpornika  $R_{ads}$  i kondenzatora  $C_{ads}$  povezanih na red. Ovde je otpor  $R_{ads}$  sastavni deo fizičkog fenomena koji dovodi do stvaranja  $C_{ad}$  bez prenosa naelektrisanja. Inače, kao što je prethodno rečeno, proces adsorpcije može se tretirati kao većina reakcija prenosa naelektrisanja, kao što je pseudokapacitivnost. U takvim sistemima sa metalnim oksidima ili elektrodama od provodnih polimera,  $R_{ads}$  je usko povezan sa otporom prenosa naelektrisanja  $R_{ct}$ , jer  $C_{ads}$  odgovara faradejskim procesima, što rezultira paralelnom kombinacijom  $R_{ad}$  sa  $C_{ad}$  da bi se pokazali pseudokapacitivni efekti [59][60]. Međutim, u ovoj disertaciji čist faradejski procesa nije od interesa; stoga se ukupni međufazni otpor ( $R_{int}$ ) može izraziti kao:  $R_{int}=R_{ct}+R_{ads}$ .

U tipičnoj eksperimentalnoj situaciji, glavni deo elektrolita dominantno doprinosi na visokim frekvencijama, a elektrohemijaska kinetika na granici faza elektroda-elektrolit se primećuje na nižim frekvencijama. To je zato što nema dovoljno vremena za formiranje dvostrukog električnog sloja pri visokim učestanostima, tako da efekat elektrohemijaskih reakcija na granici elektroda/elektrolit nije dominantan. Prema tome, u analizi impedanse mogu se razdvojiti procesi u glavnom delu elektrolita i procesi na granici faza, na osnovu selektivnih odgovora na uzorkovanje frekvencija naizmjenične struje. Izraz za visokofrekventnu impedansu glavnog dela rastvora može se modelovati paralelnom kombinacijom otpora  $R_{bulk}$  i kapacitivnosti  $C_{bulk}$ .



Slika 7: Ekvivalentno kolo za modelovanje superkondenzatora na bazi Gremove teorije dvostrukog električnog sloja [34].

Imajući u vidu celu izvedenu analizu pri modelovanju elektrodnog materijala razvijenog u okviru ove disertacije koristiće se model predstavljen na slici 7. Korišćeni model jedan je od najkompleksnijih i razvijen je na osnovu detaljne fizičke karakterizacije dvostrukog električnog sloja. Da bi se razvilo precizno ekvivalentno kolo, uzeta su u obzir tri glavna aspekta fizike dominantna za procese u dvostrukom električnom sloju. Ukupni kapacitet je aproksimiran kao kombinacija tri odvojena kapaciteta; adsorpcioni sloj (unutrašnji Helmholtcov sloj), Helmholtcov i difuzioni sloj u elektrolitu. Konkretnije, predstavljena je kombinacijom Helmholtcovog sloja  $C_H$  povezanim na red sa difuzionim slojem  $W$  i paralelno postavljenim adsorpcionim kapacitetom  $C_{ads}$ . Zbog toga su ekvivalentno kolo superkondenzatora modeluje pomoću tri kapacitivna elementa. Drugi aspekt je da je međufazna otpornost definisana kombinacijom otpora prenosu naelektrisanja  $R_{ct}$  i adsorpcionog otpora  $R_{ads}$  u Helmholtcovom sloju. Treće, kolo je modifikovano uzimajući u obzir procese u glavnom delu elektrolita kako bi se impedansa praktičnog uređaja predstavila u celom frekvencijskom opsegu.

### 3.5. Elementi za modelovanje dvostrukog električnog sloja

Tabelom 1 predstavljeni su elementi koji se najčešće koriste u električnim modelima za modelovanje superkondenzatora. Navedene su komponente, njihove impedanse i poređenja čistog kondenzatora i elementa sa konstantnom fazom  $CPE$ , otpornika i Varburgovog elementa  $W$  [8]. U prethodnom tekstu detaljno je opisana funkcija svakog od elemenata pri modelovanju impedansnog odziva superkondenzatora i korelisanje parametara modela sa morfološkim karakteristikama sintetisanog materijala. Identifikacija parametara vršice se na osnovu eksperimentalno dobijenih rezultata primenom elektrohemijske impedansne spektroskopije. Varburgov element i  $CPE$  imaju po dva parametra za fitovanje. Na ovaj način električni model predstavljen u prethodnom delu (Slika 7) ima ukupno jedanaest parametara za fitovanje.

Tabela 1. Elementi za modelovanje dvostrukog električnog sloja.

<i>Element modela</i>	<i>Impedansa</i>	<i>Parametri modela</i>
Otpornik / R	$Z_R = R$	ne zavisi od učestanosti
Kondenzator / C	$Z_C = \frac{1}{j\omega C}$	idealni kondenzator kapacitivnosti C
Element konstantne faze $C_{CPE}$	$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha}$	Q je CPE koeficijent i parametar za fitovanje eksponent $\alpha$ / ( $0 < \alpha < 1$ )
Varburgov element sa ograničenim difuzionim slojem / W	$Z_W = \frac{1}{Q_w \sqrt{j\omega}} \cot(B \sqrt{j\omega})$	$Q_w$ - Varburgov koeficijent B drugi parametar za fitovanje

### 3.6. Modelovanje zavisnosti karakteristika superkondenzatora od temperature

U prethodnom delu predstavljen je električni model za simulaciju ponašanja superkondenzatora parametre modela moguće je dobiti na osnovu eksperimentalnih rezultata elektrohemijske impedansne spektroskopije (EIS). Model je predstavljen na slici 7 i razvijen na osnovu Grahame teorije. Predloženo ekvivalentno kola superkondenzatora zasnovano je na medjusobnom odnosu između električnih komponenti koje predstavljaju kapacitivnost dvostrukog električnog sloja u kombinaciji sa difuzijom jona i specifičnom adsorpcijom u unutrašnjem i spoljašnjem Helmholtcovom sloju, prisutnim otporima na granici faza elektroda/elektrolit i u glavnom delu elektrolita.

Zavisnost od temperature porozne ugljenične elektrode je dodatni faktor koji je kritičan za procenu životnog veka i efikasnost skladištenja energije kod superkondenzatora. Uopšteno, radna temperatura može dramatično uticati na kinetiku jona i difuziju i rezultira u promeni unutrašnjeg otpora i doprinosi degradaciji elektroda uređaja [25]. Nekoliko studija se fokusiralo na adresiranje zavisnosti karakteristika elektroda od ugljeničnih materijala od radne temperature. Temperaturna zavisnost transporta jona u različitoj poroznosti (npr. veličina pora) se obično zanemaruje. Bitan je uticaj delovanja toplotnih efekata na jonsku kinetiku i difuziju jona unutar pora. Štaviše, većina istraživanja temperaturnih efekata na superkondenzatore se uglavnom zadržavaju na ispitivanju svojstva elektrolita [63]. U razvoju tačnog modela kola je neophodno prepoznati odgovarajuću strukturu dvostrukog sloja i opisati ključne elektrohemijske reakcije na granici faza elektroda / elektrolit. Shodno tome, predviđanja modela treba da uzmu u obzir elektrohemijske i kinetičke karakteristike dvostrukog električnog sloja zasnovanog na teorijskim opisima strukture superkondenzatora i predstave fizički zasnovane interpretacije efekata na granici faza elektrode i elektrolita. U sistemu se istovremeno dešava više fizičkih procesa, npr. adsorpcija specifičnih jona u porama, fenomen difuzije, fenomeni koji se dešavaju u interfejsnom regionu i u glavnom delu elektrolita [39][40].

## **4. Sinteza elektrodnog materijala za fleksibilne superkondenzatore korišćenjem tehnologije jonskih tragova**

U ovom poglavlju biće predstavljen postupak sinteze novog fleksibilnog elektrodnog materijala za elektrode superkondenzatora sa velikom zapreminskom ( $F/cm^3$ ) i površinskom ( $F/cm^2$ ) kapacitivnošću. Dobijeni elektrodni materijal je u formi samonosivog ugljeničnog tankog filma. Klasični materijali za elektrode superkondenzatora najčešće su u formi aktiviranog ugljeničnog praha. Da bi se od praškastih materijala formirala elektroda, aktivni materijal je neophodno, u dodatnom koraku, pomešati sa vezivima i raznim puniocima da bi se nakon presovanja dobila kompaktna elektroda. Elektrode dobijene na osnovu praškastih aktiviranih ugljeničnih materijala ne mogu se koristiti za elektrode fleksibilnih superkondenzatora zbog velike krutosti, dok svi dodaci aktivnom materijalu unutar elektrode ne doprinose kapacitivnosti superkondenzatora i smanjuju gravimetrijsku, zapreminsku i površinsku kapacitivnost. Materijal razvijen u okviru ovog istraživanja je samonosivi tanak film od aktiviranog ugljenika koji nema dodatnih aditiva.

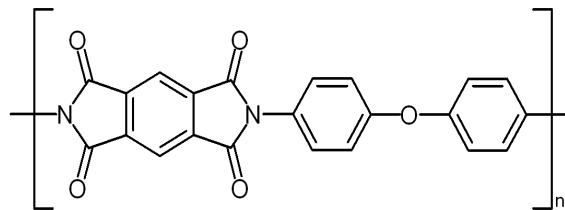
U postupku sinteze elektrodnog materijala polazi se od komercijalno dostupne folije Kaptona. Jednostavan postupak sinteze, razvijen u okviru ove disertacije, sastoji iz dva koraka: hemijskog ecovanja ozračene Kapton folije i objedinjenog procesa karbonizacije i aktivacije. Hemijskim ecovanjem polaznog polimera sa latentnim jonskim tragovima uvodimo kanale kroz poprečni presek polimera, dok u drugom procesu ecovani uzorak se kroz karbonizaciju i aktivaciju prevodi u aktivirani ugljenik. Razvijeni postupak sinteze daje mogućnost variranja velikog broja parametara i preciznu kontrolu geometrije elektrode (debljina elektrode) kao i hemijskih (sadržaj površinskih grupa) i morfoloških svojstava materijala (oblik i gustina kanala i poriznost). Uvođenjem kanala u ugljenični tanak film korišćenjem tehnologije jonskih tragova (ion-track technology) poboljšana su kapacitivna svojstva elektrodnog materijala i znatno povećana brzina punjenja i pražnjenja superkondenzatora.



## 4.1. Poliimidni polimer - Kapton

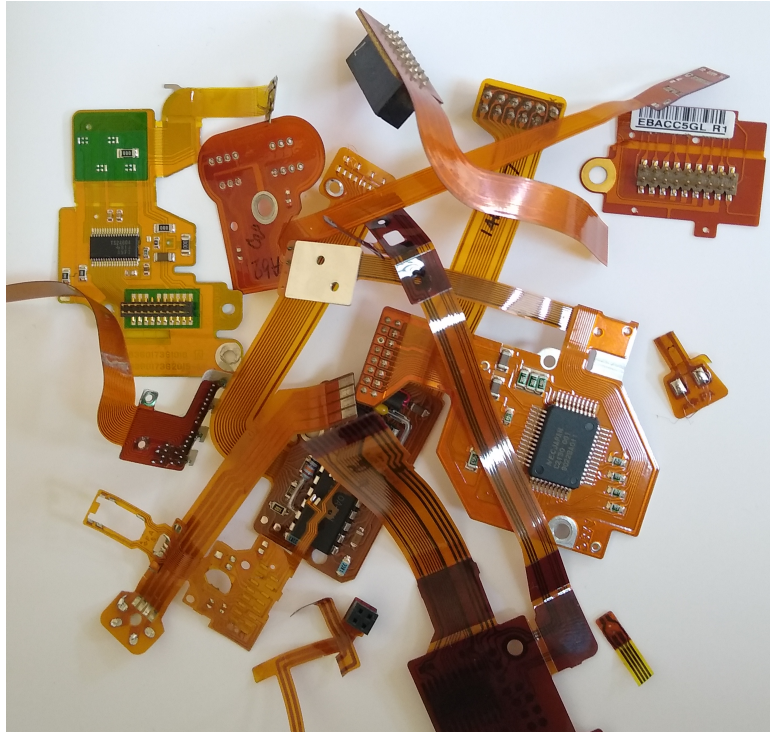
Sinteza materijala razvijenog u okviru ove teze zasnovana je na karbonizaciji Kapton folije. Kapton je komercijalni naziv za polimidni film razvijen i patentiran od strane kompanije DuPont [62]. Kapton ima veliki značaj i koristi se u velikom broju raznovrnih industrijskih primena. Glavne karakteristike ovog materijala su visoka mehanička čvrstoća i otpornost na habanje, dobre električna izolaciona svojstva i hemijska inertnost (stabilnost). Sve navedene osobine su stabilne u širokom opsegu temperatura, od -269 do 400 °C. Značajna karakteristika koja Kapton razlikuje od sličnih materijala je mogućnost izrade u širokom spektru debljina, od nekoliko mikrona do debljina od nekoliko milimetara. Kapton spada u grupu termo stabilnih polimera što znači da se ne tope (ne omekšavaju) pri zagrevanju na povišenim temperaturama [64]. Kao termostabilni polimer može se procesom karbonizacije prevesti u ugljenični materijal. Stabilnost Kaptona pri zračenju je jako dobra u poređenju sa drugim polimerima tako da je pogodan za primene koje koriste tehnologiju jonskih tragova. Zbog dobre električne izolacije u širokom temperaturnom opsegu Kapton se obično koristi u elektronskoj industriji kao izolacioni i zaštitni sloj za osetljive i krhke komponente.

Na slici 8 je prikazan shematski prikaz hemijske formule segmenta polimernog lanca Kaptona na osnovu koje se vidi da u svakom segmentu polimera imamo dva atoma azota. Polazeći od Kapton folije koja sadrži veliki udeo azota, karbonizacijom dobijamo karbonski elektrodni materijal koji takođe sadrži azot. Kao što je već naglašeno heteroatomi na površini karbonskih materijala igraju značajnu ulogu u povećanju zapreminske i površinske kapacitivnosti i doprinose dodatnom pseudokapacitivnišću kroz površinske faradejske procese.



Slika 8. Šematski prikaz hemijske formule segmenta polimernog lanca poliimidnog Kaptona.

Kapton se koristi u širokom spektru industrija od satelita, svemirskih odela i letilica pa do skoro svih savremenih električnih uređaja, naročito za fleksibilne delove u štampanim kolima [65]. Na slici 9 data je fotografija delova raznih elektronskih uređaja koji koriste Kapton foliju koja je prepoznatljiva po svojoj žuto-narandžastoj boji. U okviru ove disertacije, elektrodni materijal za fleksibilne superkondenzatore sintetisan je polazeći od Kapton folije debljina 25  $\mu\text{m}$ . Kapton spada u grupu termostabilnih polimera što znači da se ne tope (ne omekšavaju) pri zagrevanju na povišenim temperaturama. Polazeći od Kapton folije koja sadrži veliki udeo azota, dobijamo karbonski elektrodni materijal koji takođe sadrži azot. Zanimljivo je istaći da se fleksibilni elektrodni materijal u ovom postupku dobija polazeći od polimernog materijal koji najveće primene ima u fleksibilnoj elektronici ali isključivo zbog svojih mehaničkih i termičkih karakteristika. Dok ugljenični elektrodni materijal, razvijen u okviru ove disertacije, ima potencijalne primene u fleksibilnoj elektronici zbog elektrohemijskih osobina aktiviranog ugljeničnog materijala.

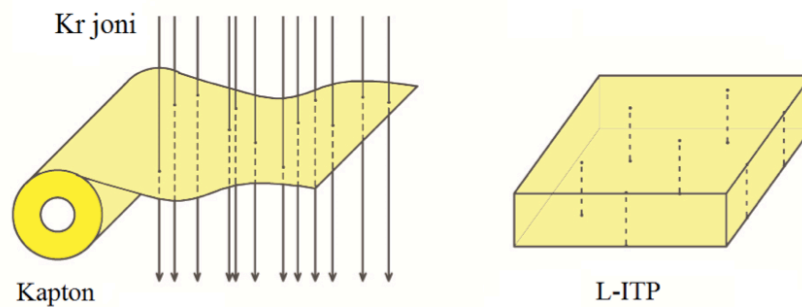


Slika 9. Fotografija različitih primena Kapton folije električnim uređajima.

## 4.2. Polimer sa latentnim jonskim tragovima

Prvi korak u sintezi fleksibilnog elektrodnog materijala predstavlja ozračivanje polazne Kapton folije. Ozračivanjem polimernog tankog filma brzim i teškim jonima, latentni tragovi mogu se utisnuti u polazni polimer što dovodi do linearnog niza defekata duž trajektorije jona [66]. Ozračivanje se vrši u akceleratorima čestica velike snage. Ovaj ozračen materijal nazivamo latentni polimer sa jonskim tragovima (*Latent Ion-Track Polymer, L-ITP*). Duž ovih jonskih tragova (linearnih defekata u polimeru), možemo izvršiti selektivno hemijsko ecovanje i stvoriti kanale u polimeru [67]. U zavisnosti od vrste jona (mase jona) i energije jona zavisi dužina traga sa defektima unutar materijala. Od gustine jonskog snopa (jona/cm<sup>2</sup>) zavisi koliko će jona ostaviti trag po jedinici površine materijala. Moguće je uzorke ozračivati pod raznim uglovima. Kombinovanjem navedenih parametara moguće je proizvesti ceo spektar različitih polimernih materijala sa latentnim jonskim tragovima. Kao što je ranije pomenuto Kapton je otporan na zračenje i struktura polimera ostaje očuvana i samo su latentni jonski tragovi upisani u strukturu [68]. Ozračen Kapton ne menja strukturu sa vremenom i jednom ozračen folije ne menjaju svoje karakteristike sa starenjem [69].

U okviru ove disertacije korišćen je poliimidni film (Kapton debljine 25 μm) ozračen jonima Kriptona (Kr) energije 253 MeV dok je gustina jonskog snopa bila 10<sup>6</sup> jona/cm<sup>2</sup>. Uzorci su ozračivani pod pravim uglom. Na slici 10 je dat šematski prikaz procesa dobijanja polimera sa latentnim jonskim tragovima.



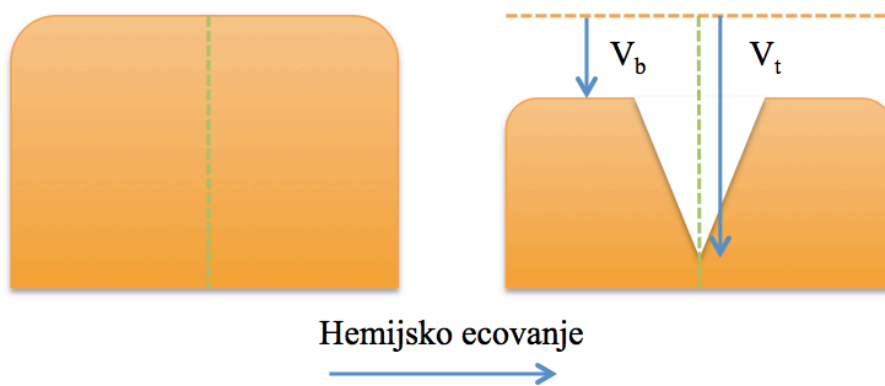
Slika 10. Šematski prikaz procesa dobijanja polimera sa latentnim jonskim tragovima (L-ITP).

Uzorci su ozračeni na U-400 ciklotronu u Laboratorija za nuklearne reakcije Flerov (*Flerov Laboratory of Nuclear Reactions*) u Dubni, Rusija. U-400 ciklotron ima sposobnost zračenja filma u industrijskim razmerama (stotine metara folije na sat).

### 4.3. Hemijsko ecovanje polimera sa latentnim jonskim tragovima

U polimeru sa latentnim jonskim tragovima je u sledećem koraku sinteze moguće je izbušiti kanale različitih oblika. Kroz proces hemijskog ecovanja moguće je, duž putanje jona u polimeru sa latentnim jonskim tragovima, nagrizeni polimerni materijal i napraviti kanale različitih oblika [70] [71]. Geometriju nagrizenih kanala diktira istovremeno dejstvo dva procesa nagrivanja: hemijski napad duž putanje jona pri brzini nagrivanja  $V_t$  (*track etching rate*) i opšti hemijski napad na polimernu strukturu materijala pri brzini nagrivanja  $V_b$  (*bulk etching rate*), ovo je predstavljeno na slici 11. Obe brzine nagrivanja su reda  $\mu\text{m/h}$  [72]. Brzina ecovanja duž jonskog traga mora biti veća od brzine ecovanja samog polimera da bi formiranje kanala moglo biti moguće.

Na slici 11 predstavljen je šematski prikaz nastajanja kanala tokom hemijskog ecovanja gde vidimo da početkom ecovanja kupasti kanali počinju da se formiraju.



Slika 11. Šematski prikaz nastajanje kanala tokom procesa hemijskog ecovanja polimera sa latentnim jonskim tragovima.

Isti proces se desava i sa suprotne strane uzorka. Sa povećavanjem vremena ecovanja visina kupastih kanala se povećava i nakon određenog vremena kanali se spajaju i dobijamo cilindrični kanal duž celog preseka uzorka. Sa daljim povećavanjem vremena ecovanja, prečnik kanala se povećava dok se u isto vreme debljina uzorka smanjuje. Precizna kontrola kritičnih parametara procesa hemijskog ecovanja je ključna za postizanje željenog oblika ecovanih kanala. Proces formiranja kanala u polimerima je složeno, jer uključuje ne samo primarni proces nagrivanja već i sekundarni procesi poput stvaranja slobodnih radikala i druge hemijske procese. Medjutim ključni parametri za postizanje željenog oblika pora su: tip, koncentracija i pH rastvora u kome se vrši ecovanje, zatim temperatura na kojoj se ecuje kao i samo vreme ecovanja. Pored navedenih faktora, brzina nagrivanja kanala zavisi od gustine oštećenja duž jonskih tragova, a time i od veličine i energije jona kojima su formirani latentni tragovi u polimeru. Detaljne studije uticaja parametara nagrivanja su izvedene i opisane u literaturi [95,101–104].

Geometrija pora zavisi prvenstveno od odnosa  $V_b$  i  $V_t$ , i polovina ugla otvaranja nagrizenih kanala (označen sa  $d$ ) određen je prema sledećoj jednačini [78]:

$$d = \arcsin \frac{V_b}{V_t}. \quad (4)$$

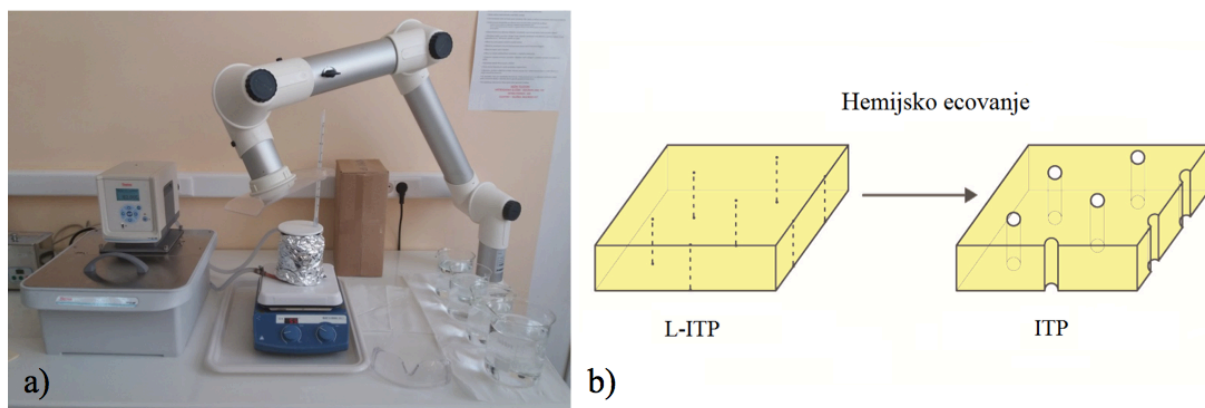
Proces hemijskog ecovanja Kaptona obično se odvija u NaOCl (natrijum-hipohlorit) na povišenoj temperaturi. Natrijum-hipohlorit je hemikalija koja se jako dugo koristi u domaćinstvu za dezinfekciju ili kao sredstvo za izbeljivanje (varikina). Rastvor NaOCl ima sadržaj aktivnog hlora

(prema specifikacijama dobavljača) od 13%, i početnu pH vrednost oko 12. Promenu pH vrednosti rastvora za ecovanje moguće je varirati dodavanjem borne kiseline ( $H_3BO_3$ ). Utvrđeno je da pH vrednost rastvora NaOCl igra presudnu ulogu na brzine ecovanja  $V_t$  i  $V_b$ , a time i na dobijenu geometriju pora. Za visoke vrednosti ( $pH > 11$ ) kanali su levkastog oblika, dok su za niže pH vrednosti ( $pH < 11$ ) kanali mogu biti paralelni cilindri, pri fiksnoj temperaturi i vremenu ecovanja. Ovaj efekat se može objasniti činjenicom da se  $V_b$ , eksponencijalno povećava sa povećanjem pH, dok  $V_t$  pokazuje samo slabu linearnu zavisnost od vrednosti pH.

Hemijsko ecovanje moguće je vršiti u dva koraka i na taj način je moguće stvoriti dodatne geometrije kanala. Ako se u prvom koraku polimer nagriza pri visokom pH, stvaraju se kanali u obliku levka sa obe strane folije. Ta dva levka moguće je povezati cilindričnim kanalom u naknadnom procesu nagrivanja pri niskim pH [79].

Ovakav polimer sa ecovanim kanalima nazvan je, polimer sa jonskim tragovima (Ion-Track Polymer - ITP). Postoje i druge tehnike preciznog nagrivanja polimernih materijala, kao što su razne litografske metode i metode suvog ecovanja ali one ne mogu postići tako veliki odnos dubina/širina unetog zapisa. Zato je tehnologija jonskih tragova pogodna za primene gde je potrebna precizna kontrola na nanometarskom nivou. Membrane od polimera sa jonskim tragovima su komercijalno dostupne i koriste se u raznim aplikacijama: kao membrane za filtriranje u sistemima za prečišćavanje vode, u medicini za uzgajanje ćelija, kod biosenzora, dok se u skorije vreme istaknutu ulogu imaju kao matrice za fabrikaciju nanocevi i nano žica.

Na slici 12 prikazana je eksperimentalna postavka za dobijanje ITP-a kao i shematski prikaz hemijskog ecovanja polimera sa jonskim tragovima.



Slika 12. Hemijsko ecovanje polaznog polimera: a) Laboratorijska postavka b) Šematski prikaz procesa dobijanja polimera sa jonskim tragovima (ITP).

U okviru ove disertacije, pripremljen je niz uzoraka gde je oblik kanala formiranih duž latentnih jonskih tragova zavisi od promenljivog vremena ecovanja, dok su svi ostali parametri bili konstantni. Ozračeni polimeri su ecovani 15, 40, 70 i 120 minuta rastvorom natrijum-hipohlorita sa 12% aktivnog hlora i pH vrednošću 12. Neophodno je pH vrednost kontrolisati pre i posle nagrivanja. Pošto se NaOCl razlaže pod uticajem svetlosti, svi eksperimenti su izvedeni u čaši obmotanoj aluminijumskom folijom i sa poklopcem. Temperatura tokom ecovanja održavana je na  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  uz konstantno mešanje. Nakon nagrivanja, uzorci su isprani dejonizovanom vodom, osušeni na vazduhu i proizveden je ITP.

## 4.4. Karbonizacija i aktivacija polaznog polimera

Termostabilni polimeri kao što je Kapton, mogu se, nakon ozračivanja i hemijskog ecovanja, karbonizovati i tako dobijamo tanak film od staklastog ugljenika sa očuvanim oblikom i raspodelom kanala [57], [63], [80]. Pod karbonizacijom se podrazumeva proces kontrolisanog zagrevanja polaznog polimera u inertnoj atmosferi do temperature od 800 do 1000 °C. Tokom karbonizacije, kroz niz kompleksnih hemijskih procesa, polimerna struktura prelazi u defektnu grafitnu strukturu (ugljenični materijal). U prvoj fazi karbonizacije, do 600 °C, dolazi do razgradnje polimerne strukture koje je praćeno izdvajanjem gasovitih organskih produkata, vode, metana, ugljen monoksida i ugljen dioksida [74]. Iznad 600 °C dolazi do kondenzacije polimernih lanaca koji prelaze u defektne grafitne trake. Ovaj proces praćen je značajnim izdvajanjem vodonika. Tako da na kraju procesa karbonizacije dobijamo materijal poznat pod nazivom staklasti ugljenik. Kao posledica ovih hemijskih procesa tokom karbonizacije materijal gubi oko 40% polazne mase i dolazi do linearnog skupljanja od oko 19% [81][82].

Karbonizacijom polimera sa jonskim tragovima, dobijen je materijal koji je nazvan ugljenik sa jonskim tragovima (*Ion-Track Carbon* - ITC). Ugljenik sa jonskim tragovima kao i svi staklasti ugljenici nema razvijenu površinu koja je, kao što je u prethodnom tekstu naglašeno, ključna za elektrode superkondenzatora. Za razliku od grafita koji ima uređenu strukturu (veliku gustinu 2,2 g/cm<sup>3</sup>), staklasti ugljenik ima neuređenu strukturu i veliku zatvorenu poroznost (gustina 1,5 g/cm<sup>3</sup>). Zbog toga je neophodno otvoriti pore i dobiti veliku specifičnu površinu elektrode. Proces otvaranja pora naziva se aktivacija ugljeničnog materijala.

Proces aktivacije predstavlja selektivnu oksidaciju materijala blagim oksidacionim sredstvima kao što su vodena para ili ugljen-dioksid [83]. Proces aktivacije ugljeničnih materijala u atmosferi CO<sub>2</sub> dat je jednačinom:



Selektivna oksidacija (sagorevanje) je posledica brže oksidacije neuređenih delova strukture staklastog ugljenika od uređenijih delova materijala. U početku procesa aktivacije u površinskom delu se otvaraju ultra mikropore (ispod 1 nm u prečniku) dok se sa produženom aktivacijom one proširuju u mikropore (1 do 2 nm), mezopore (2-50 nm) i sve do makropora (iznad 50 nm). Širenjem pora oksidant prodire dublje u strukturu materijala stvarajući nove mikro i mezopore na taj način se povećava specifična površina. Uslov ravnomerne i dubinske aktivacije materijala je da je brzina oksidacije sporija od brzine prodiranja oksidanta u materijal. U suprotnom, kada bi difuzija oksidanta bila sporija od brzine oksidacije, oksidacija bi se odvijala uglavnom na površini i ne bi se otvarala poroznost u dubini materijala. Proces aktivacije se kontroliše izborom oksidanta, temperaturom i dužinom vremena aktivacije [84].

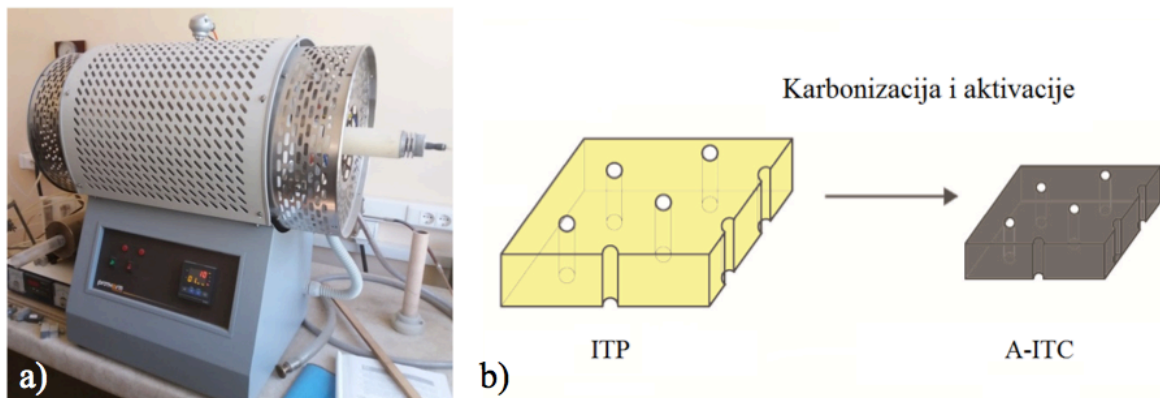
Pošto aktivacija Kaptona u atmosferi CO<sub>2</sub> počinje tek iznad 900 °C ovo omogućava da se procesi karbonizacije i aktivacije objedine u zajednički postupak. Svi uzorci ispitivani u okviru ove disertacije sintetisani su u jednostepenom procesu aktivacije i karbonizacije. Polimerni uzorci su stavljeni u peć za karbonizaciju Protherm u CO<sub>2</sub> atmosferi i peć je programirana da se greje sa porastom temperature od 10 °C/min do temperature od 910 °C (proces karbonizacije) nakon čega se temperatura drži konstantnom u dužini od 40 min (proces aktivacije). Nakon završetka procesa aktivacije i karbonizacije peć je ostavljena da se ohladi do sobne temperature. Zbog velike aktivne površine uzoraka, oni kupe vlagu iz vazduha što utiče na povećanje mase uzorka. Da bi se minimizovao uticaj vlage na masu uzoraka, odmah nakon vađena iz peći, uzorci su prebačeni u eksikator nakon čega im je merena masa na analitičkoj vagi Sartorius.

Kako bi se gubitak mase tokom karbonizacije odvojio od gubitka mase kao posledice sagorevanja tokom procesa aktivacije, uzorci hemijski nagriženi tokom različitih vremenskih perioda, karbonizovani su u inertoj atmosferi N<sub>2</sub> do 910 °C sa istom brzinom grejanja. Sagorevanje tokom aktiviranja u CO<sub>2</sub> izračunato je pomoću formule:

$$\text{Burn-off} = 100 \cdot \frac{(M_{N_2} - M_{CO_2})}{M_{N_2}}, \quad (6)$$

gde je M<sub>N<sub>2</sub></sub> masa filma karbonizovanog u atmosferi N<sub>2</sub> a masa M<sub>CO<sub>2</sub></sub> uzorka karbonizovanog i aktiviranog u atmosferi CO<sub>2</sub> [85]-[80].

Na slici 13 prikazana je laboratorijska postavka za proces aktivacije i karbonizacije kao i šematski prikaz prevođenja polimernog u ugljenični materijal.



Slika 13. Karbonizacija i aktivacija polimera sa jonskim tragovima: a) laboratorijska postavka i b) šematski prikaz poslednjeg koraka sinteze aktiviranog ugljenika sa jonskim tragovima.

Novi ugljenični materijal za elektrode fleksibilnih superkondenzatora, nastao u okviru ove teze, dobijen je nakon procesa aktivacije ugljenika sa jonskim tragovima. Ovaj fleksibilni materijal nazvan je aktivirani ugljenik sa jonskim tragovima (*Activated Ion-Track Carbon A-ITC*).

#### 4.4.1. Formiranje pora pri aktivaciji ugljenika sa jonskim tragovima

Kao što je iz literature poznato struktura polaznog Kaptona nije homogena po preseku. Postoji gušći tanak površinski deo i manje gust unutrašnji deo materijala [1]. Nakon karbonizacije ova nehomogenost se prenosi i na karbonski tanak film. Strukturna nehomogenost karbonizovanog Kaptona je posledica strukture polaznog polimera[86][87]. Kao posledica ovoga, proces formiranja pora odvija se u dva stupnja. Na početku procesa aktivacije nastaju mikropore u gustom površinskom delu uzorka. Sa daljom aktivacijom dolazi do sagorevanja (*burn-off*) gustog površinskog dela i mezopore počinju da se formiraju u manje gustom centralnom delu uzorka.

Pokazano je da su subnanometarske pore značajnije za dobijanje velike specifične kapacitivnosti od specifične površine, pošto u subnanometarskim porama dolazi do odbacivanja solventa koji se nalaze oko jona [88][89]. Desolvatisani joni mogu prići bliže zidovima pora, smanjuju debljinu dvostrukog električnog sloja i dovode do porasta kapacitivnosti. Kod karbonizovanog Kaptona (bez primene tehnologije jonskih tragova) najveća volumetrijska i površinska kapacitivnost mogu se ostvariti pri blagoj aktivaciji kada se dobija mikroporozan materijal sa pretežno subnanometarskim porama. Desolvatisani joni mogu prići bliže zidovima pora

i dovode do porasta kapacitivnosti. Pod ovakvim uslovima aktivacije samo tanak površinski sloj materijala je aktiviran i u direktnom kontaktu sa elektrolitom dok veliki centralni deo materijala ostaje neaktiviran.

Pokazano je da pri uslovima karbonizacije i blage aktivacije (910 °C i 40 min u CO<sub>2</sub>) dolazi do otvaranja isključivo ultra mikropora na površini materijala nastalog karbonizacijom Kaptona. Svi uzorci su karbonizovani do 910 °C u atmosferi CO<sub>2</sub> sa brzinom zagrevanja 10 °C/min i aktivirani tokom 40 min u istom procesu.

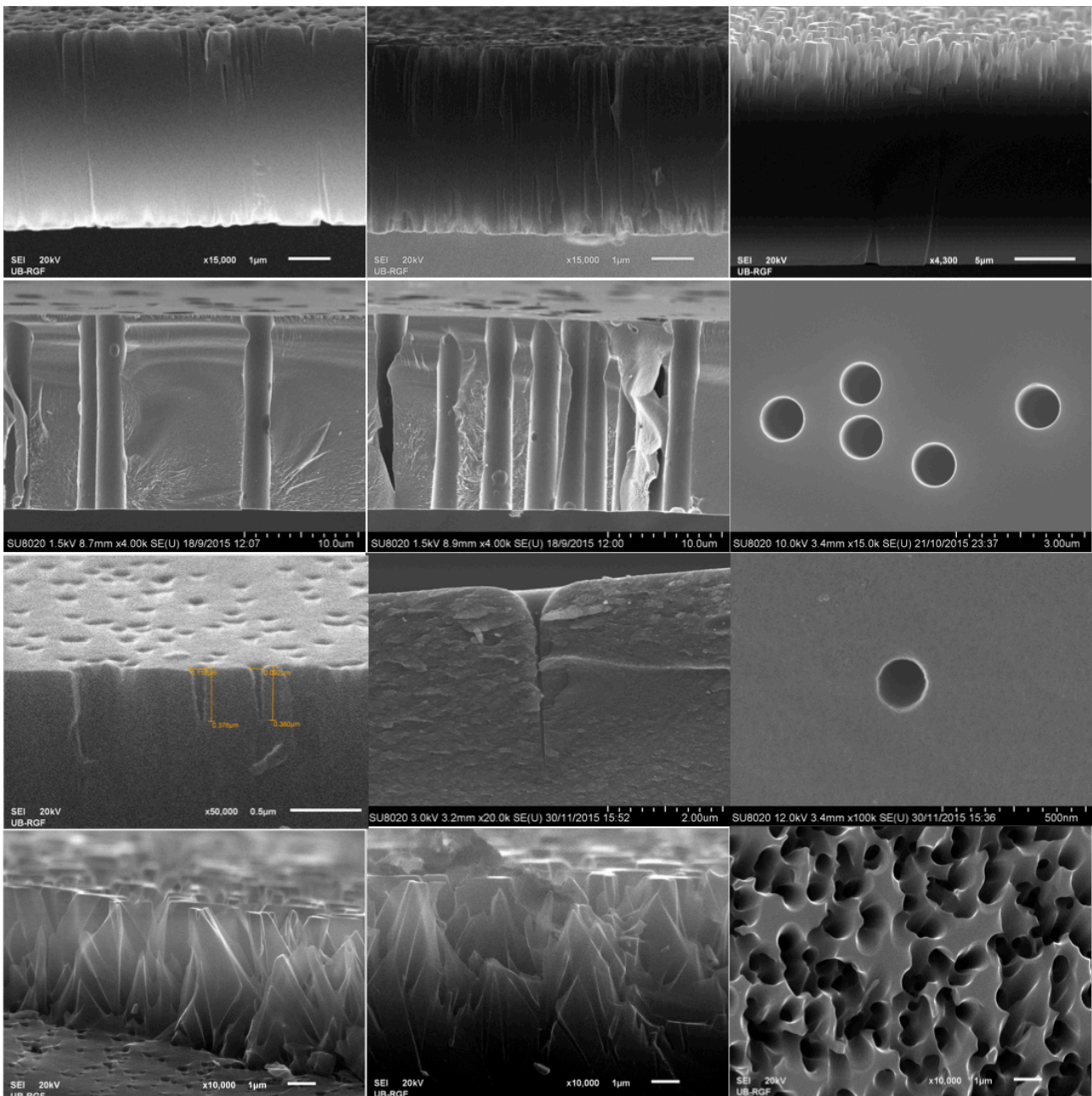
Pokazano je da proces aktivacije ne može proizvoditi relevantan deo mezopora u materijalu. Dobro je poznato da je kombinacija mikro i mezo pora poželjna za postizanje dobrih elektrohemijskih performansi [90]. Obe vrste pora igraju važnu ulogu u procesu skladištenja naelektrisanja: mikropore povećavaju specifičnu površinu i zaslužne su za skladištenje naelektrisanja dok mezopore služe kao rezervoari za jone tokom njihovog transporta od glavnog dela elektrolita do granice faza elektrode i elektrolita. Ovo je glavni razlog zbog čega je tehnologija jonskih tragova korišćena u ovom istraživanju da bi povećali udeo aktivnog dela karbonskog tankog filma u direktnom kontaktu sa elektrolitom i smanjili udeo neaktiviranog centralnog dela materijala. Tehnologija jonskih tragova je korišćena da bi se uveli kanali (makropore) kroz elektrodu u obliku tankog filma da bi omogućili efikasniji transport elektrolita ka mikroporama, otvarajući neaktivni i nedostupni centralni deo materijala i tako poboljšati elektrohemijske performanse elektrode.



## 4.5. Moguće morfologije aktiviranog ugljenika sa jonskim tragovima

Nakon karbonizacije i aktivacije polimera sa jonskim tragovima dolazi do linearnog skupljanja materijala ali rezultujući ugljenični tanak film zadržava oblik i strukturu kanala nastalih hemijskim ecovanjem. Takodje rezultujući materijal je felkibilan i zato je pogodan za elektrode superkondenzatora. Korišćenjem tehnologije jonskih tragova moguće je dobiti širok spektar A-ITC uzoraka različitih debljina uzoraka sa kanalima različitih oblika i veličina dok je modifikacijom parametara aktivacije moguće kontrolisati poroznost i specifičnu površinu uzoraka.

Na slici 14 prikazani su SEM mikrografi nekih od mogućih konfiguracija kanala u aktiviranom ugljeniku sa jonskim tragovima.



Slika 14. SEM (skenirajući elektronski mikroskop) mikrografi nekih od različitih struktura koje je moguće dobiti menjanjem parametara ozračivanja i hemijskog ecovanja.

Na slici 14 prikazani su SEM mikrografi nekih od mogućih konfiguracija kanala u aktiviranom ugljeniku sa jonskim tragovima. Variranjem gustine jonskog snopa pri ozračivanju moguće je dobiti različite gustine kupastih (Slika 14.a i 14.b) ili cilindričnih (Slika 14.d i 14.e) kanala. Variranjem energije jona moguće je dobiti uzorke sa geometrijom kao na slici 14.c, gde je Kapton folija prvo ozračena jonima velike energije a naknadno je ista folija ozračena jonima manje energije ali veće gustine jonskog snopa. Nakon ecovanja vidimo da su joni veće energije potpuno prošli kroz polimernu foliju i kanali se formiraju sa obe strane folije dok joni manje energije nisu prodrli kroz celu foliju. Tako da nakon ecovanja dobijamo kupaste kanale samo sa jedne strane karbonizovanog i aktiviranog uzorka. Ovo je ilustrativan primer koliko je zapravo različitih varijanti geometrija kanala moguće postići korišćenjem tehnologije jonskih tragova. Variranjem parametara hemijskog ecovanja kao što su pH vrednost NaOCl rastvora i vremena ecovanja možemo dobiti cilindrične ili kupaste kanale (Slika 14.a-i). Dok dodatne mogućnosti pruža i promena ugla ozračivanja. Slika 14.j-l predstavlja situaciju gde je uzorak ozračen pod različitim uglovima što daje dodatne mogućnosti i nove strukture.

Ovaj novi materijal ima potencijalne primene u raznim oblastima industrije ali će fokus ove disertacije biti ispitivanje aktiviranog ugljenika sa jonskim tragovima za elektrode fleksibilnih superkondenzatora.

## 5. Metode za karakterizaciju superkondenzatora

Nakon sinteze elektrodnog materijala za superkondenzatore izvršena je detaljna karakterizacija elektrodnog A-ITC materijala i karakterizacija električnih svojstava elektrodnog materijala. Karakterizacija superkondenzatora može se vršiti u vremenskom domenu vršenjem raznih testova kao što su galvanostatska testiranja - testovi punjenja i pražnjenja konstantnom strujom (*Constant Current Charge and Discharge - CCCD*) i ciklična voltometrija (*Cyclic Voltammetry - CV*) [75]. Na osnovu ovih merenja mogu se doneti mnogi zaključci o superkondenzatorima i terminalnom ponašanju komponente. Treba imati na umu da su vrednosti koje proizvođači navode statičke vrednosti dok u većini primena od važnosti su upravo dinamički parametri superkondenzatora. Za karakterizaciju u frekvencijskom domenu koristi se metoda poznata pod nazivom elektrohemijska impedansna spektroskopija (*Electrochemical Impedance Spectroscopy - EIS*). Kao što je ranije naglašeno kapacitivnost superkondenzatora jako zavisi od učestanosti tako da posebnu pažnju treba posvetiti EIS karakterizaciji superkondenzatora.

Karakterizacija superkondenzatora u vremenskom domenu vršiće se metodama ciklične voltametrije kao i punjenjem/pražnjenjem konstantnom strujom. Ciklična voltometrija će se koristiti za određivanje kapacitivnosti i naponskog opsega superkondenzatora. Metoda punjenja i pražnjenja konstantnom strujom koristiće se za ispitivanja stabilnosti kapacitivnosti pri velikom broju ciklusa punjenja/pražnjenja.

## 5.1. Karakterizacija elektrodnog materijala superkondenzatora

Teksturna svojstva A-ITC filmova okarakterisana su sorpcijom azota na 77 K pomoću *Sorptomatic 1990 Thermo Finigan* instrumenta. Specifična površina pripremljenih materijala određena je iz BET (*Brunauer-Emmett-Teller*) izoterme adsorpcije N<sub>2</sub>, u linearnom režimu pomoću BET jednačine. Ukupna zapremina pora V<sub>t</sub> izračunata je pri relativnom pritisku  $p / p_0 = 0,98$ . Jednačina Dubinin-Radushkevič je primenjena na izoterme adsorpcije N<sub>2</sub> koje daju zapreminu mikropore V<sub>μ</sub> i karakterističnu energiju adsorpcije E<sub>0</sub> [91]. Struktura uzoraka, formiranje kanala i promene debljine uzorka ispitivani su pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa *Hitachi Scientific SU8020*.

Da bi se ispitao površinski sastav materijala, izvršena je analiza rendgenske fotoelektronske spektroskopije (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy - XPS*) na instrumentu *K-Alpha XPS Thermo Scientific* koji je koristio veličinu tačke od 400 μm monohromatskog rendgenskog zraka Al-Kα za ozračivanje površine uzorka. Uzorci su analizirani pod uglom poletanja od 45° između površine uzorka i putanje do analizatora.

## 5.2. Elektrohemijske metode za karakterizaciju superkondenzatora

Elektrohemijska merenja izvršena su na uređaju *Gamry Interface 1000*. Sva merenja (sem karakterizacije laboratorijskog prototipa fleksibilnog superkondenzatora) su rađena u troelektrodnoj ćeliji sa radnom elektrodom od staklastog ugljenika na koju su postavljeni ispitivani uzorci. Uzorci A-ITC su isečeni na komade približno 12 x 4 mm i korišćeni su bez dodavanja veziva ili provodnih aditiva, direktno stegnuti između kolektora struje od staklastog ugljenika i porozne staklene ploče (frita) debljine 1,5 mm. Ova staklena pločica služi da pritisne ispitivani uzorak na strujni kolektor radi ostvarenja električnog kontakta ali zbog svoje porozne strukture omogućava kontakt između elektrode i elektrolita. Pre elektrohemijskih merenja, napravljene su optičke slike uzoraka i izračunata je precizna površina uzorka pomoću softvera *Motic Image Plus 2.0*. Korišćena je Ag/AgCl referentna elektroda i platinska kontra elektroda. Korišćeni elektrolit je bila 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Na slici 14. je prikazana fotografija laboratorijske postavke za elektrohemijsku karakterizaciju elektrodnog materijala superkondenzatora.



Slika 15: Eksperimentalna postavka za snimanje elektrohemijskih karakteristika superkondenzatora.

### 5.2.1. Ciklična voltometrija

Ciklična voltometrija je metoda poznata u elektrohemiji za ispitivanje elektroda. Ovaj test se koristi za ispitivanje kapacitivnog ponašanja i analize raznih procesa koji se tokom rada javljaju na elektrodama kondenzatora. Ovim testom može se videti kolika je simetrija u procesima punjenja i pražnjenja, ova metoda koristi se i za određivanje limita superkondenzatora. Ciklična voltometrija smatra se ključnom metodom za prikupljanje informacija u vezi sa skladištenjem naelektrisanja kod superkondenzatora kako bi se napravila razlika između dvostrukog električnog sloja i pseudokapacitivnih procesa na elektrodama. Kod ciklične voltetrije napon između radne i referentne elektrode, u sistemu od tri elektrode, raste i opada linearno sa vremenom između dve vrednosti napona konstantnom brzinom skeniranja (V/s). Očitava se struja za svaki zadati napon i rezultati se prikazuju kao zavisnost struje od napona. CV metoda je takodje korisna za optimizaciju

naponskog opsega za rad superkondenzatora koji je prvenstveno ograničen karakteristikama elektrolita.

Kod idealnog kondenzatora ciklični voltamogram predstavlja pravougaonik. Odstupanje od pravougaonog oblika ka iskrivljenim paralelogramima CV dijagrama jasno se vide odstupanja od čiste kapacitivnosti dvostrukog električnog sloja i uticaj pseudokapacitivnosti i faradejskih reakcija.

Iz dijagrama ciklične voltametrije možemo izračunati specifičnu kapacitivnost superkondenzatora integraljenjem apsolutne površine ispod krive. Odgovarajući matematički izraz za izračunavanje kapacitivnosti iz tipičnog cikličnog voltammograma je:

$$C = \frac{\int I(V)dV}{2 \cdot v \cdot V_0}, \quad (7)$$

gde je integral u numeratoru apsolutna površina ispod CV krive, dok je  $v$  brzina skeniranja i  $V_0$  naponski opseg u kome je superkondenzator testiran.

U okviru ove disertacije, elektrohemijsko ponašanje tankih film elektroda analizirano je cikličnom voltametrijom koristeći standardnu konfiguraciju ćelije sa tri elektrode u 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolitu unutar naponskog opsega od -0,2 do 0,8 V. Ciklični voltamogrami snimani su pri različitim brzinama skeniranja od 2 mV/s do 200 mV/s.

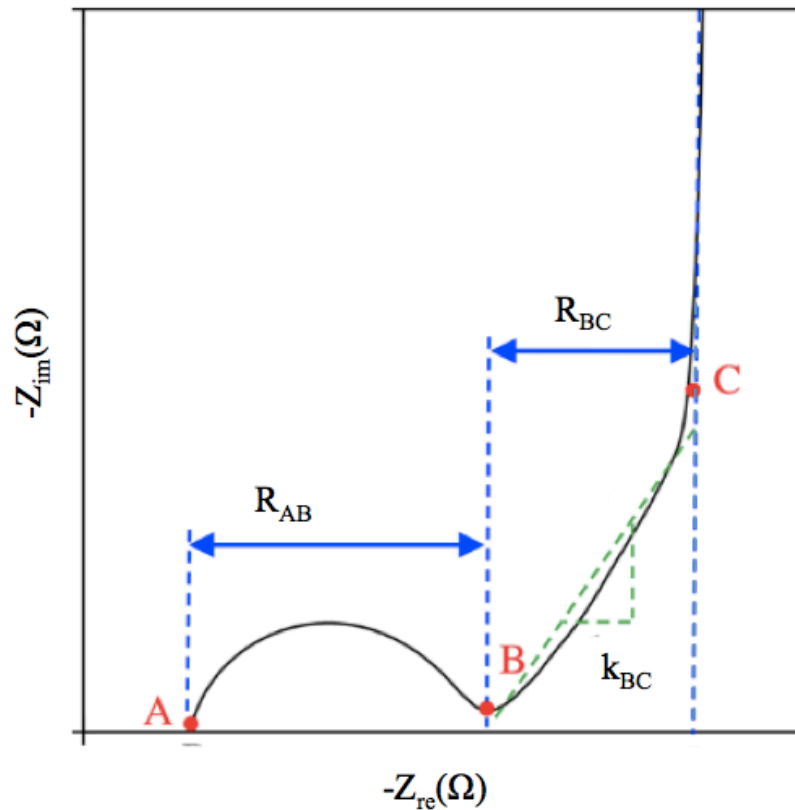
## 5.2.2. Elektrohemijska impedansna spektroskopija

Elektrohemijska impedansna spektroskopija (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*-EIS) je efektna metoda za merenje i karakterizaciju superkondenzatora. Pri EIS testiranju na kondenzator se dovodi sinusoidalni napon male amplitude i poznate učestanosti. Meri se rezultujuća struja koja sadrži informaciju o elektrohemijskom odzivu superkondenzatora na datoj učestanosti. Ovaj proces se ponavlja za različite učestanosti obično u opsegu od 100 kHz do 10 mHz, za kondenzator napunjen do određenog napona. Analiza EIS merenja pomažu u adresiranju niza procesa koji se dešavaju unutar superkondenzatora. Korišćenjem EIS tehnike mogu se ispitati fazni ugao i kompleksna impedansa u širokom opsegu učestanosti. Dve glavne grafičke ilustracije rezultata EIS analize su Bodeovi i Nikvistovi (*Nyquist*) dijagrami, mogu se dobiti ovom tehnikom. Bodeovi dijagrami uspostavljaju vezu između faznog ugla i učestanosti, dok Nikvistovi otkrivaju realne i imaginarne vrednosti impedanse elektrodnog materijala. Bodeovi dijagrami su prilično efikasni u izračunavanju pojačanja i faznog odziva sistema koji se ispituje.

Nikvistov dijagram predstavlja negativan deo imaginarnog dela kompleksne impedanse u zavisnosti od realnog dela kompleksne impedanse za pojedinačne elektrode ili cele uređaje superkondenzatora. Analizom Nikvistovih dijagrama može se steći uvid u formiranje dvostrukog električnog sloja, transport naelektrisanja u elektrodi kao i u difuziju jona u elektrolitu i unutar pora. Pravilnom interpretacijom ovih dijagrama možemo lako videti otpor elektroda, otpornost elektrolita, otpor prouzrokovan difuzijom elektrolita u poroznu strukturu elektrode i ravnotežnu diferencijalnu kapacitivnost. Elektrohemijska impedansna spektroskopija koristi se za karakterizaciju svih elektrohemijskih uređaja za skladištenje energije. Pored superkondenzatora koristi se i za testiranje baterija i gorivnih ćelija. Ova metoda koristi se u svim oblastima elektrohemije naročito za ispitivanja korozije.

Slika 16 prikazuje tipični Nikvistov dijagram elektrode superkondenzatora. Impedansa superkondenzatora predstavljena Nikvistovim dijagramom obično ima tri jasno definisana segmenta: polukrug na visokim učestanostima između tačaka A i B, pri niskim učestanostima

impedansa se približava impedansi idealnog kondenzatora sa gotovo vertikalnom linijom nakon tačke C, dok deo između tačaka B i C obično ima nagib od  $45^\circ$ . U literaturi su od raznih autora izložene često kontradiktorne fizičke interpretacije eksperimentalno dobijenih impedansnih spektara superkondenzatora. Može postojati i dodatni deo Nikvistovog dijagrama na visokim učestanostima koji se naziva induktivni rep (nekoliko  $\mu\text{H}$ ) zbog induktivnog efekta između elektroda koji je rezultat neravnomernog razdvajanja ili magnetizacije na ivičnim atomima ili od kontakata ispitivanog uređaja.



Slika 16: Tipičan impedansni spektar superkondenzatora.

Otpor  $R_A$  u tački A (Slika 16) nekada poznat i kao unutrašnji otpor ili ekvivalentni redni otpor (Equivalent Series Resistance - ESR) definisan je kao zbir otpora elektrode, otpora kontakta između elektrode i strujnog kolektora i otpora elektrolita. Prečnik polukruga  $R_{AB} = R_B - R_A$  (Slika 16) pripisan je zbiru otpora elektrolita u porama elektrode i takozvanog otpora prenosa naelektrisanja (*Charge-Transfer Resistance*). Takozvani otpor prenosa naelektrisanja na granici faza elektroda/elektrolit povezan je sa redoks reakcijama.

Linearni ne vertikalni segment BC (Slika 16) na srednjim učestanostima obično se dodeljuje ograničenju transporta jona u elektrolitu unutar porozne strukture elektrode, ograničenju transporta jona u glavnom delu elektrolita i neuniformnim putanjama za prenos jona od glavnog dela elektrolita do površine elektrode uzrokovanih hrapavošću elektrode i različitim veličinama pora. Otpor  $R_{BC}$  nazvan je distribuirani ekvivalentni otpor (*Distributed Equivalent Resistance*). Koncentracija elektrolita ima značajan uticaj na nagib  $k_{BC}$  koji odgovara srednjim frekvencijama impedansnog spektra. Nagib ne-vertikalne linije BC (Slika 16) može se koristiti da bi se naznačilo da li je proces punjenja kontrolisan formiranjem dvostrukog električnog sloja (veliki nagib) ili ograničen difuzijom jona u elektrolitu (mali nagib).

Konačno, vertikalna linija na niskim učestanostima izvan tačke C (Slika 15) pripisana je dominantnom kapacitivnom ponašanju dvostrukog električnog sloja formiranog na granici faza elektroda/elektrolit. Presek između vertikalne linije i Zre ose, koji odgovara  $R_C$ , nazvan je ekvivalentnim serijskom otporom (*equivalent series resistance* - ESR) ili ukupnim otporom elektrode ili uređaja. Treba napomenuti da bi za idealni kondenzator, spektri impedanse pokazali samo pravu liniju koja se poklapa sa pozitivnom imaginarnom osom impedanse što ukazuje na čisto kapacitivno ponašanje.

Kako kapacitivna reaktansa čini glavni deo imaginarnog dela vrednosti impedanse, kapacitivnost na određenoj učestanosti može se direktno izračunati iz donje jednačine:

$$C_f = \frac{1}{2\pi f \cdot \text{Im}(Z)}. \quad (8)$$

Prethodno predstavljena analiza Nikvistovih dijagrama superkondenzatora takođe važi i za superkondenzatore sa asimetričnim elektrodama. Tada otpori  $R_A$ ,  $R_{AB}$  i  $R_{BC}$  odgovaraju zbiru otpora pozitivne i negativne elektrode, otporu elektrolita i zbirnom otporu dva različita difuzna sloja u blizini pozitivne i negativne elektrode. Višestruka i kontradiktorna tumačenja delova Nikvistovih krivi i otpora  $R_A$ ,  $R_B$ ,  $R_C$ ,  $R_{AB}$  i  $R_{BC}$  zbunjuju i potrebno je obratiti posebnu pažnju pri tumačenju rezultata [92][93][94].

U okviru ove disertacije merenja elektrohemijske impedanse spektroskopije izvedena su u frekvencijskom opsegu od 100 kHz do 0,01 Hz pri potencijalu od 0V. Primenjena amplituda signala je bila 10 mV, u troelektrodnoj ćeliji u 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolitu.

Za ovu vrstu testiranja potrebni su profesionalni elektrohemijski uređaji koji mogu da pokriju širok spektar učestanosti od  $\mu$ Hz do MHz. Ovi uređaji obično imaju izlaze reda nekoliko stotina mA i koriste se za laboratorijska testiranja, tako da je za testiranje komercijalnih superkondenzatora potrebno povezati na njih strujne bustere. Kod EIS merenja jako je bitno minimizovati impedansu u mernom sistemu. Konekcije i kablovi mogu uneti impedanse koje nisu od ispitivane ćelije i koje mogu uneti greške u merenja.

### 5.2.3. Galvanostatsko punjenje i pražnjenje

Možda i najviše korišćena tehnika za karakterizaciju superkondenzatora je tehnika galvanostatskog punjenja i pražnjenja. Ponavljanjem ciklusa punjenja i pražnjenja konstantnom strujom beleži se variranje potencijala u zavisnosti od vremena. Slično CV tehnici, oblik izlazne krive i ovde pruža značajne informacije o procesu skladištenja naelektrisanja, doprinosu dvostrukog električnog sloja, faradičnom skladištenju naelektrisanja i ekvivalentnom serijskom otporu superkondenzatorskog uređaja. Kako se tokom procesa punjenja/pražnjenja superkondenzatora održava konstantna struja, za razliku od potencijalne varijacije koraka u slučaju ciklične voltometrije, ova tehnika je tačnija u proceni kapacitivnih svojstava.

Kapacitivnost iz testiranja galvanostatskog punjenja i pražnjenja moguće je izračunati iz krive pražnjenja na osnovu jednačine:

$$C = \frac{I}{\Delta V / \Delta t} = \frac{I \cdot \Delta t}{\Delta V}, \quad (9)$$

gde  $I$  predstavlja struju punjenja i pražnjenja,  $\Delta t$  je vreme za koje na padne za  $\Delta V$ .



Ova tehnika najviše se koristi za ispitivanje stabilnosti kapacitivnosti materijala tako što se kondenzator puni i prazni konstantnom strujom u više hiljada ciklusa praćenjem koliko kapacitivnost opada. Stabilnost pri cikliranju elektrodnog materijala, sprovedena u okviru ove disertacije, vršena je pri konstantnom gustinom struje punjenja/praznjenja od 5 A/g tokom 10 000 ciklusa.

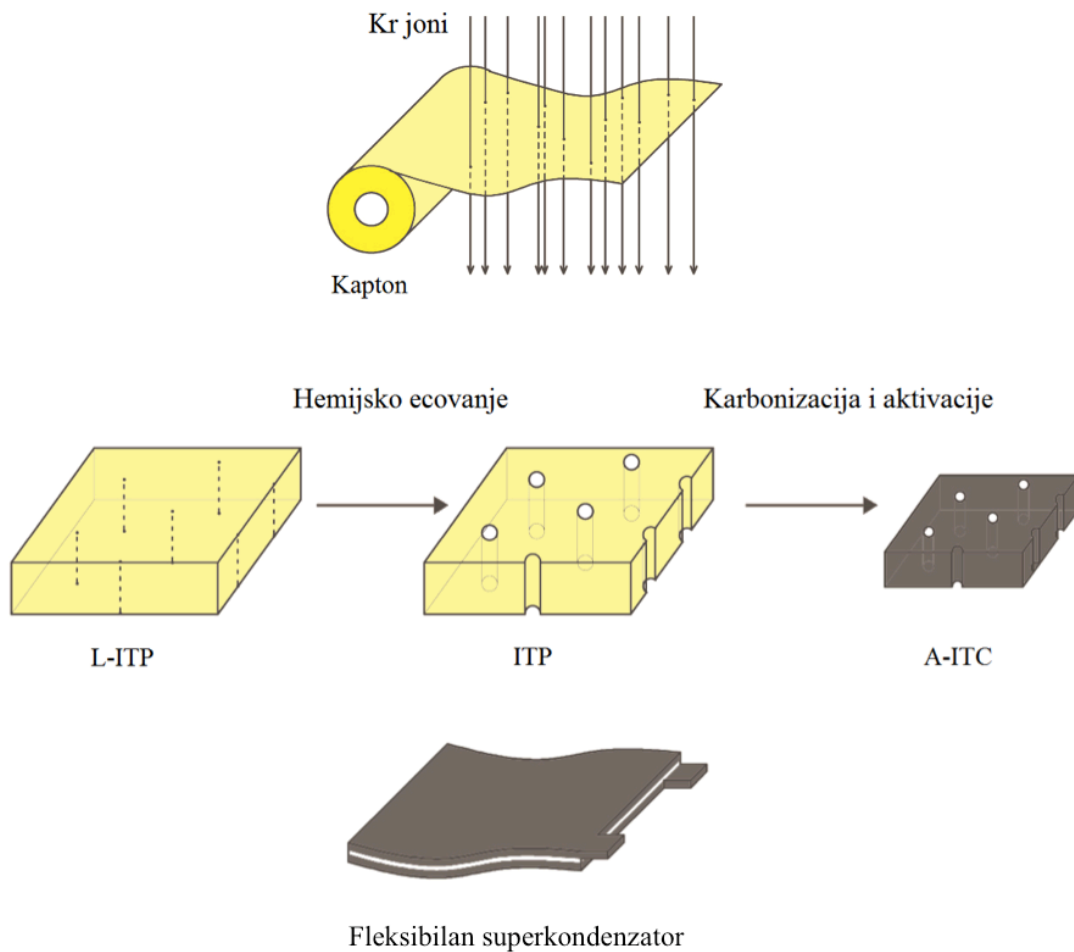
## 6. Eksperimentalni rezultati i diskusija

U okviru ovog poglavlja dati su eksperimentalni rezultati sinteze i detaljne karakterizacije novog materijala, pod nazivom aktivirani ugljenik sa jonskim tragovima (*Activated Ion-Track Carbon A-ITC*), nastalog kao rezultat ove disertacije. Optimizacija procesa sinteze elektroda fleksibilnih superkondenzatora izvršena je sa ciljem postizanja maksimalne zapreminske ( $F/m^3$ ) i površinske ( $F/m^2$ ) kapacitivnosti. Sintetisan je niz različitih elektrodnih materijala, menjanjem vremena ecovanja, i testirani su kao elektrodni materijal za fleksibilne superkondenzatore. Različiti A-ITC elktrodni materijali u daljem tekstu će biti obeleženi kao A-ITC-T, gde T predstavlja vreme ecovanja.

Predstavljeni su rezultati sinteze materijala, morfološke i teksturalne karakterizacije sa ispitivanjem površinske hemije elektroda i savitljivosti elektrode. Najveća pažnja posvećena je elektrohemijskoj karakterizaciji sa naglaskom na povezivanju parametara elektrode poput uticaja specifične površine elektrode, raspodele pora, unutrašnje otpornosti i temperature na kapacitivnost i frekvencijski i vremenski odziv superkondenzatora. Kroz modelovanje, na osnovu merenja elektrohemijske impedansne spektroskopije, predstavljeni su odnosi izmedju raznih električnih komponenti i procesa unutar dvostrukog električnog sloja kao što su kapacitivnost dvostrukog sloja u kombinaciji sa difuzijom jona i specifičnom adsorpcijom, prisustvom otpora na dvostrukom sloju i procesima u glavnom delu elektrolita. Izvršena je i analiza uticaja temperature na karakteristike superkondenzatora karakterizacijom u temperaturnom opsegu od  $-5$  do  $60$  °C. U okviru ovog poglavlja predstavljen je i laboratorijski prototip fleksibilnog kondenzatora sa elektrodama od aktiviranog ugljenika sa jonskim tragovima.

## 6.1. Sinteza elektrodnog materijala

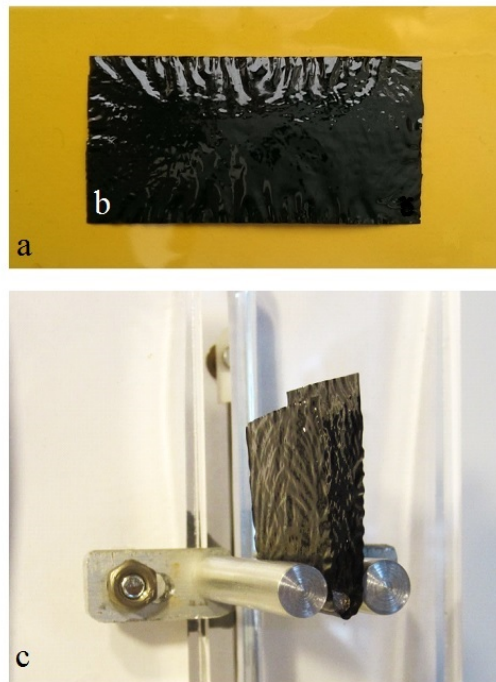
Na slici 17 predstavljen je šematski prikaz procesa sinteze A-ITC elektroda. U prvom koraku sinteze, latentni tragovi su utisnuti u polazni polimer i dobijen je L-ITP bombardovanjem brzim i teškim jonima. U sledećem koraku cilindrični kanali se formiraju selektivnim hemijskim ecovanjem duž ovih tragova, kada nastaje ITP. Serija uzoraka sintetisana je variranjem vremena ecovanja. Naknadnom karbonizacijom i aktivacijom, dobijaju se fleksibilne elektrode od aktiviranog ugljenika velike specifične površine. Ovaj novi materijal nazvan je aktivirani ugljenik sa jonskim tragovima (*Activated Ion-Track Carbon A-ITC*).



Slika 17. Šematski prikaz proces sinteze aktiviranih ugljeničnih elektroda sa jonskim tragovima (A-ITC) za fleksibilne superkondenzatore.

## 6.2. Morfologija sintetisanog materijala

Slika 18.a predstavlja fotografiju polazne Kapton folije kao i A-ITC elektrodnog materijala nakon karbonizacije i aktivacije. Sa slike se jasno vidi da proces aktivacije i karbonizacije dovodi do gubitka mase i linearnog skupljanja polaznog uzorka. Nakon sinteze dobijamo samonoseći homogeni karbonski tanak film bez pukotina. Na slici 18.c vidimo demonstriranu fleksibilnost sintetisanog materijala metodom savijanjem u tri tačke. Minimalni radius savijanja pre pucanja elektrode iznosi 1.5 mm što ovaj materijal kandiduje za elektrode fleksibilnih superkondenzatora i za primene u kolima fleksibilne elektronike.

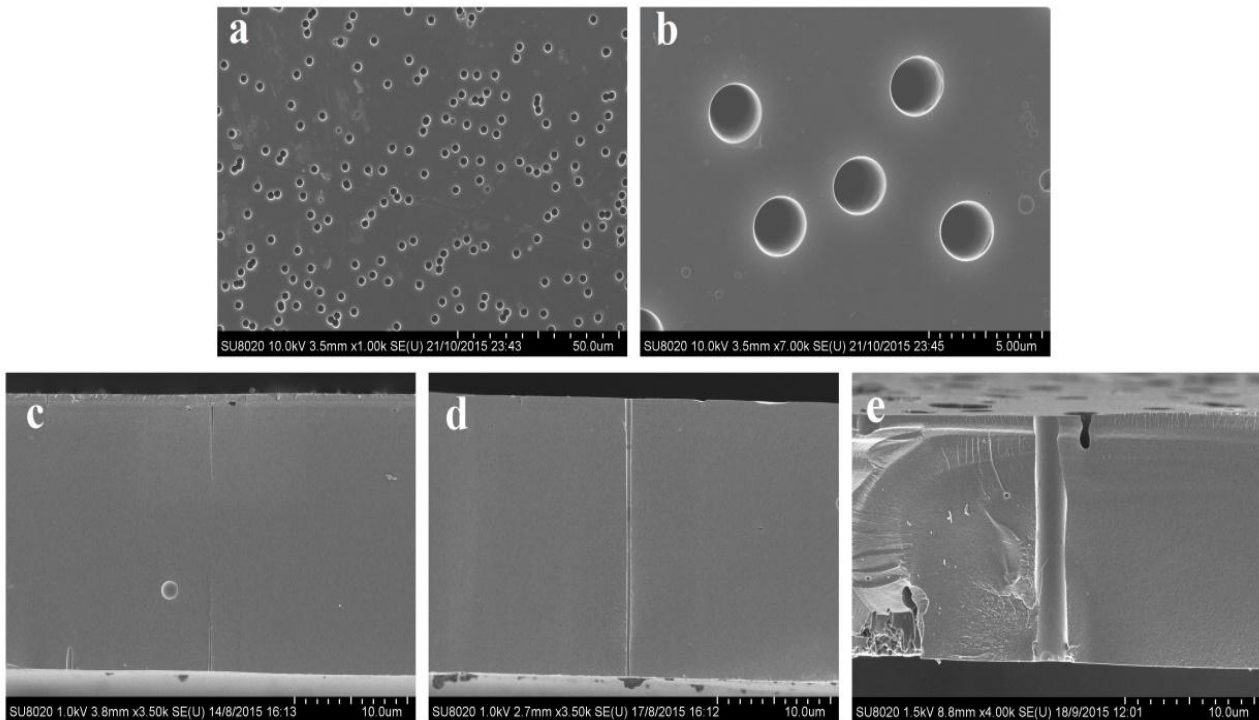


Slika 18: Fotografije a) polazne Kapton folije, b) sintetisanog A-ITC materijala i c) demonstracija savitljivosti sintetisanog elektrodnog materijala savijanjem u 3 tačke.

Slika 19 predstavlja slike (SEM mikrofote) sa skanirajućeg elektronskog mikroskopa, površine i poprečnih preseka A-ITC uzoraka. Posle karbonizacije i aktivacije celokupna struktura polimernog ITP prekursora se zadržava i rezultujući karbonski film ima homogenu strukturu bez pukotina, sa jasno vidljivim kanalima regularnog oblika. U Tabeli 2 dati su rezultati morfoloških parametara elektroda. Vidimo da je debljina uzorka A-ITC-0 22.4  $\mu\text{m}$ . Ovaj uzorak nije hemijski ecovan tako da je smanjenje debljine, od prvobitne 25  $\mu\text{m}$  debele Kaptonske folije, posledica isključivo procesa karbonizacije i aktivacije. Hemijskim ecovanjem od 15 minuta debljina uzorka se smanjuje na 22.3  $\mu\text{m}$  i sa produživanjem vremena ecovanja spada na 18.8  $\mu\text{m}$  za A-ITC-120 uzorak.

Zbog linearnog skupljanja materijala (dL/L) (Tabela 3) nakon karbonizacije i aktivacije gustina kanala po površini se povećava. Gustina kanala određena je gustom jonskog snopa od  $10^6$  jona po  $\text{cm}^2$  kojim je ozračena polazna Kapton folija. Gustina kanala najveća je kod uzorka A-ITC-15 i A-ITC-40 i iznosi  $2.4 \cdot 10^6$  kanala po  $\text{cm}^3$ , ovo je posledica toga što ova dva uzorka imaju najveće linearno skupljanje od 36%. Najmanju gustinu kanala od  $1.9 \cdot 10^6$  kanala po  $\text{cm}^3$  ima uzorak A-ITC-120 sa najmanjim linearnim skupljanjem od 28%.

Kao što je u predhodnom tekstu pomenuto oblik kanala formiranih duž latentnih jonskih tragova zavisi od vremena ecovanja. Nakon 15 minuta hemijskog ecovanja (Slika 2c), kupasti kanali počinju da se formiraju sa obe strane uzorka, visine oko 8  $\mu\text{m}$ . Sa povećavanjem vremena ecovanja visina kupastih kanala se povećava i nakon 40 minuta ecovanja kanali se spajaju i dobijamo tanke cilindrične kanale duž celog preseka uzorka. Prečnici ecovanih kanala su 430 nm, nakon 40 minuta ecovanja. Sa daljim povećavanjem vremena ecovanja, prečnik kanala se povećava dok se u isto vreme debljina uzorka smanjuje. Najveći prečnik ima uzorak A-ITC-120 i on iznosi 1550 nm.



Slika 19. SEM Mikrografi: a), b) površine uzorka A-ITC-70 kao i poprečni preseci uzorka c) A-ITC-15 d) A-ITC-40 i e) A-ITC-120.

Tabela 2. Promene dimenzija ecovanih kanala i debljine uzorka usled različite dužine ecovanja nakon karbonizacije i aktivacije.

Uzorak	Prečnik kanala ( $\mu\text{m}$ )	Debljina uzorka ( $\mu\text{m}$ )	Gustina kanala ( $\text{cm}^{-2}$ )
A-ITC-0	0	22.4	0
A-ITC-15	0.150	22.3	$2.4 \times 10^6$
A-ITC-40	0.430	22.0	$2.4 \times 10^6$
A-ITC-70	0.850	21.5	$2.0 \times 10^6$
A-ITC-120	1.550	18.8	$1.9 \times 10^6$

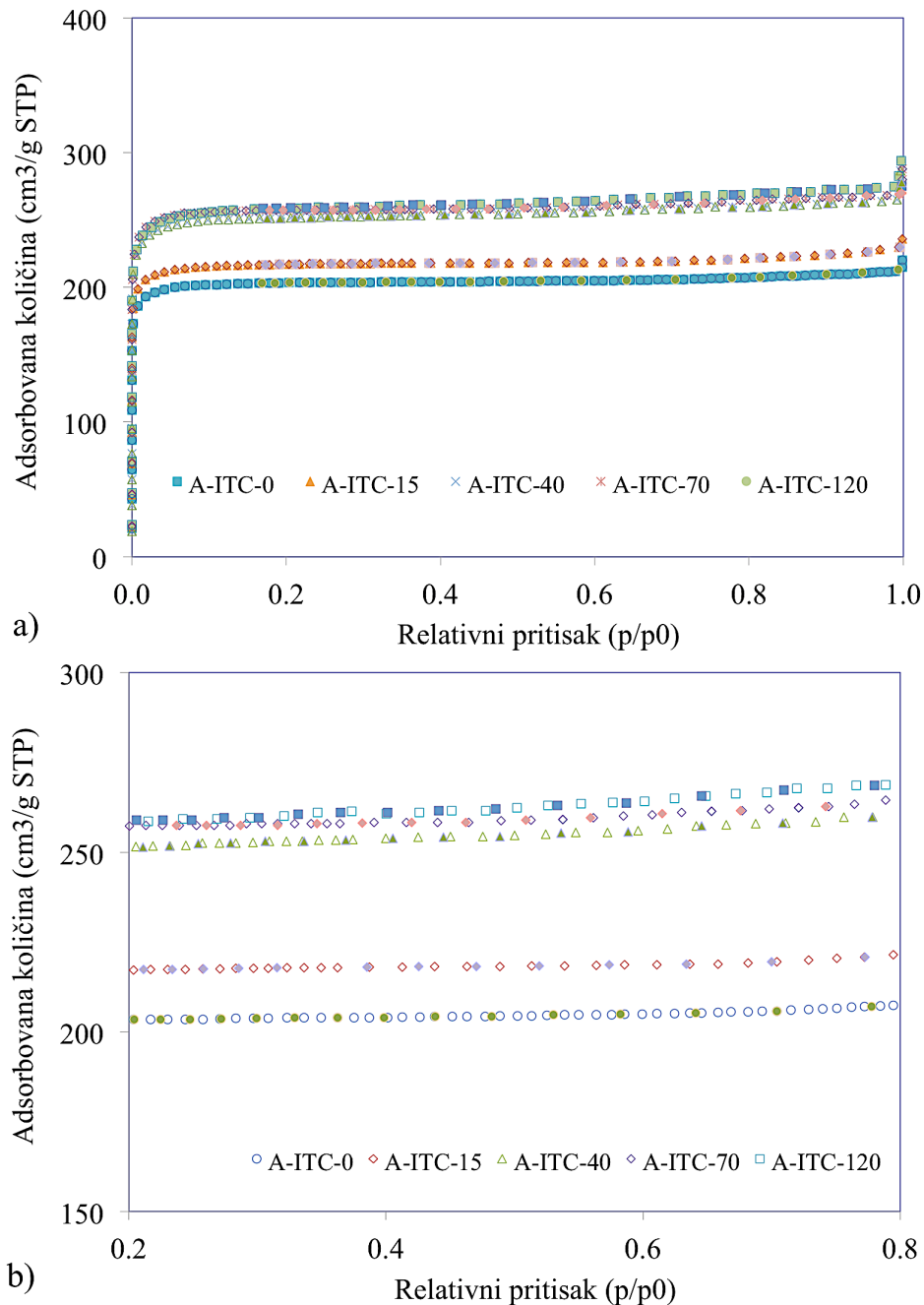
Tabela 3 predstavlja promene u dimenzijama elektrodnog materijala kao i promene mase za različita vremena ecovanja. Promene u dimenzijama i gubitak mase usled aktivacije (burn-off) imaju uticaj na gustinu materijala (Tabela 3). Gubitak mase uzorka A-ITC-0 iznosi 19.3% dok uzorak sa najvećim gubitkom mase A-ITC-120 iznosi čak 43%. Povećanje burn-offa i prečnika kanala, sa povećanjem vremena ecovanja dovodi do smanjenja gustine A-ITC uzoraka.

Tabela 3. Promene dimenzija i mase i gustine uzoraka usled različite dužine ecovanja nakon karbonizacije i aktivacije.

Uzorak	Gubitak mase (%)	Linearno skupljanje (%)	Površinska gustina (mg/cm <sup>2</sup> )	Zapreminska gustina (g/cm <sup>3</sup> )
A-ITC-0	19.3	36	3.23	1.44
A-ITC-15	26.9	36	2.92	1.31
A-ITC-40	30.7	36	2.77	1.26
A-ITC-70	32.3	30	2.58	1.20
A-ITC-120	43.0	28	2.12	1.13

### 6.3. Teksturalne karakteristike elektrodnog materijala

Slika 20 predstavlja adsorpcione i desorpcione izoterme azota za seriju uzoraka hemijski ecovane u različitim vremenskim intervalima. Svi uzorci karbonizovani i aktivirani su u CO<sub>2</sub> atmosferi pod istim uslovima.



Slika 20. a) Adsorpcione (šuplji simboli) i desorpcione (puni simboli) izoterme azota na temperaturi tečnog azota i b) uvećani delovi platoa izoterme za sve A-ITC uzorke.

Vidi se da su sve izoterme tipa I. po IUPAC-ovoj klasifikaciji [28][95]. Količina adsorbovanog N<sub>2</sub>, naglo skače za sve uzorke, i nakon uzanog lakta na malim pritiscima, dostiže horizontalni plato. Ne postoji histerezis između adsorpcione i desorpcione grane, što nam govori da

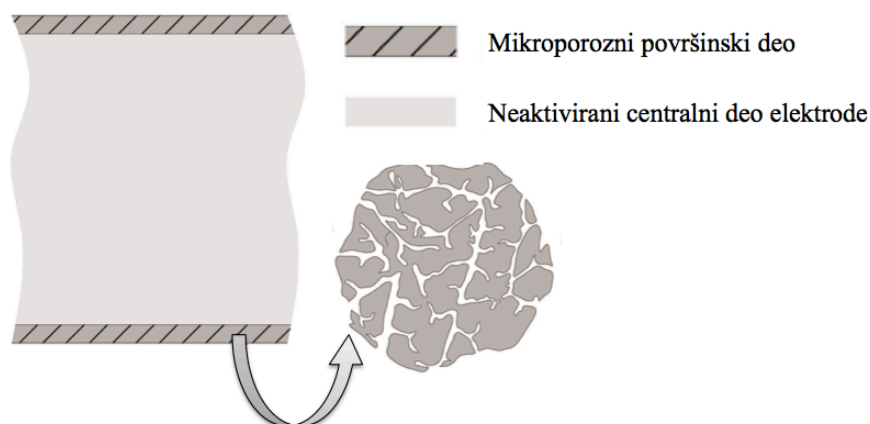
je materijal u najvećem delu mikroporozan. Teksturalne osobine A-ITC uzoraka su predstavljene u Tabeli 4.

Tabela 4: Teksturalne osobine A-ITC uzoraka u zavisnosti od vremena ecovanja.

Sample	Specifična površina (m <sup>2</sup> /g)	Ukupna zapremina pora	Zapremina mikropora	Prečnik pora d (nm)
		V <sub>t</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>μ</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	
A-ITC-0	812	0.333	0.318	0.60
A-ITC-15	863	0.355	0.340	0.57
A-ITC-40	1007	0.407	0.395	0.62
A-ITC-70	1029	0.415	0.404	0.61
A-ITC-120	1030	0.427	0.403	0.64

Specifična površina (BET površina) i ukupna zapremina pora se povećavaju sa hemiskim ecovanjem do 40 min ecovanja. Posle dužeg hemiskog ecovanja specifična površina i ukupna zapremina pora se samo malo povećava ali promer pora ostaje konstantan. Početni uzorak, koji nije hemijski ecovan, ima specifičnu površinu od 812 m<sup>2</sup>/g dok uzorak A-ITC-120 ima najveću specifičnu površinu od 1030 m<sup>2</sup>/g.

Uloga procesa formiranja kanala na teksturu elektrodnog materijala je šematski ilustrovan na slici 21. Aktivacija svih uzoraka rađena je na 910 °C u dužini od 40 minuta. Pod ovim uslovima, blage aktivacije, dolazi samo do formiranja subnanometarskih pora u uzanom površinskom delu materijala dok centralni deo materijala ostaje neaktiviran. Uslovi blage aktivacije su izabrani pošto dalja aktivacija progresivno smanjuje udeo neaktiviranog materijala ali sa druge strane prečnik pora se povećava i prelazi 1 nm, što sprečava desolvatizaciju jona i kao posledica ovoga površinska i zapreminska kapacitivnost opadaju.

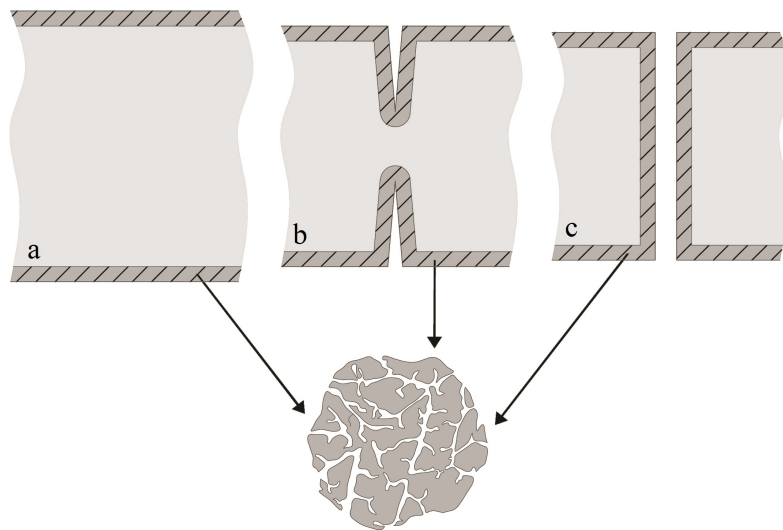


Slika 21. Šematski prikaz procesa aktivacije



Pošto je struktura karbonizovanog Kaptonskog tankog filma veoma gusta, otežano je formiranje mezopora procesom aktivacije [96]. Iz literature je poznato da je za dobre performanse superkondenzatora optimalno imati širu raspodelu pora sa kombinacijom mikropora i mezopora [97][98]. Obe vrste pora igraju važnu ulogu u procesu akumulacije naelektrisanja: mikropore povećavaju specifičnu površinu i odgovorne su za skladištenje naelektrisanja, dok mezopore služe kao rezervoari za jone tokom njihovog transporta od glavnog dela elektrolita do granice faza elektroda / elektrolit [19]. U ovom radu tehnologija jonskih tragova korišćena je za uvođenje kanala (makropora) kako bi se omogućio efikasniji transport elektrolita do mikropora, otvarajući neaktivni i nepristupačni materijal u jezgru, poboljšavajući tako elektrohemijiska svojstva elektrode.

Korišćenjem tehnologije jonskih tragova smanjen je udeo neaktiviranog materijala u unutrašnjosti, a u isto vreme zadržana je dominantno subnanometarska veličina pora (Slika 22).

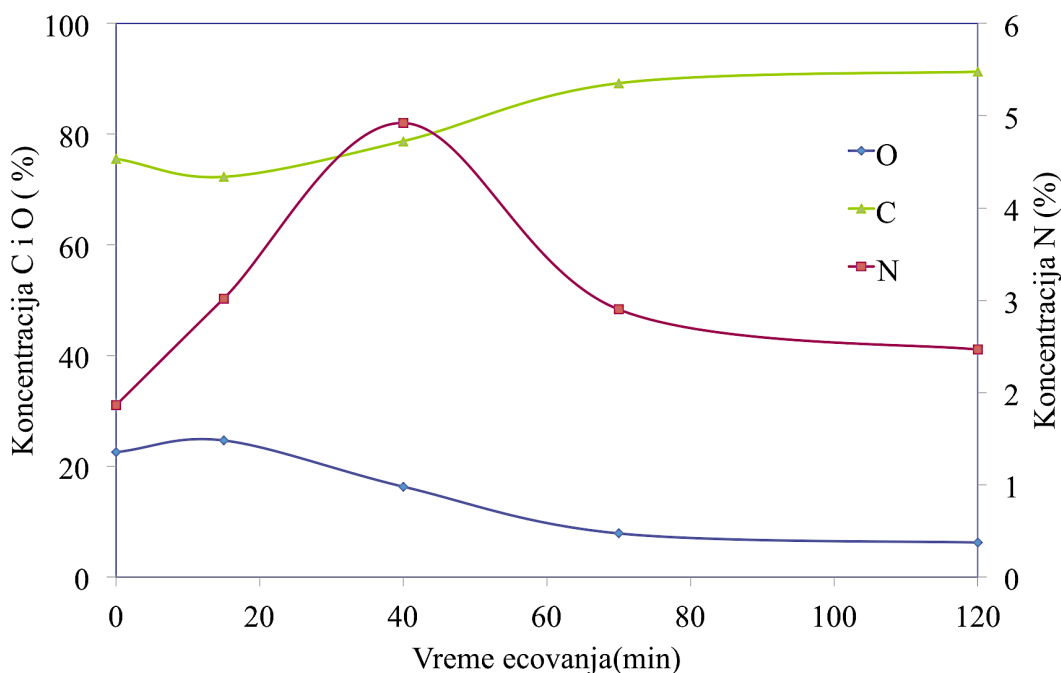


Slika 22. Šematski prikaz poprečnog preseka elektrodnog materijala za različita vremena ecovanja a) 0 min, b) 15 min i c) 49 min.

Uvođenjem cilindričnih kanala omogućen je proces aktivacije unutar materijala oko kanala. Kanali imaju i ulogu rezervoara za jone unutar tankog filma i omogućavaju efikasan transport jona i povećavaju udeo aktiviranog materijala u kontaktu sa elektrolitom. Oblik i veličinu kanala možemo precizno kontrolisati variranjem većeg broja parametara: mase, energije, gustine i ugljika kojim uzorak bombardujemo, kao i variranjem temperature i vremena hemijskog ecovanja, kao što je u predhodnom tekstu navedeno.

## 6.4. Određivanje površinske hemije elektroda

Heteroatomi na površini karbonskih materijala igraju značajnu ulogu u povećanju zapreminske i površinske kapacitivnosti [99]. Koristeći poliimidnu foliju koja sadrži veliki udeo azota, kao prekursor, dobijamo karbonski elektrodni materijal koji takođe sadrži azot. Površinske funkcionalne grupe posle aktivacije u CO<sub>2</sub> atmosferi su određene putem XPS-a. Na slici 23 možemo videti izračunate koncentracije C, O i N u atomskim procentima. Vidimo da A-ITC-0 i A-ITC-15 imaju viši udeo kiseonika na površini do 25%. Kod duže ecovanih uzoraka, sadržaj kiseonika drastično opada tako da A-ITC-120 sadrži svega 6%. Dok u isto vreme udeo ugljenika raste.



Slika 23. Koncentracija C, O i N na površini A-ITC uzoraka u zavisnosti od vremena ecovanja.

Sa slike 23 dodatno vidimo da se i posle procesa karbonizacije i aktivacije, azot iz polaznog poliimida zadržava u svim A-ITC uzorcima. Koncentracija azota se povećava sa vremenom ecovanja i postiže maksimum od 4.9% nakon 40 min.

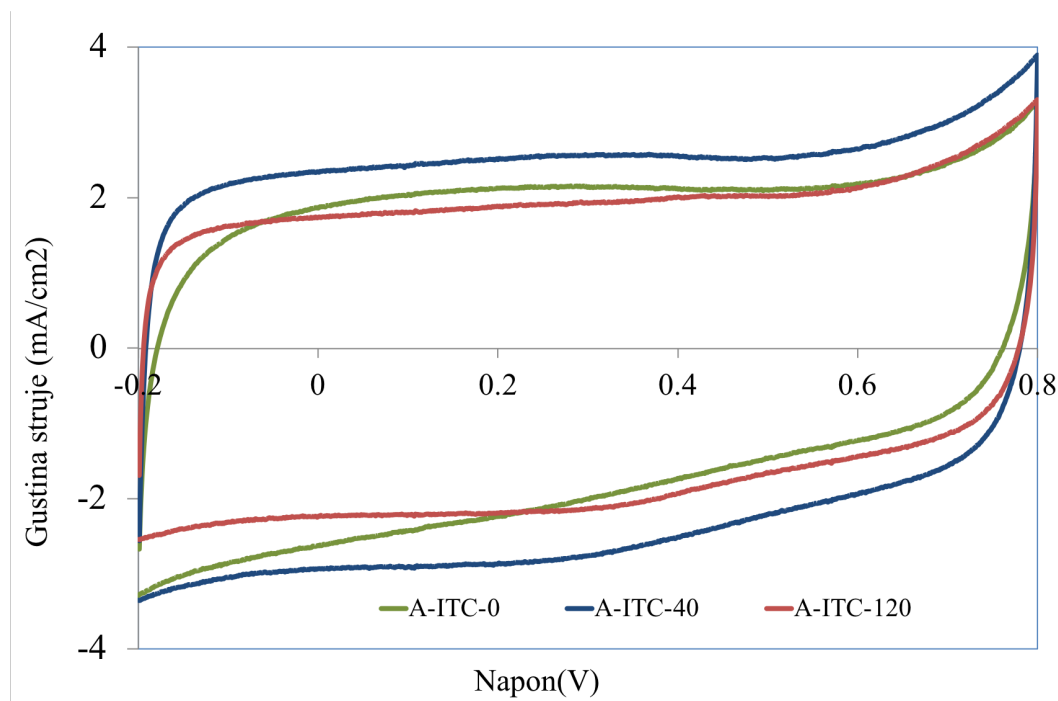
Hemijsko ecovanje Kaptona ima veliki uticaj na hemijske osobine (sastav) površinskih funkcionalnih grupa. Pošto su svi uzorci karbonizovani i aktivirani pod istim uslovima, razliku u sastavu površinskih funkcionalnih grupa možemo prepisati različitim vremenima ecovanja. Tokom hemijskog ecovanja pored formiranja kanala duž jonskih tragova i tanak površinski sloj materijala se nagriza. Debljina ovog skinutog materijala je približno jednaka prečniku formiranih kanala (Tabela 2). Kanali povećavaju površinu karbonizovanog polimera u kontaktu sa CO<sub>2</sub> tokom procesa aktivacije, povećavajući burnoff i menjajući površinske karakteristike.

## 6.5. Elektrohemijska karakterizacija

Elektrohemijske osobine A-ITC elektroda ispitivane su metodama ciklične voltametrije, elektrohemijske impedansne spektroskopije i metodom punjenja i pražnjenja konstantnom strujom. Sva merenja rađena su na *Gamry Interface 1000* potencijostatu/galvanostatu. Sva merenja su vršena u standardnoj tro-elektrodnoj ćelijskoj konfiguraciji sa Ag/AgCl referentnom elektrodom i platinskom kontra elektrodom. Korišćena je 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kao elektrolit.

### 6.5.1. Ciklična voltametrija

Na slici 24 možemo videti voltamograme A-ITC uzoraka pri brzini skeniranja od 5 mV/s. Voltamogrami svih uzoraka su pravougaonog oblika pokazujući dobre elektrohemijske performanse.

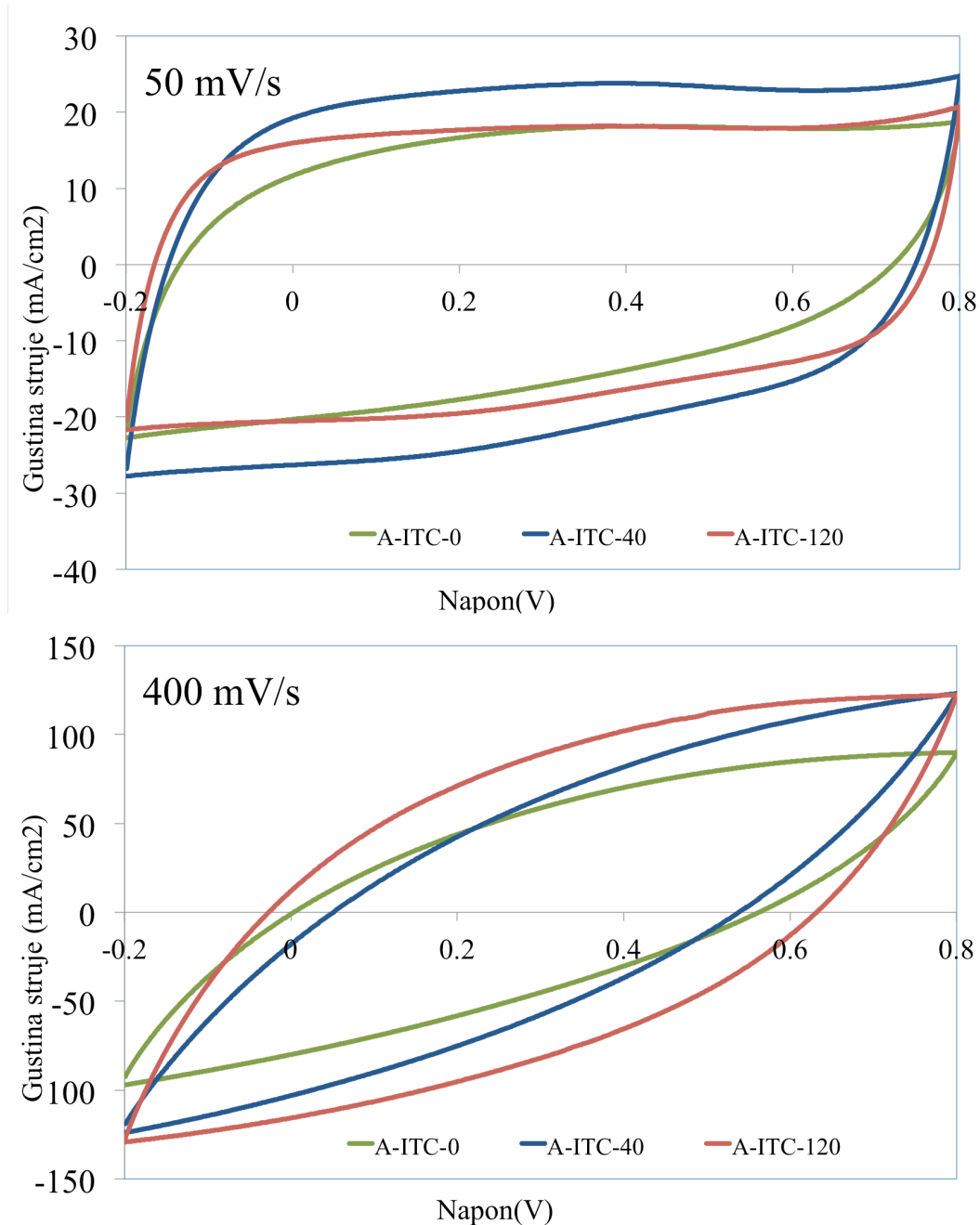


Slika 24. Ciklični voltamogrami uzoraka A-ITC-0, A-ITC-40 i A-ITC-120 u 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pri brzini skeniranja od 5 mV/s.

A-ITC-0 uzorak pokazuje najveća odstupanja od pravougaonog oblika sa izraženim nagibom u povratnom (negativnom) skenu. Sa povećanjem vremena ecovanja, kao što je ranije pokazano, BET površina i zapremina mikropora se konstantno povećavaju dok se udeo azota na površini uzorka uvećava dostižući maksimum za uzorak ecovan 40 min. Tako da je voltamogram A-ITC-40 uzorka bliži pravougaoniku sa istaknutijom reverzibilnom faradičnom grbom, koja nam govori da je kapacitivni odziv kombinovani efekat formiranja dvostrukog električnog sloja i redoks reakcija na površini elektroda. Dodatnim povećanje vremena ecovanja, sadržaj azota i kiseonika opada tako da kapacitivnost postaje predominantno određena dvostrukim električnim slojem i uzorak A-ITC-120 ima oblik najbliži pravougaoniku.

CV merenja vršena su pri različitim brzinama skeniranja (od 5 do 400 mV/s). Na Slici 25 prikazani su ciklični voltamogrami pri povećanim brzinama seniranja 50 mV/s (gornja slika) i 400

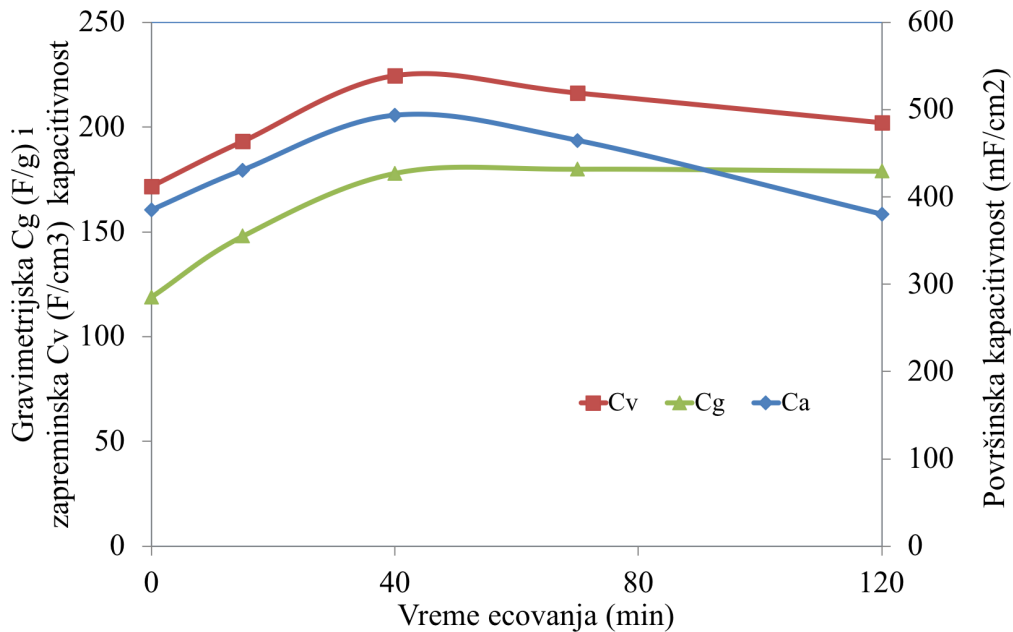
mV/s (donja slika). Sa ovih dijagrama vidimo da uzorak A-ITC-0 (uzorak bez uvedenih kanala) gubi pravougaoni oblik već pri brzini od 50 mV/s dok druga dva uzorka više zadržavaju kapacitivna svojstva. Sa povećanjem brzine skeniranja na 400 mV/s vidimo da svi uzorci postaju izobličeni i A-ITC-120 uzorak ima najvišu površinu krive što govori da pri velikim brzinama skeniranja ima i najveću kapacitivnost.



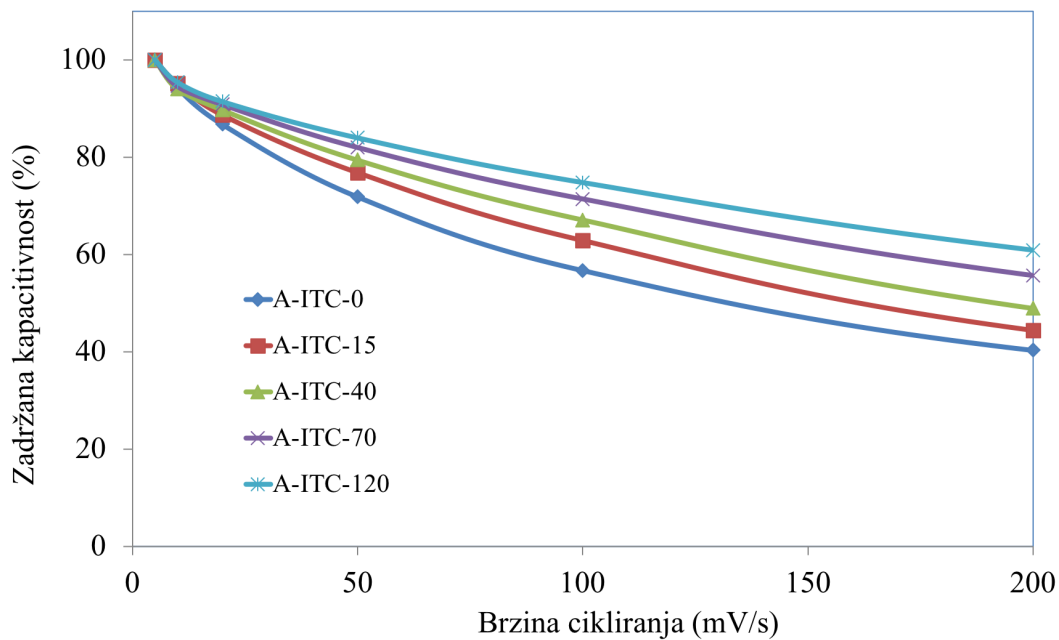
Slika 25: Ciklični voltamogrami uzorka A-ITC-0, A-ITC-40 i A-ITC-120 u 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pri brzini skeniranja od 50 mV/s (gornja slika) i 400 mV/s (donja slika).

Slika 26 predstavlja površinsku, zapreminsku i gravimetrijsku kapacitivnost u funkciji od vremena ecovanja. Sa dijagrama se vidi da sve tri kapacitivnosti rastu sa povećanjem vremena ecovanja do 40 minuta. Površinska kapacitivnost dostiže maksimum od 494 mF/cm<sup>2</sup> za A-ITC-40 uzorak i počinje da opada sa daljim ecovanjem. Sa produženim ecovanjem prečnik kanala se povećava, debljina elektrode se smanjuje i prividna gustina A-ITC elektrode se smanjuje. Dodatno,

broj kiseoničnih i azotnih grupa na se smanjuje, što sve dovodi do smanjenja površinske kapacitivnosti sa povećanjem vremena ecovanja. Zapreminska kapacitivnost se dobija deljenjem površinske kapacitivnosti sa debljinom uzorka. Smanjenje u debljini uzorka kompenzuje smanjenje površinske kapacitivnosti tako da zapreminska kapacitivnost ostaje gotovo konstantna nakon 40 min ecovanja. Gravimetrijska kapacitivnost elektroda ostaje konstantna oko vrednosti od 180 F/g nakon dužeg ecovanja pošto gustina uzorka počinje da se smanjuje.



Slika 26. Gravimerijska, zapreminska i površinska kapacitivnost u zavisnosti od vremena ecovanja.



Slika 27. Zadržavanje kapacitivnosti u zavisnosti od brzine skeniranja.

Slika 27 predstavlja opadanje normalizovane kapacitivnosti sa brzinom skaniranja. Neecovani uzorak pokazuje najveće opadanje kapacitivnosti sa povećanjem brzine skaniranja zadržavajući samo 40% kapacitivnosti sa brzinom skaniranja od 200 mV/s. Sa povećanjem vremena ecovanja svi uzorci pokazuju bolje rate capabilities. Uzorak hemijski ecovan za 120 minuta koji ima dominantno kapacitivnost dvostrukog električnog sloja ima najveći *rate capability* od svih uzoraka i zadržava 60% svoje kapacitivnosti za brzinu skaniranja od 200 mV/s.

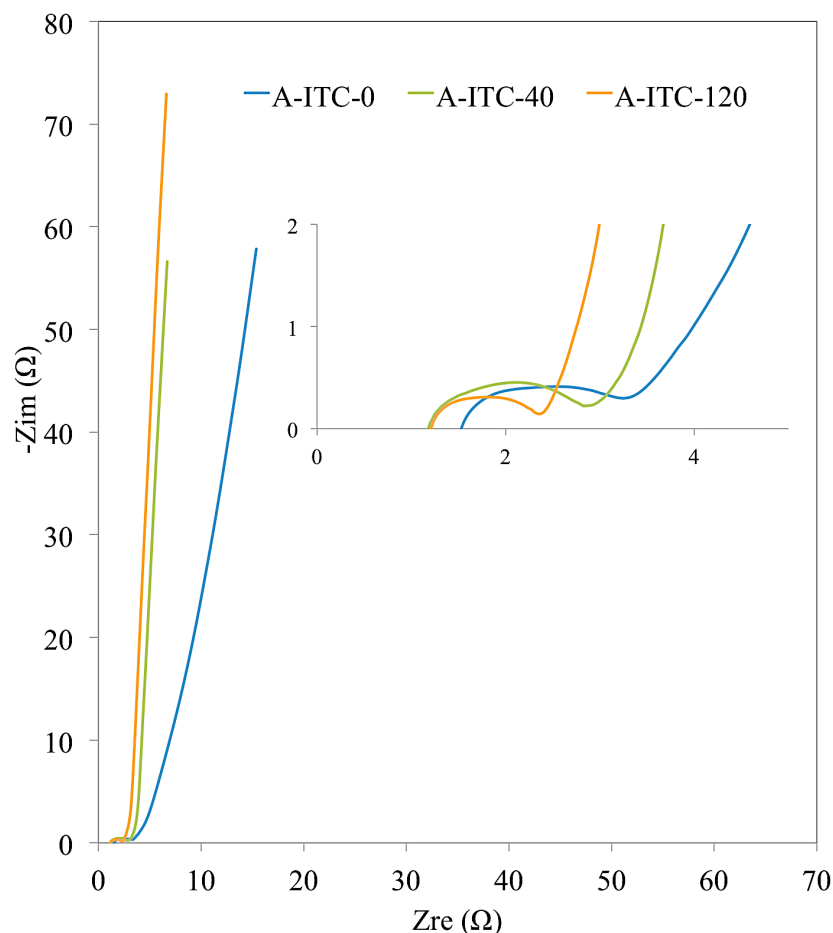
Pokazano je da uvođenjem kanala u elektrode korišćenjem tehnologije jonskih tragova moguće značajno povećanje kapacitivnosti. U poređenju sa podacima iz literature, površinska i zapreminska kapacitivnost dobijena za A-ITC-40 je među najvišim objavljenim rezultatima za materijale sa aktivnim ugljem i uporediva je sa grafenom i ugljeničnim nanocevima (Tabela 5). Upravo ovo predstavlja i najveći doprinos ove disertacije.

Tabela 5: Poređenje parametara A-ITC-40 sa vrednostima iz literature.

<i>Elektrodni materijal</i>	<i>Elektrolit</i>	<i>Brzina skeniranja</i>	$C_g$ (F/g)	$C_v$ (F/cm <sup>3</sup> )	$C_a$ (mF/cm <sup>2</sup> )	<i>Referenca</i>
Graphene-CNT composite film	1 M TEABF4	1 A/g	110	165	50	[76]
Graphene/polymer composite film	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /PVA	1 A/g	168	67	31.6	[77]
Holey graphene film	Jonska tečnost EMI:TFSI	3 A/g	45	54	/	[100]
RGO film	6 M KOH	5 mV/s	185	226	/	[101]
Sandwiched Carbon/Graphen	6 M KOH	0.5 A/g	481	212	/	[87]
Graphene	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1 A/g	186	31	372	[38]
Porous carbon monolith	KOH	0.1 A/g	208	97	3000	[22]
Graphene paper	PVA-KOH	2 mA/cm <sup>2</sup>	90	858	44	[41]
Carbon nanosphere	6M KOH	5 mV/s	173	107	/	[86]
A-ITC	1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5 mV/s	178	224	494	ova disertacije

### 6.5.2. Elektrohemijska impedansna spektroskopija

Kinetika transporta jona za A-ITC elektrode ispitivana je korišćenjem elektrohemijske impedansne spektroskopije. Na slici 28 dati su Nikvistovi dijagrami sa kojih se vidi da svi uzorci pokazuju dobar kapacitivni oblik sa malim polukrugom u domenu visokih učestanosti i sa gotovo vertikalnom linijom u domenu niskih učestanosti.



Slika 28. Nikvistovi dijagrami za uzorke A-ITC-0, A-ITC-40 i A-ITC-120.

Prva tačka preseka na realnoj osi na najvišoj frekvenciji pokazuje serijski otpor ćelije koji uglavnom potiče od otpora elektrolita, separatora i spoljašnjeg kola. Polukrug u opsegu srednjih do visokih učestanosti je karakterističan za otpor prenosa naelektrisanja (charge transfer) koji odgovara tranzicionom, prelaznom režimu, umetak slike 28. Otpor prenosa naelektrisanja unutar pora elektrode zavisi od provodnosti elektrolita, porozne strkture i debljine aktivnog materijala. Uvođenjem ecovanih kanala kroz karbonski tanak film za A-ITC-40 i A-ITC-120 povećana je površina materijala u diraktnom kontaktu sa elektrolitom dok kanali služe kao rezervoari za jone unutar elektrode, omogućavajući efikasan transport jona, sve ovo dovodi do smanjenja otpornosti transfera naelektrisanja u poređenju sa nenagriženim uzorkom. Dok u opsegu niskih učestanosti, veliki porast imaginarnog dela impedanse odgovara kapacitivnom odzivu koji je povezan sa adsorbcijom jona u celoj poroznoj elektrodi. U ovom linearnom kapacitivnom domenu odstupanje od vertikalne linije, koja predstavlja idealan kondenzator, je najizraženija za neecovan uzorak dok se smanjuje sa produžetkom vremena ecovanja.

### 6.5.2.1. Impedansni odziv elektroda

Iz rezultata elektrohemijske impedansne spektroskopije može se videti frekvencijski odziv, zavisnost kapacitivnosti od učestanosti kao i uticaj porozne strukture elektrode na brzinu izmene jona. Ako ceo kondenzator posmatramo korišćenjem impedansnih podataka, prema modelu kompleksne impedanse [81], moguće je postaviti sledeću relaciju:

$$Z(\omega) = \frac{1}{j\omega \cdot C(\omega)}. \quad (10)$$

Ako impedansu  $Z(\omega)$  predstavimo u kompleksnoj formi:

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega), \quad (11)$$

moguće je iz jednačina 10 i 11 predstaviti kompleksnu kapacitivnost superkondenzatora kao:

$$C(\omega) = \frac{-(Z''(\omega) + jZ'(\omega))}{\omega|Z(\omega)|^2} = C'(\omega) - jC''(\omega). \quad (12)$$

Tada možemo predstaviti realni  $C'$  i imaginarni  $C''$  deo kapacitivnosti u zavisnosti od učestanosti. Prema sledećim formulama:

$$C'(\omega) = \frac{-Z''(\omega)}{\omega|Z(\omega)|^2} \quad \text{i} \quad C''(\omega) = \frac{Z'(\omega)}{\omega|Z(\omega)|^2}. \quad (13)$$

Tri posebna regiona se mogu uočiti na grafiku zavisnosti  $C'$  od učestanosti (Slika 29.b). U domenu visokih učestanosti sva tri uzorka se ponašaju kao čisti otpornici i kapacitivnost im pada na nulu. Ovo je posledica toga što pri velikim učestanostima joni mogu da prođu jedino u uzan spoljasnji deo ugljeničnog materijala, bez prodiranja u unutrašnjost celokupne porozne strukture. Sa druge strane za niske učestanosti kapacitivnost dostiže maksimum pošto joni imaju dovoljno vremena da prođu duboko u celokupnu poroznu strukturu. Između ova dva regiona može se uočiti prelazni region gde kapacitivnost linearno zavisi od učestanosti. Sa povećanjem vremena nagrizanja, polovina kapacitivnosti koja se postiže na niskim učestanostima se dostiže za sve više i više učestanosti pošto sa uvođenjem kanala raste broj pora koje su sada sve dostupnije sa povećanjem površine interfejsa elektrode i elektrolita.

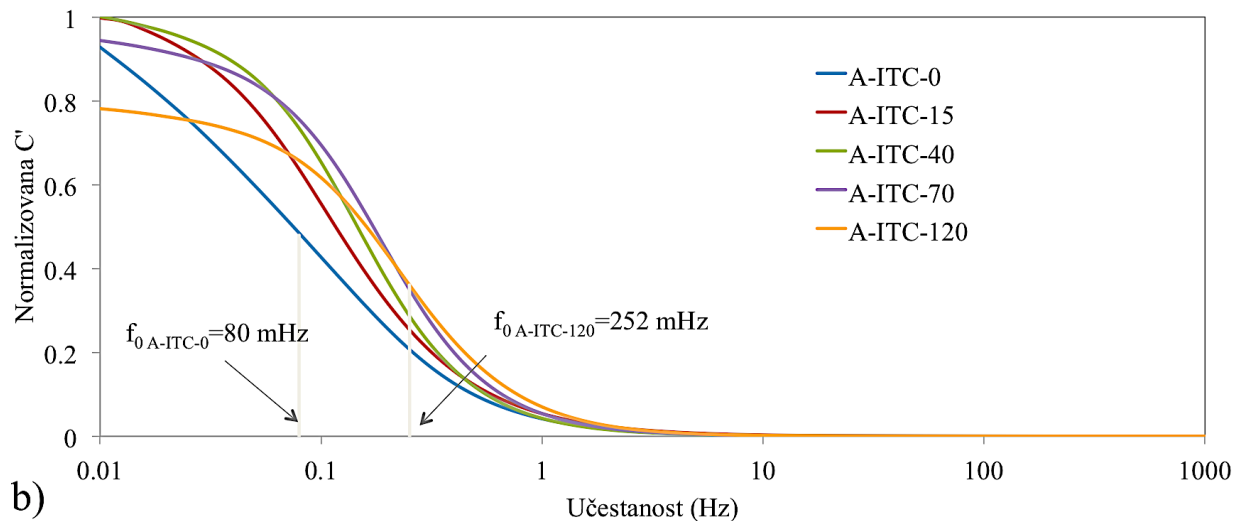
Na niskim učestanostima kapacitivnost uzorak A-ITC-120 dostiže maksimum i plato, dok polovinu ove kapacitivnosti dostiže na učestanosti od 250 mHz. Za kraće vreme ecovane uzorke ovaj plato se sve više smanjuje tako da za uzorak A-ITC-0 on ne postoji i njegova kapacitivnost drastično opada sa povećanjem učestanosti tako da je polovina kapacitivnosti na niskim učestanostima postignuta na 80 mHz (Slika 29b).

Slika 29a predstavlja zavisnost  $C''$  od učestanosti. Možemo uočiti da kod svih uzoraka imaginarni deo kapacitivnosti prolazi kroz maksimum. Učestanost  $f_0$  na kojoj  $C''$  dostiže maksimum definiše vremensku konstantu

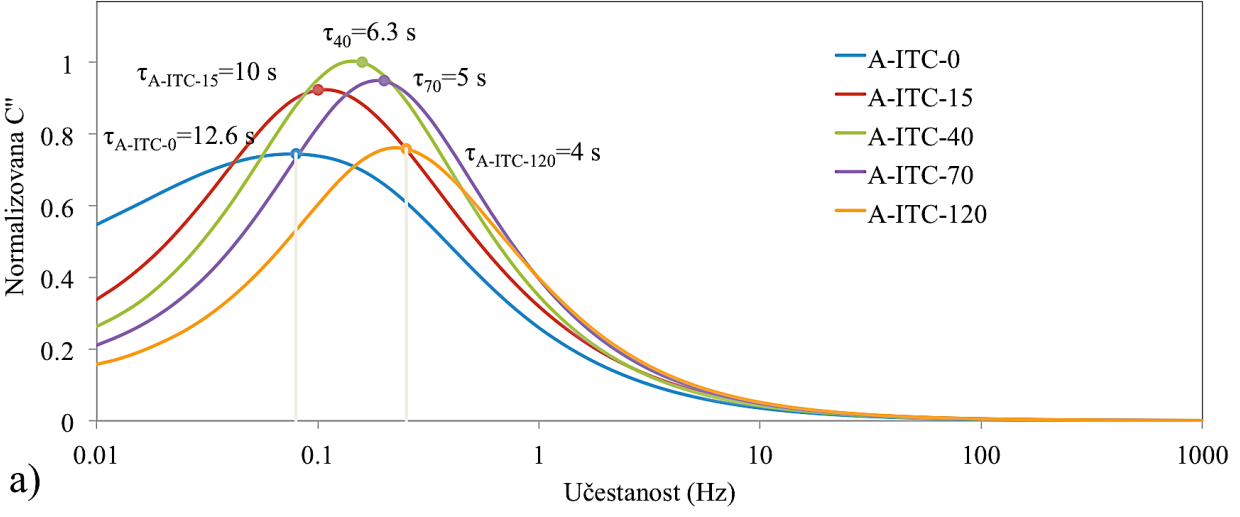
$$\tau_0 = \frac{1}{f_0}. \quad (14)$$

Učestanost  $f_0$ , koja odgovara maksimumu  $C''$  je ista učestanost pri kojoj se dostiže polovina ukupne nisko frekventne kapacitivnosti  $C'$ . Vremenska konstanta  $\tau_0$  je značajna karakteristika za uređaje za skladištenje energije pošto je ovo tačka gde uređaj prelazi iz čisto rezistivnog ka kapacitivnom ponašanju.





b)



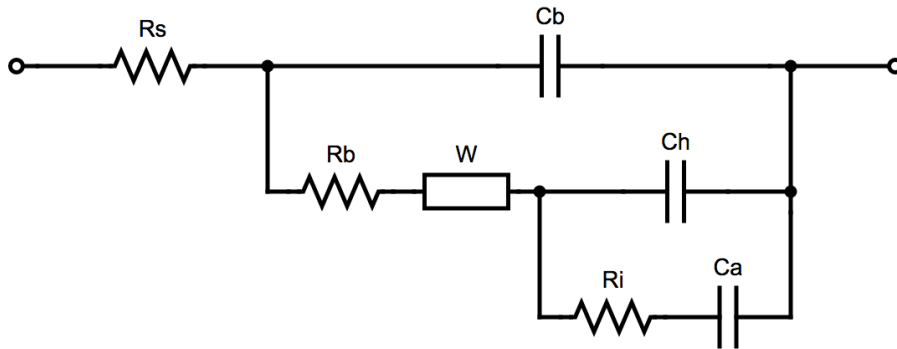
a)

Slika 29. Normalizovana a) realna i b) imaginarna kapacitivnost za sve A-ITC elektrode.

Sa povećanjem vremena ecovanja maksimumi  $C''$  za sve A-ITC uzorke se pomeraju ka višim učestanostima. Na osnovu ovih učestanosti odgovarajuće vremenske konstante za sve A-ITC uzorke je moguće izračunati:  $\tau_{A-ITC-0} = 12.6$  s,  $\tau_{A-ITC-15} = 10$  s,  $\tau_{A-ITC-40} = 6.3$  s,  $\tau_{A-ITC-70} = 5$  s i  $\tau_{A-ITC-120} = 4$  s. Vremenska konstanta se može posmatrati kao kvantitativna mera toga koliko brzo se kondenzator može puniti ili prazniti. Uzorak A-ITC-40 ima vremensku konstantu upola manju od A-ITC-0 dok A-ITC-120 ima vremensku konstantu tri puta manju od A-ITC-0 uzorka. Poređenjem vremenskih konstanti jasno se vidi da uvođenjem kanala u elektrode značajno poboljšava frekventni odziv superkondenzatora.

### 6.5.2.2. Modelovanje impedansnog odziva A-ITC elektroda

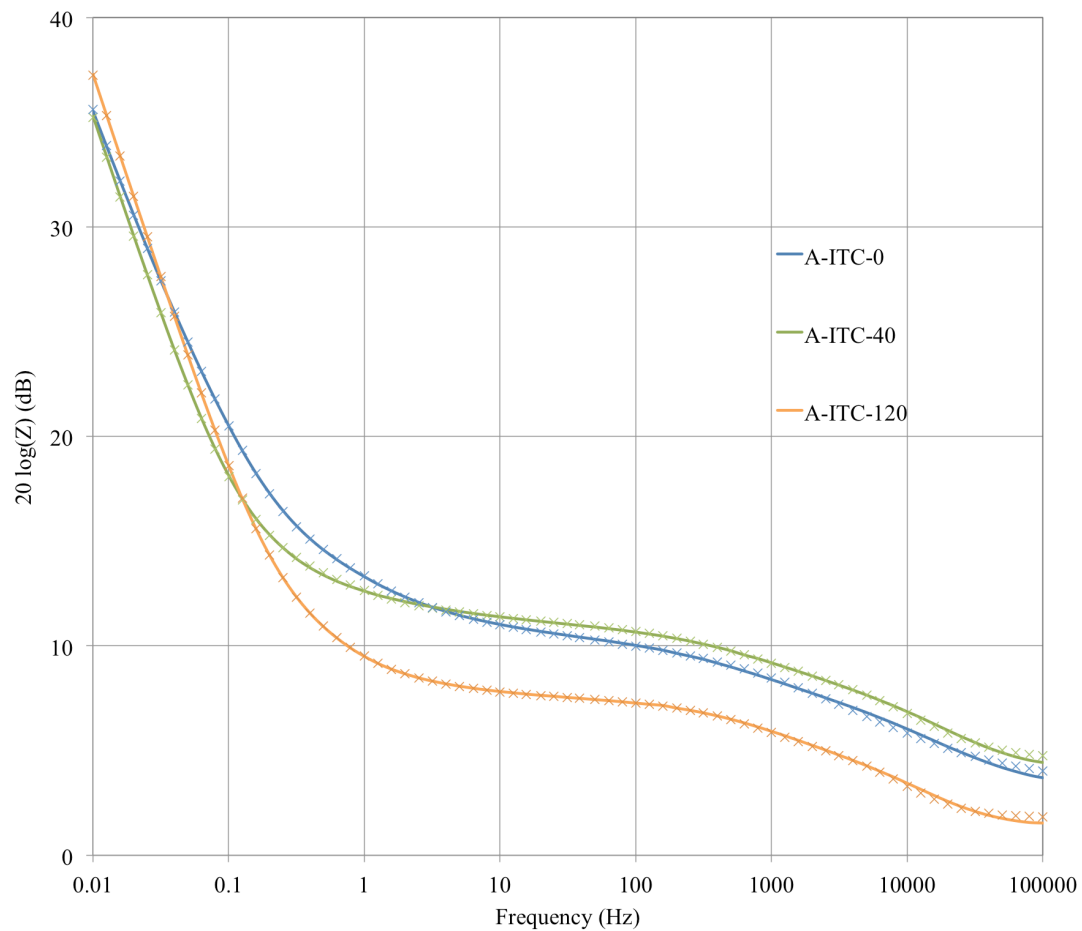
Za sve uređaje za skladištenje energije veoma je važno imati tačan model koji opisuje radne karakteristike na osnovu koga se može optimizovati dizajn komponente za različite primene. Ovo se posebno odnosi na fleksibilne superkondenzatore i njihove buduće primene gde uticaj elektrodnog materijala i elektrolita dominiraju karakteristikama uređaja. Ekvivalentna kola za modelovanje superkondenzatora su dragoceni za predviđanje njihovog dinamičkog ponašanja u energetskom elektronskom kolu. Korišćeno kolo predstavljeno je u poglavlju 3. Električna šema modela predstavljena je na Slici 30.



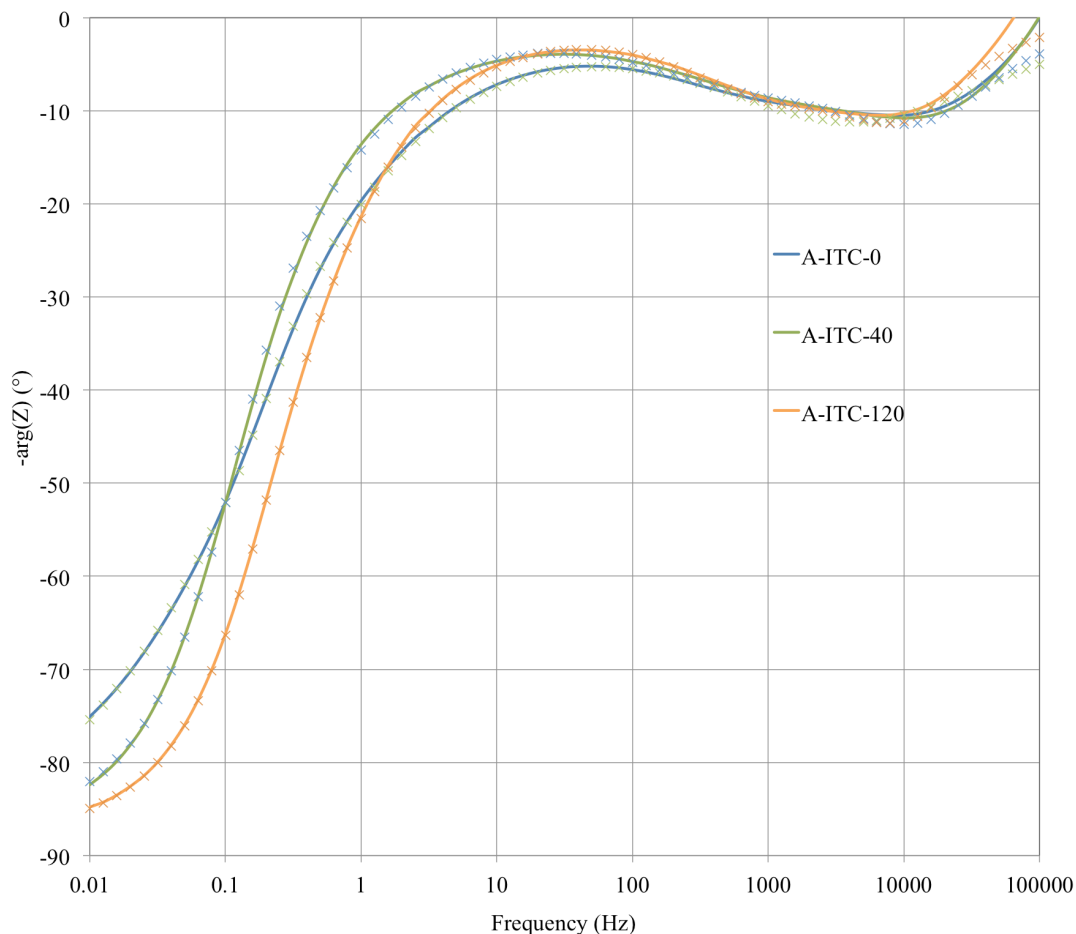
Slika 30. Električni model superkondenzatora na osnovu Grejamove teorije [34].

Model je razvijen na osnovu Grejamove teorije, i reprezentuje kapacitivno i otporno ponašanje elektrode u prisustvu difuzije naelektrisanja i adsorpcije jona na granici faza elektroda/elektrolit unutar dvostrukog električnog sloja i u centralnom delu elektrolita [34]. Parametri modela računati su na osnovu merenja elektrohemijske impedansne spektroskopije. Model predviđa korisne parametre (poput otpora i kapacitivnosti) koji pomažu u tumačenju elektrohemijskih reakcija na granici faza elektroda/elektrolit.

Izmereni EIS podaci sa Bode dijagrama su upoređeni sa simuliranim parametrima dobijenim iz ekvivalentnog modela kola. Slika 31 opisuje amplitudne karakteristike impedanse za uzorke A-ITC-0, A-ITC-40 i A-ITC-120, dok Slika 32 predstavlja Bode dijagram negativna fazne karakteristike impedanse za iste uzorke. Punom linijom su predstavljeni eksperimentalni rezultati dok su krstići rezultati modela. Eksperimentalni podaci se u potpunosti podudaraju sa podacima predviđenim modelom u regionima niske i visoke frekvencije. Korišćenjem ekvivalentnog kola, ekstrahovani su parametri modela. U poređenju sa izmerenim podacima sa Bodeovih grafikona (Slika 33), simulirane vrednosti otpora pokazuju razumnu konzistentnost sa izmerenim. Pored toga, ova simulacija ukazuje da se  $R_i$  može smatrati najdominantnijim parametrom u određivanju operativnog omskog otpora testiranih ćelija. To znači da se  $R_i$  može koristiti za proučavanje karakteristika omske struje curenja ili unutrašnjeg otpora superkondenzatora.

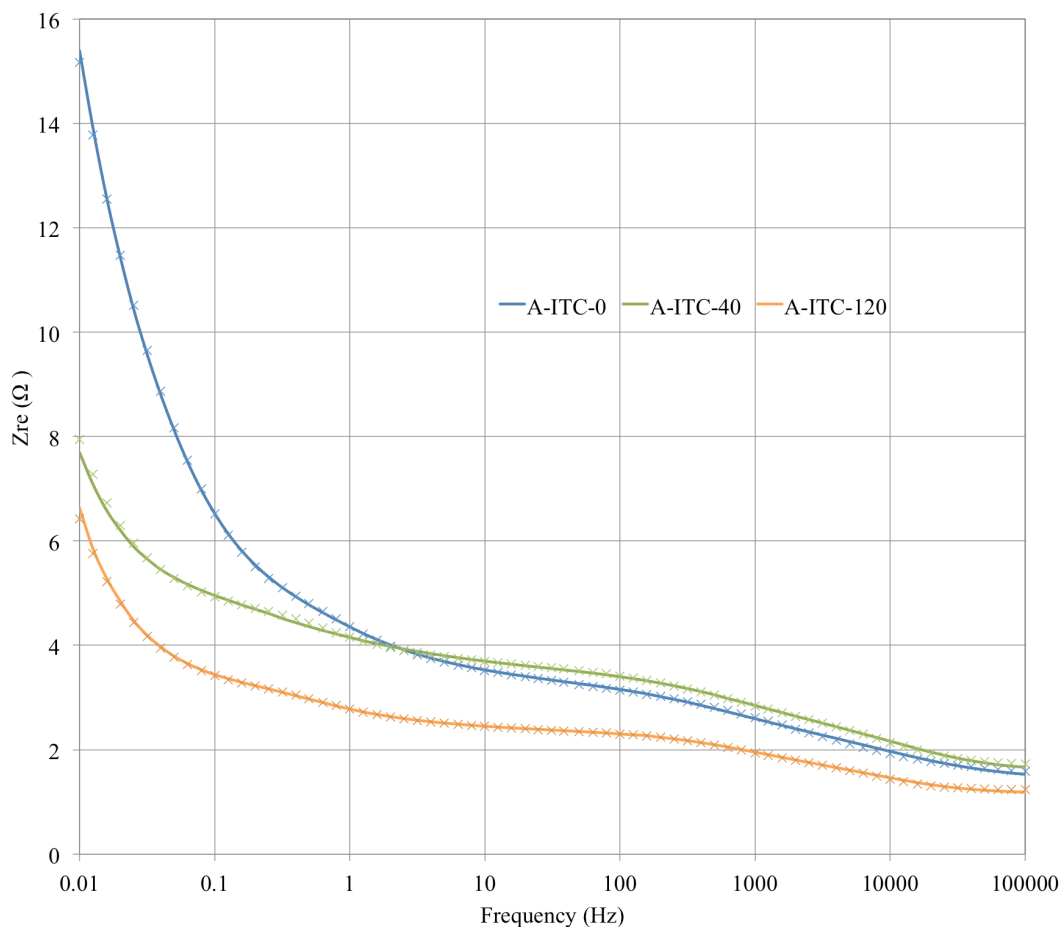


Slika 31. Bode dijagram amplitudne karakteristike impedanse u dB za uzorke A-ITC-0, A-ITC-40 i A-ITC120. Punom linijom su predstavljeni eksperimentalni rezultati dok su krstići rezultati modela.



Slika 32. Bode dijagram negativna fazne karakteristike impedanse za uzorke A-ITC-0, A-ITC-40 i A-ITC120. Punom linijom su predstavljeni eksperimentalni rezultati dok su krstići rezultati modela.

Kao što je prethodno rečeno,  $R_i$  je povezan sa prenosom naelektrisanja i kinetikom adsorbovanih jona u formiranju spoljnih/unutrašnjih Helmholtcovih slojeva. Stoga veći potencijal dovodi do većeg prenosa elektrona i adsorpcije jona na interfejsnom sloju, što rezultira manjim  $R_i$ . Takođe, Helmholtcova kapacitivnost  $C_h$  opada dok se adsorpcija  $C_a$  povećava, a difuzijska impedansa smanjuje. Ovo je uglavnom uzrokovano ubrzanjem adsorpcionih reakcija i brzinom difuzije izazvanim većim diferencijalnim potencijalom. Difuzijoni otpor, koji se može protumačiti pomoću Warburgovog elementa  $W$ , presudan je faktor za razumevanje kretanja jona, dok međufazni otpor  $R_i$  pokazuje kinetičke karakteristike između elektroda i elektrolita u dvoslojnim regionima. Ipak, svaka impedansa simulirana na 10 mHz je obređena da bi se dobila korelacija između izračunatih ukupnih impedansi i izmerenih vrednosti ekvivalentnog serijskog otpora.



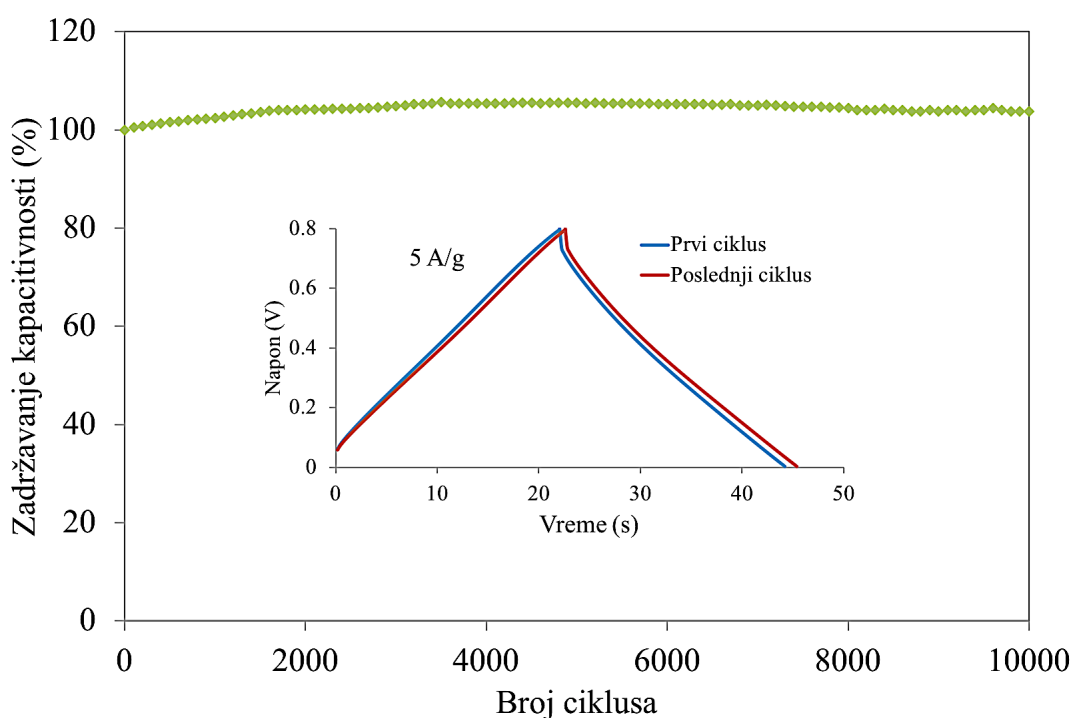
Slika 33. Zavisnost realnog dela kompleksne impedanse od učestanosti za A-ITC-0, A-ITC-40 i A-ITC120. Punom linijom su predstavljeni eksperimentalni rezultati dok su krstići rezultati modela.

Na slici 33 prikazana je zavisnost realnog dela kompleksne impedanse od učestanosti za A-ITC-0, A-ITC-40 i A-ITC120. Punom linijom su predstavljeni eksperimentalni rezultati dok su krstići rezultati modela. Tri prepoznatljiva otpora, koja su nezavisna od frekvencije, postoje na obe krive i mogu se povezati sa pojedinačnim otpornim komponentama definisanim u prethodnom tekstu. Otpor u opsegu visokih frekvencija pokazuje uglavnom vrednost  $R_s$ , dok se faradični otpor curenja ili prenosa naelektrisanja iz glavnog dela elektrolita  $R_b$  pojavljuje u srednjem frekvencijskom opsegu između 10 Hz i 1 kHz. Opseg niskih frekvencija između 10 mHz i 1 Hz uključuje  $R_{int}$  uzrokovan procesima na granici faza i predstavlja zbir  $R_s$ ,  $R_b$  i  $R_i$ .

### 6.5.3. Galvanostatsko punjenje i pražnjenje i stabilnost

U prethodnom delu teksta pokazano je da se uvođenjem kanala u elektrode korišćenjem tehnologije jonskih tragova značajno popoljšavaju kapacitivna svojstva materijala. Najveću površinsku ( $494 \text{ mF/cm}^2$ ), zapreminsku ( $224 \text{ F/cm}^3$ ) i gravimetrijski ( $178 \text{ F/g}$ ) ima uzorak koji je hemijski nagrižen u dužini od 40 minuta. Pored povećanja kapacitivnosti uvođenjem kanala u A-ITC uzorke poboljšava se i frekventni odziv elektroda. Jedna od bitnih karakteristika superkondenzatora predstavlja i stabilnos pri cikliranju. Tako da je pri svakoj karakterizaciji superkondenzatorskih elektroda neophodno ciklirati ove uređaje punjenjem i pražnjenjem konstantnom strujom da bi se videlo koliko su stabilne elektrode i da li opada njihova kapacitivnost.

Stabilnost pri cikliranju ispitana je cikliranjem A-ITC-40, uzorka koji je pokazao najveću površinsku, gravimetrijsku i zapreminsku kapacitivnost dat je na slici 34.



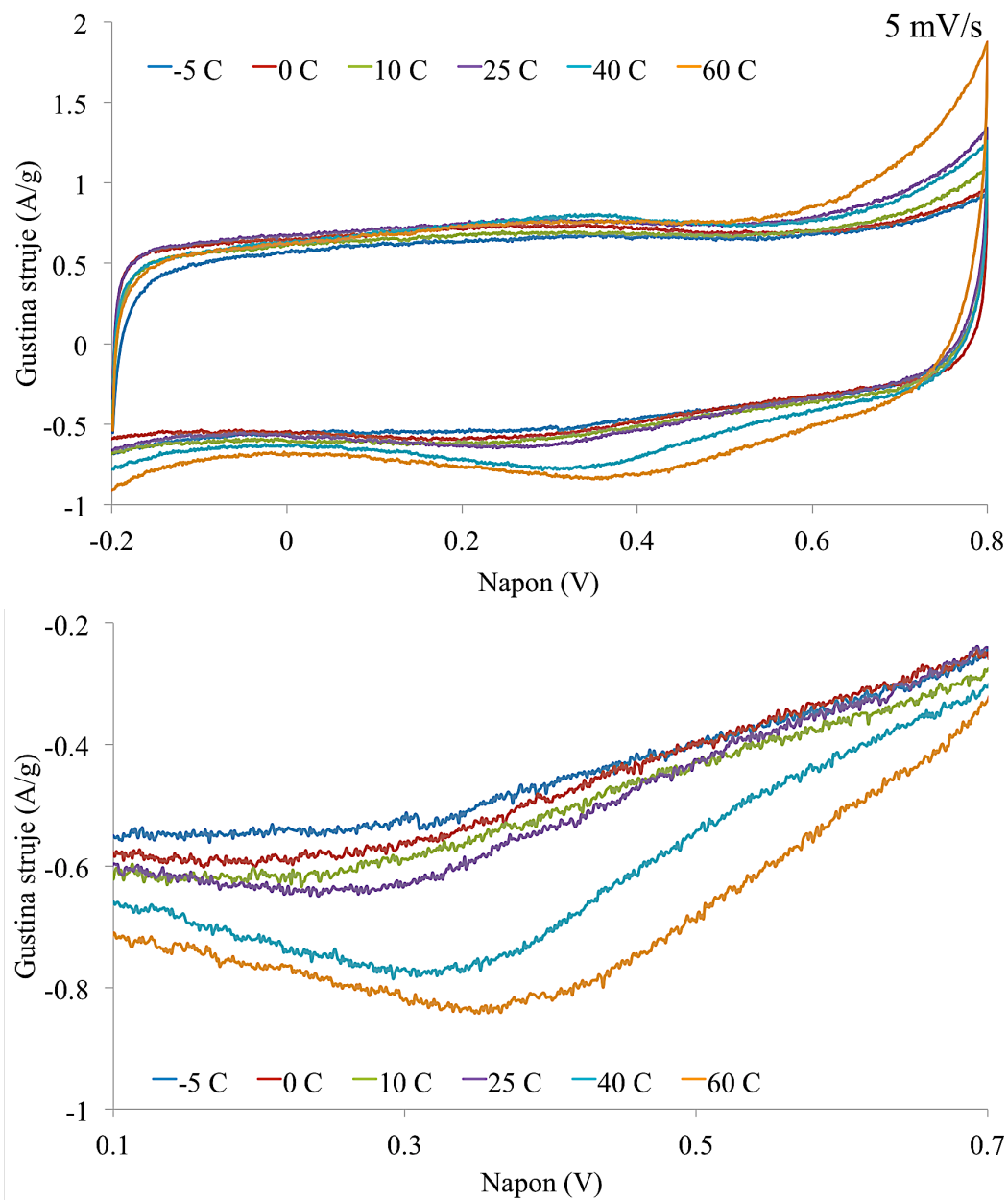
Slika 34. Stabilnost kapacitivnosti pri punjenju i pražnjenju konstantnom strujom od 5 A/g u toku 10 000 ciklusa za uzorak A-ITC-40.

Stabilnost pri cikliranju, tj zadržavana kapacitivnosti pri višestrukome punjenju i pražnjenju konstantnom strujom od 5 A/g predstavljeno je na slici 34. Vidimo da procenat zadržanja kapacitivnosti tokom prvih 5000 ciklusa ne samo da ne opada već i postepeno raste. Nakon produženog cikliranja ona dostiže 105% inicijalne vrednosti, nakon čega počinje lagano da opada i dostiže 103% nakon 10 000 ciklusa. Početni porast se može objasniti postepenim kvašenjem elektrolita unutar elektrodnog materijala. Umetak na slici 34 predstavlja prvi i poslednji ciklus punjenja i pražnjenja. Gde vidimo da kriva nakon 10 000 ciklusa zadržava isti oblik. Test dugotrajnog cikliranja pokazuje da A-ITC elektrode pokazuju dobru elektrohemijsku stabilnost, tako da ove elektrode predstavljaju dobre kandidate za uređaje za dugoročno skladištenje energije.

## 6.6. Uticaj temperature na elektrohemijske karakteristike superkondenzatora

### 6.6.1. Uticaj temperature - Ciklična voltametrija

Od posebnog interesa su efekti temperature na kinetiku (prenos naelektrisanja), difuzija jona i masovni procesi elektrolita, koji su presudni za određivanje specifične kapacitivnosti i unutrašnjeg otpora [102][103]. Ovi parametri zavise od strukture elektroda, vrste elektrolita i međufaznih reakcija u dvostrukom sloju. Doprinos različitih komponenti superkondenzatora ukazuje da jonski transport elektrolita i međufazne reakcije (elektrohemijska kinetika) između elektrode / elektrolita primarno doprinose performansama uređaja. Na slici 35 (gornji grafik) predstavljeni su CV dijagrami sa brzinom skeniranja od 5 mV/s pri različitim temperaturama (-5, 0, 10, 25, 40 i 60 °C) u 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

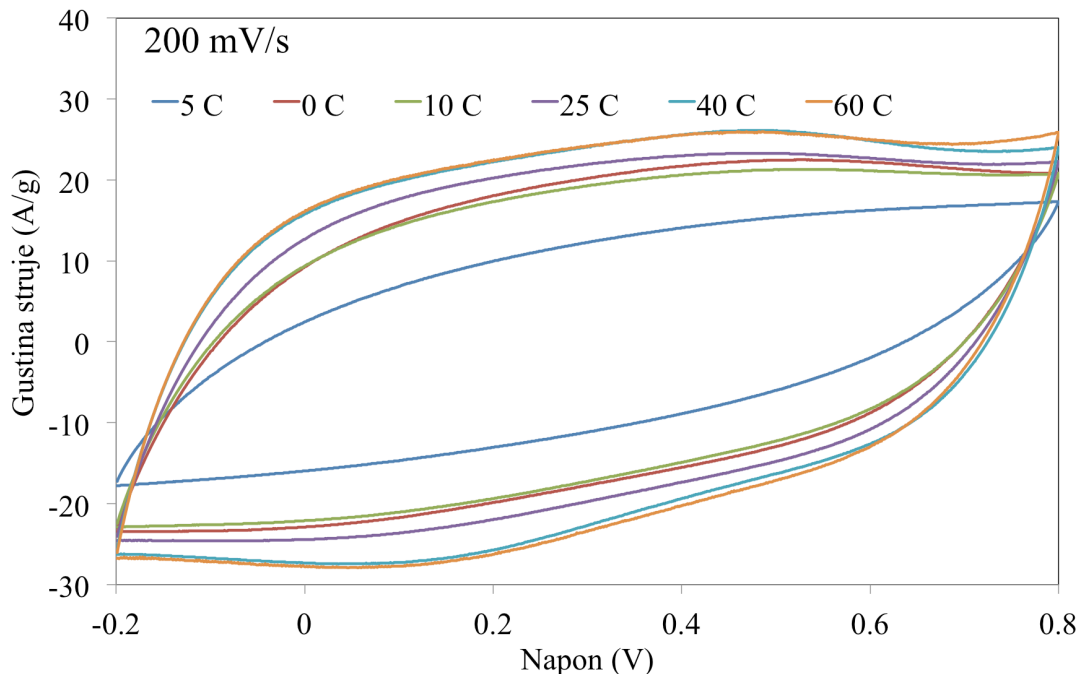


Slika 35: Ciklični voltamogrami uzoraka (gornji grafik) i uvećani negativni deo votamograma (donji grafik) u opsegu temperatura -5 do 60 °C u 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pri brzini skeniranja od 5 mV/s.

CV površine se povećavaju kako se radna temperatura povećava, što ukazuje da specifična kapacitivnost raste veći pri višim temperaturama. Ovo zapažanje se može objasniti povećanom brzinom kretanja jona na povišenim temperaturama i posledično većim stepenom akumulacije električnih naelektrisanja na površini elektrode. Oblici CV kriva postaju izobličeniiji, i odstupaju od odgovarajućeg pravougaonog oblika, pri nižim radnim temperaturama. Ovo ponašanje je povezano sa povećanjem unutrašnjeg otpora kako temperatura opada.

Primećeno je sve veće pseudokapacitivno ponašanje u voltammogramima sa porastom temperature od  $-5$  do  $60$  °C, predstavljeno povećanjem reverzibilnih faradičkih grba u sredini naponskog prozora. Ovo je prikazano na Slici 35 na donjem grafiku. Kao posledica ovoga, kapacitet se postepeno povećava sa porastom temperature. Ovo pokazuje da su povećane temperature povoljne za redoks reakcije [104]. Pored toga, sa porastom temperature, potencijal za početak evolucije kiseonika opada, tako da se ivice CV dijagrama u blizini  $0,8$  V izobličene sa naglim porastom struje [69]. Ovo je posledica razgradnje elektrolita. Ovo je posebno izraženo pri temperaturi od  $60$  °C. CV profili ovih A-ITC elektrode postaju više iskrivljeni, od odgovarajućeg pravougaonog oblika, pri nižim radnim temperaturama. Ovo ponašanje je povezano sa povećanjem unutrašnjeg otpora sa smanjenjem temperature. Jonska provodljivost utiče na performanse superkondenzatora u pogledu njegove kapacitivnosti i otpornosti. Pored svega navedenog elektroliti na bazi vode imaju fazne promene blizu svojih tačaka smrzavanja. Na primer, tačka smrzavanja sumporne kiseline (koncentracije 96%) je oko  $-20$  °C, što dovodi do slabog odziva, sporijeg porasta struje i zaobljenih ugla pravougaonika primećeni su na početku procesa punjenja i pražnjenja pri nižim temperaturama. Ova je već izraženo pri temp od  $-5$  °C za  $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ . Jonska provodljivost elektrolita raste sa temperaturom zbog povećane pokretljivosti jona.

Slika 36. predstavlja ciklični voltamogram u opsegu temperatura  $-5$  do  $60$  °C pri brzini skeniranja od  $200$  mV/s.



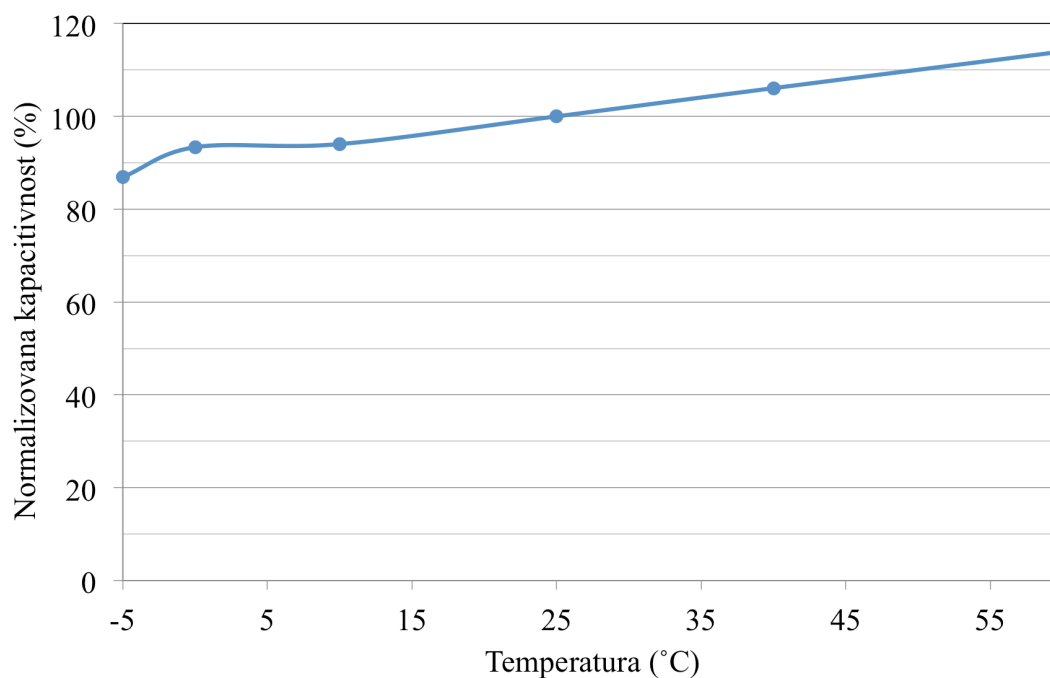
Slika 36: Ciklični voltamogram u opsegu temperatura  $-5$  do  $60$  °C u  $1\text{M H}_2\text{SO}_4$  pri brzini skeniranja od  $200$  mV/s.

Uočljivo je da se pri velikoj brzini skeniranja, pri povišenoj temperaturi, zadržava donekle oblik CV kriva dok on se za temperaturu  $-5$  °C nema nikakav pravougaoni oblik i jako malu



površinu. Površine koje pokrivaju CV dijagrami su sve veće kako se radna temperatura povećava, što ukazuje da njihovi specifični kapaciteti postaju veći pri višim temperaturama. Ovo zapažanje se može objasniti poboljšanom kinetikom jona. CV profili ovih elektroda postaju izobličeni, od odgovarajućeg pravougaonog oblika, pri nižim radnim temperaturama. Jonska provodljivost utiče na performanse superkondenzatora u pogledu njegove kapacitivnosti i otpornosti. Jonska provodljivost elektrolita raste sa temperaturom zbog povećane pokretljivosti jona.

Slika 37 predstavlja zavisnost gravimetrijske kapacitivnosti od temperature normalizovanu sa gravimetrijskom kapacitivnošću na sobnoj temperaturi izraženu u procentima.



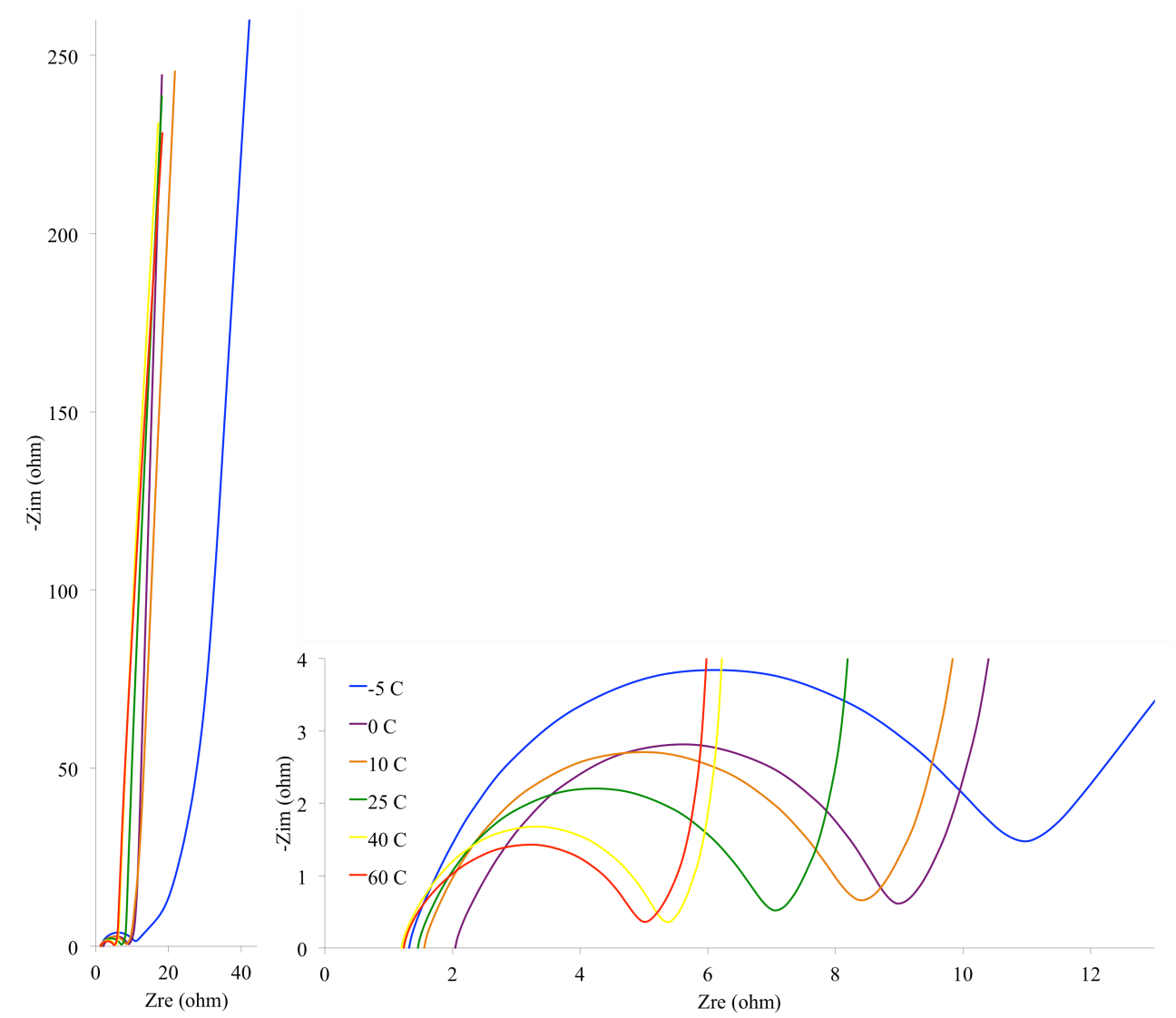
Slika 37. Normalizovana gravimetrijska kapacitivnost u zavisnosti od temperature. Normalizovana sa kapacitivnošću na sobnoj temperaturi u procentima.

Sa dijagrama se vidi se da porast kapacitivnosti na temperaturi od 60 °C iznosi 14% , u odnosu na vrednost na sobnoj temperaturi. Sa druge strane na temperaturi od -5°C kapacitivnost opada za oko 13%.

## 6.6.2. Uticaj temperature - Elektrohemijska impedansna spektroskopija

Uticaji ovog toplotnog fenomena na vrednosti kapacitivnosti mogu se dalje objasniti EIS merenjima i čime se može steći uvid u temperaturnu zavisnost otpornih i kapacitivnih elemenata i njihove efekte na performanse elektrode. Termička karakteristika poroznih ugljeničnih elektroda je dodatni faktor koji je presudan za procenu veka trajanja i efikasnosti skladištenja energije kod superkondenzatora. Generalno, radna temperatura može dramatično uticati na kinetiku i difuziju jona i rezultira promenljivim unutrašnjim otporom i propadanjem elektrolita i elektrode.

Na slici 38 prikazane su Nikvistove krive u frekvencijskom opsegu od 100 kHz do 10 mHz na različitim temperaturama od -5 do 60 °C.



Slika 38: Impedansni odziv pri temperaturama u opsegu od -5 do 60 °C (levo) i uvećan deo dijagrama pri visokim učestanostima.

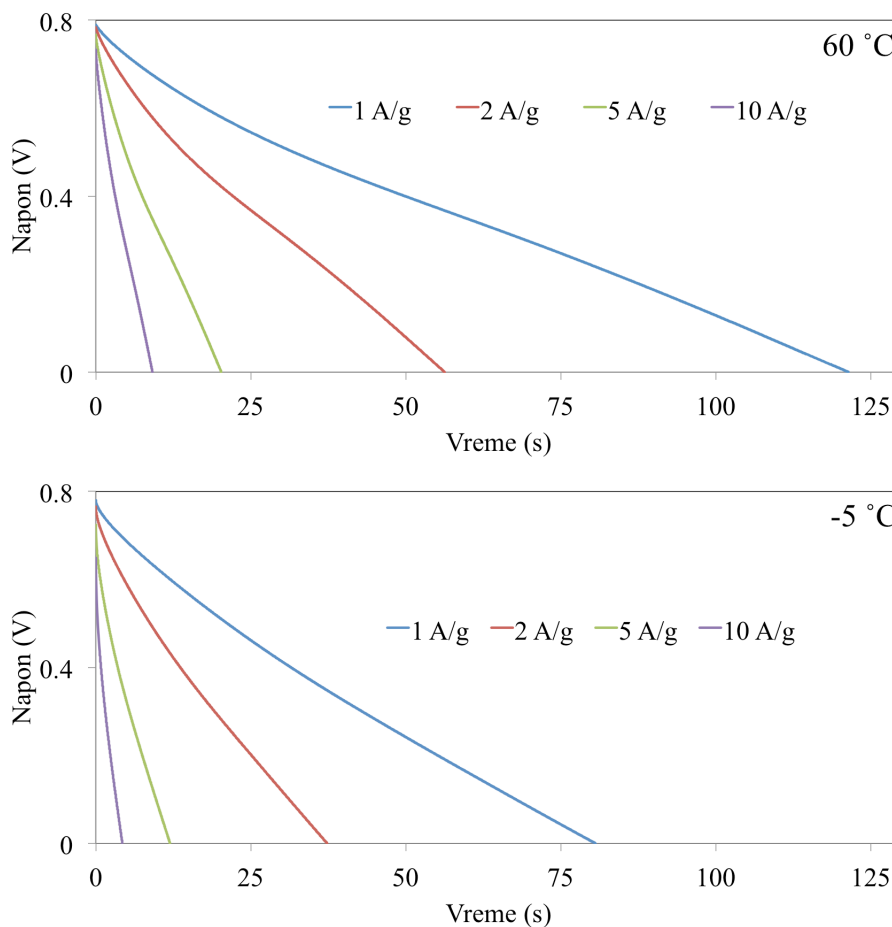
Vrednost  $R_s$  opada sa porastom temperature od -5 do 60 °C, Slika 39. Smanjenje je uzrokovano povećanjem provodljivosti elektrolita usled povećane pokretljivosti jona u elektrolitu sa povećanjem temperature. S padom temperature smanjuje se specifični kapacitet. Ovaj fenomen se može objasniti povećanom otporom vodenih elektrolita sa padom temperature. Na višim radnim temperaturama povećava se kretanje jona unutar mikro pora. U rasponu niskih temperatura, jonske

interakcije postaju važnije za određivanje specifične kapacitivnosti i unutrašnji otpor. Jača adsorpcija između adsorbiranih jona i mikro pora nižu temperaturu zavisnost u ovom temperaturnom opsegu. specifični kapacitet i unutrašnji otpor elektrode su, međutim, visoko zavisne od temperature u ovom opsegu.

Otpor curenja ćelije na niskim frekvencijama se smanjuje kako temperatura raste od 0 do 60 ° C. Niži otpor curenja podrazumeva veću struju curenja koja uzrokuje da se ćelija brže samoisprazni. Jonska provodljivost vodenih elektrolita snažno zavisi od koncentracije. Rezultat sugerise da se na povišenoj temperaturi može dobiti bolja kinetika elektrode, što je u skladu sa rezultatima iz analize ciklične voltametrije. Rastuća temperatura povećava jonsku provodljivost elektrolita dok je veća koncentracija elektrolita nadoknađuje. Presek x-ose u visokofrekventnom području odnosi se na omski otpor elektrolita, dok prečnik sledećeg polukruga u srednjefrekventnom području daje informacije o međufaznom otporu uređaja. Kapacitivno ponašanje elektrolita istražuje se proučavanjem nagiba odgovarajućih vertikalnih krivih.

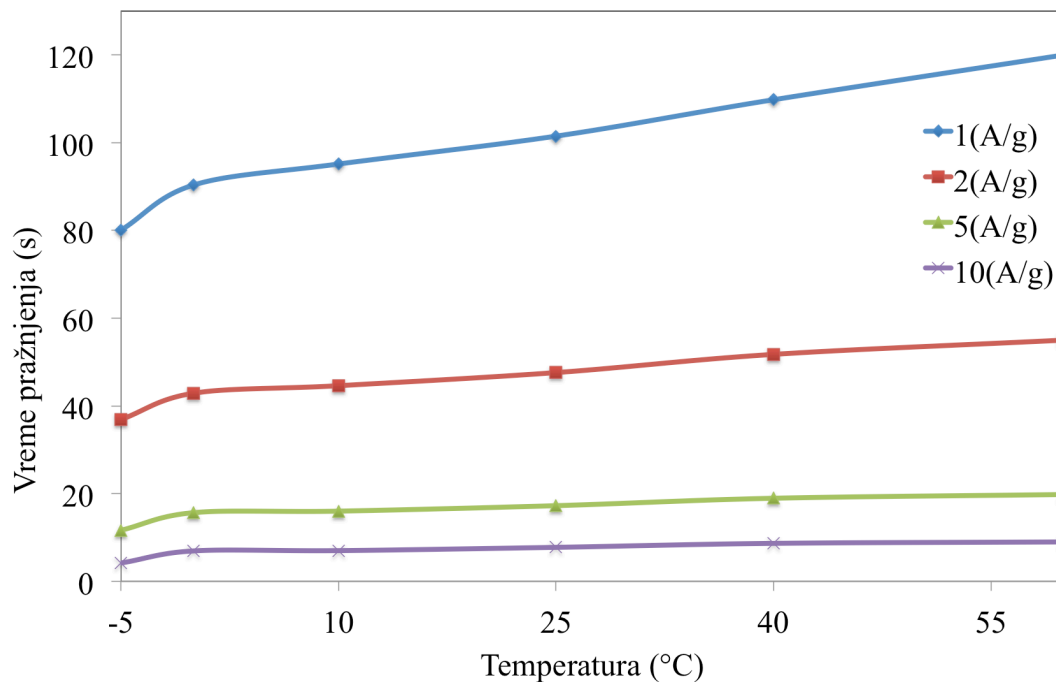
### 6.6.3. Uticaj temperature - Galvanostatsko punjenje i pražnjenje

Pitanje uticaja temperature na karakteristike superkondenzata, kao i sposobnost zadržavanja određenog nivoa performansi, uključujući kapacitet, unutrašnji otpor i gustinu snage/energije. Ove karakteristike mogu se proceniti merenjem galvanostatičkog punjenja/pražnjenja. Slika 39 prikazuje krive pražnjenja ćelije pri različitim gustini struje od 1 do 10 A/g. za 60 °C (gornji grafiki) i -5°C (donji grafik).



Slika 39: Pražnjenje različitim gustinama struje pri temperaturi: 60 °C (gornji grafik) i -5 °C (donji grafik).

Na slici 40 prikazana je zavisnost brzine pražnjenja od temperature za različite gustine struje pražnjenja od 1 do 10 A/g.



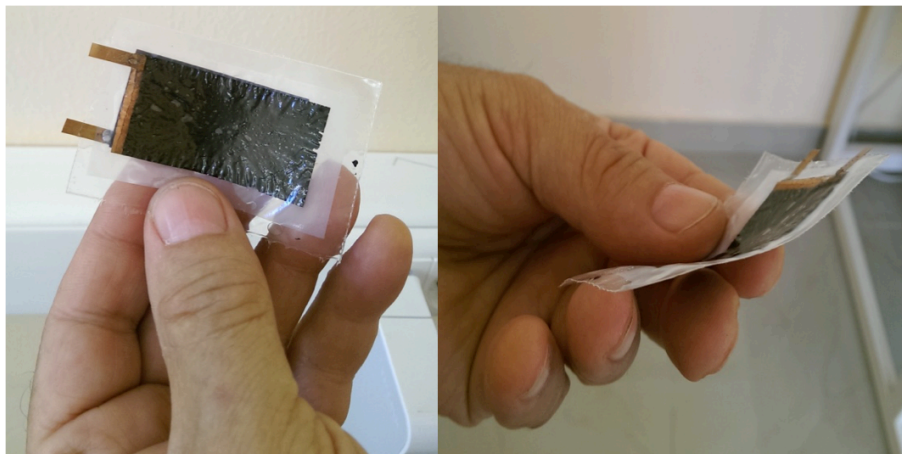
Slika 40: Zavisnost brzine pražnjenja od temperature za različite gustine struje pražnjenja.

IR pad je primećen na početku procesa pražnjenja. Pad napona (omski pad) korišćen je za procenu odstupanja serijskog otpora sa promenom temperature. Po pitanju uticaja temperature na unutrašnji otpor, korišćeni vodeni elektrolit je pokazao porast serijskog otpora od 10%. Ovo se pripisuje nestabilnosti elektrolita u blizini temperature smrzavanja. Štaviše, treba primetiti da varijacije ekvivalentnog serijskog otpora i kapacitivnosti mogu rezultirati smanjenjem gustine energije/snage.

## 7. Laboratorijski prototip fleksibilnog superkondenzatora sa elektrodama od aktiviranog ugljenika sa jonskom tragovima

Nakon detaljne karakterizacije elektroda, ovog novog A-ITC materijala u troelektrodnoj ćeliji, napravljen je dvoelektrodni fleksibilan kondenzator da bi se demonstrirala realna primena sintetisanog materijala za primene u fleksibilnoj elektronici. Treba napomenuti da od sintetisanog i karakterisanog materijala do praktičnih uređaja postoji čitav niz tehnoloških prepreka koje se moraju rešiti. Problem kontakta strujnog kolektora i elektrodnog materijala i problem pakovanja u fleksibilno kućište samo su neki od problema i svi su van domašaja istraživanja ove doktorske disertacije. Uprkos ovim izazovima napravljen je prototip fleksibilnog kondenzatora sa dve elektrode od A-ITC-40 materijala.

Na Slici 41 date su fotografije laboratorijskog prototipa fleksibilnog superkondenzatora sa A-ITC-40 elektrodama.



Slika 41: Laboratorijski prototip fleksibilnog kondenzatora sa A-ITC-40 elektrodama razvijenim u okviru ove disertacije.

Dimenzije elektrodnog materijala su 2.4x5.3 cm. Debljina svake od elektroda je 22  $\mu\text{m}$ , dok ukupna masa elektroda iznosi 70 mg. Kao strujni kolektor korišćeni su tanki bakarni limovi koji su provodnim lepkom zalepljeni na ivice A-ITC-40 elektroda. Pošto je korišćen provodni lepak na bazi koloidnog srebra korišćen je neutralni (ne korozivni) natrijum sulfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) kao elektrolit. Ovaj vodeni elektrolit ima brojne prednosti, između ostalog, jako je jeftin, nekorozivan i omogućava korišćenje sa raznim strujnim kolektorima [30]. Pored ovoga  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  je ekološki prihvatljiv elektrolit. Kao separator u laboratorijskom prototipu korišćen je reciklirani komercijalni separator iz stare baterije mobilnog telefona. Kućište kondenzatora napravljeno je varenjem dva parčeta tanke plastične folije. Dimenzije celog uređaja su 3.5x5.8 cm dok je ukupna debljina uređaja bila oko 0.5 mm. Masa celog laboratorijskog prototipa iznosi 1.6g. Mase elektroda predstavljaju 4.4% od ukupne mase uređaja.

Tehnike merenja u obe konfiguracije sa dve i tri elektrode su gotovo iste. Ipak, upoređivanje dobijenih vrednosti može dovesti do dvosmislenosti, jer postoje pogrešna tumačenja. Literaturne vrednosti specifične kapacitivnosti obično navode kapacitet jedne ugljenične elektrode, dobijene iz laboratorijske ćelije sa tri elektrode. Zato ćemo se ovde pozabaviti načinom računanja specifičnog kapaciteta dvoelektrodnog i sistema sa tri elektrode. Pod pretpostavkom da obe elektrode u

dvoelektrodnoj ćeliji imaju ista svojstva i da je težina svake pojedinačne elektrode  $m$ , tada specifična kapacitivnost  $C_s$  dvoelektrodnog uređaja data je jednačinom:

$$C_s = \frac{C_U}{2m}, \quad (15)$$

gde  $C_U$  predstavlja ukupnu kapacitivnost uređaja. Pošto je uređaj simetričan i masa obe elektrode ista ukupna kapacitivnost (redna veza dve kapacitivnosti elektroda) je:

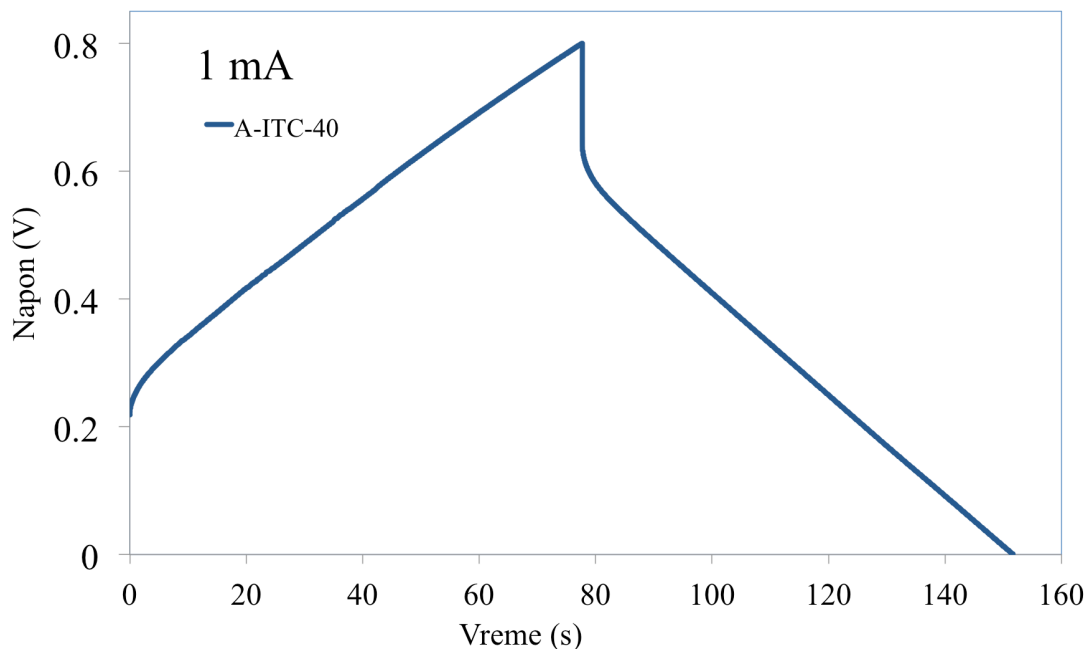
$$C_U = \frac{C}{2}, \quad (16)$$

gde je  $C$  kapacitivnost jedne elektrode. Kombinovanjem prethodne dve jednačine dobijamo jednačinu za specifičnu kapacitivnos tvoelektrodne ćelije kao:

$$C_s = \frac{1}{4} \frac{C}{m}. \quad (17)$$

Izraz za specifični kapacitet u prethodnoj jednačini nam pokazuje da za jednu elektrodu (kao u slučaju merenja u troelektrodnom sistemu), specifična kapacitivnosti može biti četverostruko veća od vrednosti za realan dvoelektrodni uređaj od istog materijala. Razlika između vrednosti pojedinačnih elektroda i specifikacija za kompletan kondenzator je od velike važnosti. Kad god su date specifikacije parametara superkondenzatora, treba navesti da li vrednosti odgovaraju za merenje jedne elektrode ili za kompletan kondenzator. Razlika između ove dve situacije je faktor četiri i samim tim značajan.

Na slici 42 predstavljen je jedan ciklus punjenja i pražnjenja za laboratorijski prototip sa konstantnom strujom od 1 mA.



Slika 42. Ciklus punjenja i pražnjenja pri cikliranju konstantnom strujom od 1 mA za laboratorijski prototip fleksibilnog kondenzatora sa A-ITC-40 elektrodama.

Veliki pad napona na početku pražnjenja (IR drop) prvenstveno je posledica velikog kontaktnog otpora između elektrode i strujnog kolektora. Inače grafikon prikazuje gotovo linearnu krivu punjenja i pražnjenja koja formira simetrični trougao. Specifična energija uređaja može se predstaviti jednačinom:

$$E_s = \frac{1}{2} \cdot V_0 \cdot I \cdot t_d, \quad (18)$$

gde je  $I$  struja punjenja/pražnjenja a  $t_d$  vreme pražnjenja.  $V_0$  je maksimalna vrednost napona. Deljenjem jednačine 18 sa odgovarajućim normalizacionim parametrom i faktorom od 3600 dobijamo specifičnu energiju Wh.

Specifična snaga data je izrazom:

$$P_s = \frac{E_s}{t_d} = \frac{V_0}{4mESR}, \quad (19)$$

gde je  $m$  masa uređaja a  $ESR$  ekvivalentni serijski otpor koji možemo dobiti iz IR pada pri ciklusu pražnjenja.

## 8. Zaključak

U okviru ove disertacije uveden je novi postupak za sintezu elektroda fleksibilnih superkondenzatora. Zračenjem komercijalne Kapton folije Kr jonima visoke energije, i naknadnim hemijskim etovanjem duž upisanih jonskih tragova pokazano je da je moguće formiranje kanala različite geometrije po preseku elektrode. Naknadno, jednostavnim i jednostepenim, postupkom karbonizacije i aktivacije u CO<sub>2</sub> atmosferi proizveden je potpuno nov elektrodni materijal od aktiviranog ugljenika za fleksibilne superkondenzatore, kome je dat naziv aktiviranog ugljenik sa jonskim tragovima (*Activated Ion-Track Carbon A-ITC*). Pod blagim uslovima aktivacije od 40 min na 910 °C u CO<sub>2</sub> atmosferi nastaju isključivo subnanometrijske pore, sa prosečnom veličinom pore od 0.62 nm, u tankom površinskom sloju. Dodavanjem kanala u strukturu elektroda omogućena je aktivacija unutar materijala oko površine kanala i povećana, pretežno mikroporozna, površina u kontaktu sa elektrolitom. Kao rezultat povećan je zapreminski, površinski i gravimetrijski kapacitet elektroda fleksibilnih kondenzatora. Takođe, pokazano je da proces formiranja kanala utiče na sastav površinskih funkcionalnih grupa koje doprinose kapacitivnosti. Najveći kapaciteti (površinski - 494 mF/cm<sup>2</sup>, zapreminski - 224 F/cm<sup>3</sup> i gravimetrijski - 178 F/g) dobijeni su za uzorke hemijski nagrizane u dužini od 40 minuta. Uvođenjem kanala kroz tanku film elektrodu takođe je povećana brzina superkondenzatora. Pri cikliranju A-ITC uzoraka tokom 10 000 ciklusa punjenja i pražnjenja pokazana je izvanredna stabilnost kapacitivnosti. Važno je istaći da je A-ITC samonosivi, bez dodatnih veziva i provodnih aditiva. Važno je nagovestiti da je materijal dobijen polazeći od komercijalne Kapton folije koja se ozračuje u industrijskim razmerama i dostupna je na tržištu. Na osnovu ovih rezultata možemo zaključiti da su elektrode A-ITC obećavajući materijal za tanke film i fleksibilne superkondenzatore. Važno je istaći da postoji mnogo mogućnosti za dalje poboljšanje svojstava A-ITC optimizacijom oblika, dimenzija, orijentacije i gustine kanala, kao i debljine početne polimerne folije. Kroz ovu disertaciju istaknut je značaj interdisciplinarnog pristupa pri dizajniranju novih uređaja za skladištenje energije za fleksibilnu elektroniku. Moraju se povezati znanja iz elektrotehnike sa znanjima iz nauke o materijalima i elektrohemije da bi dobili nove uređaje za skladištenje energije koji su od ključnog značaja kao osnovni gradivni element svih kola energetske elektronike. Posebna vrednost ovog doktorata je razvijeni laboratorijski prototip fleksibilnog kondenzatora sa A-ITC elektrodama kojim je demonstrirana realna primena sintetisanog materijala za primene u fleksibilnoj elektronici.



## Literatura

- [1] S. Sabihuddin, A. E. Kiprakis, and M. Mueller, “A numerical and graphical review of energy storage technologies,” *Energies*, vol. 8, no. 1. MDPI AG, pp. 172–216, Dec. 29, 2015, doi: 10.3390/en8010172.
- [2] B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors*. Springer US, 1999.
- [3] P. Simon and Y. Gogotsi, “Materials for electrochemical capacitors,” *Nat. Mater.*, vol. 7, no. 11, pp. 845–54, Nov. 2008, doi: 10.1038/nmat2297.
- [4] J. Kang, S. Atashin, S. H. Jayaram, and J. Z. Wen, “Frequency and temperature dependent electrochemical characteristics of carbon-based electrodes made of commercialized activated carbon, graphene and single-walled carbon nanotube,” *Carbon N. Y.*, vol. 111, pp. 338–349, Jan. 2017, doi: 10.1016/J.CARBON.2016.10.017.
- [5] W. Schmittinger and A. Vahidi, “A review of the main parameters influencing long-term performance and durability of PEM fuel cells,” *J. Power Sources*, vol. 180, no. 1, pp. 1–14, May 2008, doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.01.070.
- [6] J. Chmiola, G. Yushin, R. Dash, and Y. Gogotsi, “Effect of pore size and surface area of carbide derived carbons on specific capacitance,” *J. Power Sources*, vol. 158, no. 1, pp. 765–772, Jul. 2006, doi: 10.1016/J.JPOWSOUR.2005.09.008.
- [7] P. Kreczanik, P. Venet, A. Hijazi, G. Clerc, S. Member, and A. T. B. Presentation, “Study of Supercapacitor Aging and Lifetime Estimation According to Voltage , Temperature , and RMS Current,” vol. 61, no. 9, pp. 4895–4902, 2014.
- [8] B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*. Springer US, 1999.
- [9] S. Chen, R. Ramachandran, V. Mani, and R. Saraswathi, “Recent Advancements in Electrode Materials for the High- performance Electrochemical Supercapacitors: A Review,” vol. 9, pp. 4072–4085, 2014.
- [10] M. Beidaghi and Y. Gogotsi, “Capacitive energy storage in micro-scale devices: recent advances in design and fabrication of micro-supercapacitors,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 3, p. 867, Feb. 2014, doi: 10.1039/c3ee43526a.
- [11] Y. M. Volkovich, D. a. Bograchev, a. a. Mikhailin, and V. S. Bagotsky, “Supercapacitor carbon electrodes with high capacitance,” *J. Solid State Electrochem.*, vol. 18, no. 5, pp. 1351–1363, Oct. 2013, doi: 10.1007/s10008-013-2271-4.
- [12] Y. Gogotsi and P. Simon, “True Performance Metrics in Electrochemical Energy Storage,” *Sci. Mag.*, vol. 334, pp. 917–918, Nov. 2011, Accessed: Sep. 24, 2015. [Online]. Available: <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00714212/>.
- [13] T. Sun *et al.*, “Facile preparation of porous N-doped carbon via a one-step carbonization/activation treatment of polyvinylpyrrolidone/melamine formaldehyde resin with ammonium carbonate and its enhanced electrochemical performances for supercapacitors,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 28, no. 12, pp. 8993–9002, Jun. 2017, doi: 10.1007/s10854-017-6630-2.

- [14] X. Ye, Q. Zhou, C. Jia, Z. Tang, Y. Zhu, and Z. Wan, "Producing large-area, foldable graphene paper from graphite oxide suspensions by in-situ chemical reduction process," *Carbon N. Y.*, vol. 114, pp. 424–434, Apr. 2017, doi: 10.1016/J.CARBON.2016.11.081.
- [15] N. Jung *et al.*, "Synthesis of Chemically Bonded Graphene/Carbon Nanotube Composites and their Application in Large Volumetric Capacitance Supercapacitors," *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 47, pp. 6854–6858, Dec. 2013, doi: 10.1002/adma.201302788.
- [16] C. Zhang, W. Lv, Y. Tao, and Q.-H. Yang, "Towards superior volumetric performance: design and preparation of novel carbon materials for energy storage," *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 5, pp. 1390–1403, May 2015, doi: 10.1039/C5EE00389J.
- [17] P. Simon, Y. Gogotsi, and B. Dunn, "Materials science. Where do batteries end and supercapacitors begin?," *Science*, vol. 343, no. 6176, pp. 1210–1, Mar. 2014, doi: 10.1126/science.1249625.
- [18] D. Zhang, M. Miao, H. Niu, and Z. Wei, "Core-spun carbon nanotube yarn supercapacitors for wearable electronic textiles.," *ACS Nano*, vol. 8, no. 5, pp. 4571–9, May 2014, doi: 10.1021/nn5001386.
- [19] Y. Xu, Z. Lin, X. Huang, Y. Liu, Y. Huang, and X. Duan, "Flexible Solid-State Supercapacitors Based on Three-Dimensional Graphene Hydrogel Films," *ACS Nano*, vol. 7, no. 5, pp. 4042–4049, May 2013, doi: 10.1021/nn4000836.
- [20] X. Jin, F. Kong, P. Zeng, Q. Deng, and H. Xu, "Joint Management of Energy Harvesting, Storage, and Usage for Green Wireless Sensor Networks," *Int. J. Distrib. Sens. Networks*, vol. 2014, no. X, pp. 1–13, 2014, doi: 10.1155/2014/250236.
- [21] Q. Wang, J. Yan, and Z. Fan, "Carbon materials for high volumetric performance supercapacitors: design, progress, challenges and opportunities," *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no. 3, pp. 729–762, Mar. 2016, doi: 10.1039/C5EE03109E.
- [22] X. Han *et al.*, "Scalable Holey Graphene Synthesis and Dense Electrode Fabrication toward High-Performance Ultracapacitors," *ACS Nano*, vol. 8, no. 8, pp. 8255–8265, Aug. 2014, doi: 10.1021/nn502635y.
- [23] J. Chmiola, G. Yushin, R. Dash, and Y. Gogotsi, "Effect of pore size and surface area of carbide derived carbons on specific capacitance," *J. Power Sources*, vol. 158, no. 1, pp. 765–772, Jul. 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.09.008.
- [24] J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, and P. L. Taberna, "Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer.," *Science*, vol. 313, no. 5794, pp. 1760–3, Sep. 2006, doi: 10.1126/science.1132195.
- [25] J. Kang, J. Wen, S. H. Jayaram, A. Yu, and X. Wang, "Development of an equivalent circuit model for electrochemical double layer capacitors (EDLCs) with distinct electrolytes," *Electrochim. Acta*, vol. 115, pp. 587–598, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2013.11.002.
- [26] P. Simon and Y. Gogotsi, "Capacitive energy storage in nanostructured carbon-electrolyte systems.," *Acc. Chem. Res.*, vol. 46, no. 5, pp. 1094–103, May 2013, doi: 10.1021/ar200306b.
- [27] D. T. L. Galhena, B. C. Bayer, S. Hofmann, and G. A. J. Amaratunga, "Understanding Capacitance Variation in Sub-nanometer Pores by in Situ Tuning of Interlayer Constrictions.," *ACS Nano*, vol. 10, no. 1, pp. 747–54, Jan. 2016, doi:

10.1021/acsnano.5b05819.

- [28] H. Zhang *et al.*, “Self-generating graphene and porous nanocarbon composites for capacitive energy storage,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 21, pp. 11277–11286, May 2015, doi: 10.1039/C5TA01783A.
- [29] A. Singh, M. A. Akhtar, and A. Chandra, “Trade-off between capacitance and cycling at elevated temperatures in redox additive aqueous electrolyte based high performance asymmetric supercapacitors,” *Electrochim. Acta*, vol. 229, pp. 291–298, Mar. 2017, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2017.01.167.
- [30] K. Fic, G. Lota, M. Meller, and E. Frackowiak, “Novel insight into neutral medium as electrolyte for high-voltage supercapacitors,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 2, pp. 5842–5850, Jan. 2012, doi: 10.1039/C1EE02262H.
- [31] S. W. Xu *et al.*, “Temperature-dependent performance of carbon-based supercapacitors with water-in-salt electrolyte,” *J. Power Sources*, vol. 441, p. 227220, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.jpowsour.2019.227220.
- [32] H. Yang, Y. Tang, X. Huang, L. Wang, and Q. Zhang, “Activated porous carbon derived from walnut shells with promising material properties for supercapacitors,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 28, no. 24, pp. 18637–18645, Dec. 2017, doi: 10.1007/s10854-017-7813-6.
- [33] H. Li *et al.*, “Lignin-derived interconnected hierarchical porous carbon monolith with large areal/volumetric capacitances for supercapacitor,” *Carbon N. Y.*, vol. 100, pp. 151–157, Apr. 2016, doi: 10.1016/J.CARBON.2015.12.075.
- [34] J. Kang, J. Wen, S. H. Jayaram, A. Yu, and X. Wang, “Development of an equivalent circuit model for electrochemical double layer capacitors (EDLCs) with distinct electrolytes,” *Electrochim. Acta*, vol. 115, pp. 587–598, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2013.11.002.
- [35] X. Wang, A. Yuan, and Y. Wang, “Supercapacitive behaviors and their temperature dependence of sol–gel synthesized nanostructured manganese dioxide in lithium hydroxide electrolyte,” *J. Power Sources*, vol. 172, no. 2, pp. 1007–1011, Oct. 2007, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.07.066.
- [36] H. Yang, Y. Tang, X. Huang, L. Wang, and Q. Zhang, “Activated porous carbon derived from walnut shells with promising material properties for supercapacitors,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 28, no. 24, pp. 18637–18645, Dec. 2017, doi: 10.1007/s10854-017-7813-6.
- [37] F. Huang, Y. Sui, F. Wei, J. Qi, Q. Meng, and Y. He, “Ni<sub>3</sub>S<sub>4</sub> supported on carbon cloth for high-performance flexible all-solid-state asymmetric supercapacitors,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, pp. 1–12, Nov. 2017, doi: 10.1007/s10854-017-8175-9.
- [38] L. Huang, C. Li, and G. Shi, “High-performance and flexible electrochemical capacitors based on graphene/polymer composite films,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 4, pp. 968–974, Dec. 2014, doi: 10.1039/C3TA14511E.
- [39] Z. Huang *et al.*, “Facile and scalable synthesis of hierarchically porous graphene architecture for hydrogen storage and high-rate supercapacitors,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 28, no. 23, pp. 17675–17681, Dec. 2017, doi: 10.1007/s10854-017-7705-9.
- [40] D. T. Pham *et al.*, “Carbon Nanotube-Bridged Graphene 3D Building Blocks for Ultrafast

- Compact Supercapacitors,” *ACS Nano*, vol. 9, no. 2, pp. 2018–2027, Feb. 2015, doi: 10.1021/nn507079x.
- [41] L. Jiang, L. Sheng, C. Long, and Z. Fan, “Densely packed graphene nanomesh-carbon nanotube hybrid film for ultra-high volumetric performance supercapacitors,” *Nano Energy*, vol. 11, pp. 471–480, Jan. 2015, doi: 10.1016/J.NANOEN.2014.11.007.
- [42] X. Yu, J. Wang, Z.-H. Huang, W. Shen, and F. Kang, “Ordered mesoporous carbon nanospheres as electrode materials for high-performance supercapacitors,” *Electrochem. commun.*, vol. 36, pp. 66–70, Nov. 2013, doi: 10.1016/J.ELECOM.2013.09.010.
- [43] A. . Ektessabi and S. Hakamata, “XPS study of ion beam modified polyimide films,” *Thin Solid Films*, vol. 377–378, pp. 621–625, Dec. 2000, doi: 10.1016/S0040-6090(00)01444-9.
- [44] L. Alfonta *et al.*, “Strategies towards advanced ion track-based biosensors,” *Radiat. Eff. Defects Solids*, vol. 164, no. 7–8, pp. 431–437, Aug. 2009, doi: 10.1080/10420150902949522.
- [45] S. Buller, M. Thele, R. W. A. A. DeDoncker, and E. Karden, “Impedance-Based Simulation Models of Supercapacitors and Li-Ion Batteries for Power Electronic Applications,” *IEEE Trans. Ind. Appl.*, vol. 41, no. 3, pp. 742–747, May 2005, doi: 10.1109/TIA.2005.847280.
- [46] E. Karden, S. Buller, and R. W. De Doncker, “A frequency-domain approach to dynamical modeling of electrochemical power sources,” *Electrochim. Acta*, vol. 47, no. 13–14, pp. 2347–2356, May 2002, doi: 10.1016/S0013-4686(02)00091-9.
- [47] S. Buller, S. Member, E. Karden, D. Kok, and R. W. De Doncker, “Modeling the Dynamic Behavior of Supercapacitors Using Impedance Spectroscopy,” vol. 38, no. 6, pp. 1622–1626, 2002.
- [48] L. Zhang *et al.*, “Flexible Asymmetrical Solid-State Supercapacitors Based on Laboratory Filter Paper,” *ACS Nano*, vol. 10, no. 1, pp. 1273–82, Jan. 2016, doi: 10.1021/acsnano.5b06648.
- [49] M. E. Toimil-Molares, “Characterization and properties of micro- and nanowires of controlled size, composition, and geometry fabricated by electrodeposition and ion-track technology,” *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 3, no. 1, pp. 860–83, Jan. 2012, doi: 10.3762/bjnano.3.97.
- [50] L. Zubietta and R. Bonert, “Characterization of double-layer capacitors for power electronics applications,” *IEEE Trans. Ind. Appl.*, vol. 36, no. 1, pp. 199–205, 2000, doi: 10.1109/28.821816.
- [51] R. Faranda, “A new parameters identification procedure for simplified double layer capacitor two-branch model,” *Electr. Power Syst. Res.*, vol. 80, no. 4, pp. 363–371, Apr. 2010, doi: 10.1016/j.epsr.2009.10.024.
- [52] R. de Levie, “On porous electrodes in electrolyte solutions: I. Capacitance effects,” *Electrochim. Acta*, vol. 8, pp. 751–780, 1963.
- [53] C. Trautmann, W. Bröchle, R. Spohr, J. Vetter, and N. Angert, “Pore geometry of etched ion tracks in polyimide,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 111, no. 1–2, pp. 70–74, Apr. 1996, doi: 10.1016/0168-583X(95)01264-8.
- [54] J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, P. Bueno, E. Longo, and L. O. . Bulhões, “Impedance of

- constant phase element (CPE)-blocked diffusion in film electrodes,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 452, no. 2, pp. 229–234, 1998.
- [55] B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [56] D. C. Grahame, “The electrical double layer and the theory of electrocapillarity,” *Chem. Rev.*, vol. 41, no. 3, pp. 441–501, Dec. 1947, doi: 10.1021/cr60130a002.
- [57] Z. Laušević, P. Y. Apel, and I. V. Blonskaya, “The production of porous glassy carbon membranes from swift heavy ion irradiated Kapton,” *Carbon N. Y.*, vol. 49, no. 14, pp. 4948–4950, Nov. 2011, doi: 10.1016/j.carbon.2011.06.084.
- [58] D. Hulicova-Jurcakova, M. Seredych, G. Q. Lu, and T. J. Bandosz, “Combined Effect of Nitrogen- and Oxygen-Containing Functional Groups of Microporous Activated Carbon on its Electrochemical Performance in Supercapacitors,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19, no. 3, pp. 438–447, Feb. 2009, doi: 10.1002/adfm.200801236.
- [59] Y. Qin *et al.*, “Lightweight, Superelastic, and Mechanically Flexible Graphene/Polyimide Nanocomposite Foam for Strain Sensor Application,” *ACS Nano*, vol. 9, no. 9, pp. 8933–41, Sep. 2015, doi: 10.1021/acsnano.5b02781.
- [60] Q. Wang, J. Yan, and Z. Fan, “Carbon materials for high volumetric performance supercapacitors: design, progress, challenges and opportunities,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no. 3, pp. 729–762, Mar. 2016, doi: 10.1039/C5EE03109E.
- [61] C. Masarapu, H. F. Zeng, K. H. Hung, and B. Wei, “Effect of temperature on the capacitance of carbon nanotube supercapacitors,” *ACS Nano*, vol. 3, no. 8, pp. 2199–206, Aug. 2009, doi: 10.1021/mn900500n.
- [62] R. Kötz, M. Hahn, and R. Gallay, “Temperature behavior and impedance fundamentals of supercapacitors,” *J. Power Sources*, vol. 154, no. 2, pp. 550–555, Mar. 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.10.048.
- [63] Z. Laušević, P. Y. Apel, J. B. Krstić, and I. V. Blonskaya, “Porous carbon thin films for electrochemical capacitors,” *Carbon N. Y.*, vol. 64, pp. 456–463, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.carbon.2013.07.098.
- [64] Z. Lin *et al.*, “Superior Capacitance of Functionalized Graphene,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 14, pp. 7120–7125, Apr. 2011, doi: 10.1021/jp2007073.
- [65] I. Sadli, M. Urbain, M. Hinaje, J.-P. Martin, S. Raël, and B. Davat, “Contributions of fractional differentiation to the modelling of electric double layer capacitance,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 51, no. 12, pp. 2993–2999, Dec. 2010, doi: 10.1016/j.enconman.2010.06.045.
- [66] P. Apel, “Swift ion effects in polymers: industrial applications,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 208, pp. 11–20, Aug. 2003, doi: 10.1016/S0168-583X(03)00634-7.
- [67] B. E. Fischer and R. Spohr, “Production and use of nuclear tracks: imprinting structure on solids,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 55, no. 4, pp. 907–948, Oct. 1983, doi: 10.1103/RevModPhys.55.907.
- [68] M. Seredych, D. Hulicova-Jurcakova, G. Q. Lu, and T. J. Bandosz, “Surface functional

groups of carbons and the effects of their chemical character, density and accessibility to ions on electrochemical performance,” *Carbon N. Y.*, vol. 46, no. 11, pp. 1475–1488, Sep. 2008, doi: 10.1016/j.carbon.2008.06.027.

- [69] P. Liu, M. Verbrugge, and S. Soukiazian, “Influence of temperature and electrolyte on the performance of activated-carbon supercapacitors,” *J. Power Sources*, vol. 156, no. 2, pp. 712–718, Jun. 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.05.055.
- [70] J. Kang, S. Atashin, S. H. Jayaram, and J. Z. Wen, “Frequency and temperature dependent electrochemical characteristics of carbon-based electrodes made of commercialized activated carbon, graphene and single-walled carbon nanotube,” *Carbon N. Y.*, vol. 111, pp. 338–349, Jan. 2017, doi: 10.1016/J.CARBON.2016.10.017.
- [71] E. M. V. Hoek and V. V. Tarabara, *Encyclopedia of Membrane Science and Technology*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2013.
- [72] L. Klintberg, M. Lindeberg, and G. Thornell, “Sodium hypochlorite as a developer for heavy ion tracks in polyimide,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 184, no. 4, pp. 536–543, Dec. 2001, doi: 10.1016/S0168-583X(01)00794-7.
- [73] B. A. Mei, O. Munteshari, J. Lau, B. Dunn, and L. Pilon, “Physical Interpretations of Nyquist Plots for EDLC Electrodes and Devices,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, no. 1, pp. 194–206, Jan. 2018, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b10582.
- [74] L. Klintberg, M. Lindeberg, and G. Thornell, “Sodium hypochlorite as a developer for heavy ion tracks in polyimide,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 184, no. 4, pp. 536–543, Dec. 2001, doi: 10.1016/S0168-583X(01)00794-7.
- [75] C. Trautmann, S. Bouffard, and R. Spohr, “Etching threshold for ion tracks in polyimide,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 116, no. 1–4, pp. 429–433, Aug. 1996, doi: 10.1016/0168-583X(96)00083-3.
- [76] C. Trautmann, W. Bröchle, R. Spohr, J. Vetter, and N. Angert, “Pore geometry of etched ion tracks in polyimide,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 111, no. 1–2, pp. 70–74, Apr. 1996, doi: 10.1016/0168-583X(95)01264-8.
- [77] M. Lindeberg and K. Hjort, “Interconnected nanowire clusters in polyimide for flexible circuits and magnetic sensing applications,” *Sensors Actuators, A Phys.*, vol. 105, no. 2, pp. 150–161, Jul. 2003, doi: 10.1016/S0924-4247(03)00088-8.
- [78] V. Griseri, “Polyimide Used in Space Applications,” in *Polyimide for Electronic and Electrical Engineering Applications [Working Title]*, IntechOpen, 2020.
- [79] “DuPont™ Kapton® polyimide films.” <https://www.dupont.com/electronic-materials/kapton-polyimide-film.html> (accessed May 16, 2021).
- [80] P. Laušević, P. Pejović, D. Žugić, Y. Kochnev, P. Apel, and Z. Laušević, “Improving thin film flexible supercapacitor electrode properties using ion-track technology,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, pp. 1–12, Feb. 2018, doi: 10.1007/s10854-018-8740-x.
- [81] P. L. Taberna, P. Simon, and J. F. Fauvarque, “Electrochemical Characteristics and Impedance Spectroscopy Studies of Carbon-Carbon Supercapacitors,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 150, no. 3, p. A292, Mar. 2003, doi: 10.1149/1.1543948.

- [82] M. F. El-Kady and R. B. Kaner, “Scalable fabrication of high-power graphene micro-supercapacitors for flexible and on-chip energy storage.,” *Nat. Commun.*, vol. 4, p. 1475, Jan. 2013, doi: 10.1038/ncomms2446.
- [83] Y. Xu, Z. Lin, X. Huang, Y. Liu, Y. Huang, and X. Duan, “Flexible solid-state supercapacitors based on three-dimensional graphene hydrogel films.,” *ACS Nano*, vol. 7, no. 5, pp. 4042–9, May 2013, doi: 10.1021/nn4000836.
- [84] Q. Wang, J. Yan, and Z. Fan, “Nitrogen-doped sandwich-like porous carbon nanosheets for high volumetric performance supercapacitors,” *Electrochim. Acta*, vol. 146, pp. 548–555, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2014.09.036.
- [85] Z. Laušević, P. Y. Apel, J. B. Krstić, and I. V. Blonskaya, “Porous carbon thin films for electrochemical capacitors,” *Carbon N. Y.*, vol. 64, pp. 456–463, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.carbon.2013.07.098.
- [86] J. Yan, Q. Wang, C. Lin, T. Wei, and Z. Fan, “Interconnected Frameworks with a Sandwiched Porous Carbon Layer/Graphene Hybrids for Supercapacitors with High Gravimetric and Volumetric Performances,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 4, no. 13, p. 1400500, Sep. 2014, doi: 10.1002/aenm.201400500.
- [87] N. Jung *et al.*, “Synthesis of Chemically Bonded Graphene/Carbon Nanotube Composites and their Application in Large Volumetric Capacitance Supercapacitors,” *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 47, pp. 6854–6858, Dec. 2013, doi: 10.1002/adma.201302788.
- [88] J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, and P. L. Taberna, “Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer.,” *Science*, vol. 313, no. 5794, pp. 1760–3, Sep. 2006, doi: 10.1126/science.1132195.
- [89] Z. Huang *et al.*, “Facile and scalable synthesis of hierarchically porous graphene architecture for hydrogen storage and high-rate supercapacitors,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 28, no. 23, pp. 17675–17681, Dec. 2017, doi: 10.1007/s10854-017-7705-9.
- [90] Y. Liu, Y. Chen, and J. Zhang, “Flower-like hierarchical porous nitrogen-doped carbon spheres from a facile one-step carbonization method for supercapacitors,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 28, no. 13, pp. 9301–9308, Jul. 2017, doi: 10.1007/s10854-017-6667-2.
- [91] F. Stoeckli, P. Rebstein, and L. Ballerini, “On the assessment of microporosity in active carbons, a comparison of theoretical and experimental data,” *Carbon N. Y.*, vol. 28, no. 6, pp. 907–909, 1990, Accessed: Mar. 10, 2016. [Online]. Available: <http://doc.rero.ch/record/11442>.
- [92] L. Zhang, X. Hu, Z. Wang, F. Sun, and D. G. Dorrell, “Experimental impedance investigation of an ultracapacitor at different conditions for electric vehicle applications,” *J. Power Sources*, vol. 287, pp. 129–138, Aug. 2015, doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.04.043.
- [93] C. YUAN, X. ZHANG, Q. WU, and B. GAO, “Effect of temperature on the hybrid supercapacitor based on NiO and activated carbon with alkaline polymer gel electrolyte,” *Solid State Ionics*, vol. 177, no. 13–14, pp. 1237–1242, May 2006, doi: 10.1016/j.ssi.2006.04.052.
- [94] Y. Rangom, X. S. Tang, and L. F. Nazar, “Carbon Nanotube-Based Supercapacitors with Excellent ac Line Filtering and Rate Capability via Improved Interfacial Impedance.,” *ACS*

*Nano*, vol. 9, no. 7, pp. 7248–55, Jul. 2015, doi: 10.1021/acsnano.5b02075.

- [95] P. Simon and Y. Gogotsi, “Materials for electrochemical capacitors,” *Nat. Mater.*, vol. 7, no. 11, pp. 845–854, Nov. 2008, doi: 10.1038/nmat2297.
- [96] C. Bourgerette, A. Oberlin, and M. Inagaki, “Structural and textural changes from polyimide Kapton to graphite: Part I. Optical microscopy and transmission electron microscopy,” *J. Mater. Res.*, vol. 7, no. 05, pp. 1158–1173, Jan. 2011, doi: 10.1557/JMR.1992.1158.
- [97] R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, W. A. de Heer, C. Portet, P. Simon, and P. L. Taberna, “Carbon nanotubes--the route toward applications.,” *Science*, vol. 297, no. 5582, pp. 787–92, Aug. 2002, doi: 10.1126/science.1060928.
- [98] J. H. Lee *et al.*, “Restacking-Inhibited 3D Reduced Graphene Oxide for High Performance Supercapacitor Electrodes,” *ACS Nano*, vol. 7, no. 10, pp. 9366–9374, Oct. 2013, doi: 10.1021/nn4040734.
- [99] M. Zhou, F. Pu, Z. Wang, and S. Guan, “Nitrogen-doped porous carbons through KOH activation with superior performance in supercapacitors,” *Carbon N. Y.*, vol. 68, pp. 185–194, Mar. 2014, doi: 10.1016/j.carbon.2013.10.079.
- [100] A. A. Lizzio, H. Jiang, and L. R. Radovic, “On the kinetics of carbon (Char) gasification: Reconciling models with experiments,” *Carbon N. Y.*, vol. 28, no. 1, pp. 7–19, Jan. 1990, doi: 10.1016/0008-6223(90)90087-F.
- [101] S. Ratha and A. K. Samantara, “Characterization and Performance Evaluation of Supercapacitor,” Springer, Singapore, 2018, pp. 23–43.
- [102] M. Itagaki, Y. Hatada, I. Shitanda, and K. Watanabe, “Complex impedance spectra of porous electrode with fractal structure,” *Electrochim. Acta*, vol. 55, no. 21, pp. 6255–6262, Aug. 2010, doi: 10.1016/j.electacta.2009.10.016.
- [103] K. Hung, C. Masarapu, T. Ko, and B. Wei, “Wide-temperature range operation supercapacitors from nanostructured activated carbon fabric,” *J. Power Sources*, vol. 193, no. 2, pp. 944–949, Sep. 2009, doi: 10.1016/J.JPOWSOUR.2009.01.083.
- [104] X. Wang, A. Yuan, and Y. Wang, “Supercapacitive behaviors and their temperature dependence of sol–gel synthesized nanostructured manganese dioxide in lithium hydroxide electrolyte,” *J. Power Sources*, vol. 172, no. 2, pp. 1007–1011, Oct. 2007, doi: 10.1016/J.JPOWSOUR.2007.07.066.



# Prilozi

## Prilog 1.

### Biografija

Petar Laušević rođen je 1984. godine u Beogradu. Osnovne akademske i master studije završio je na Elektrotehničkom fakultetu Univerziteta u Beogradu na odseku za Elektronika. Od 2013. godine zaposlen je u Laboratoriji za fizičku hemiju Instituta za nuklearne nauke „Vinča”. Od 2018. godine, pored rada u Institutu „Vinča”, zaposlen je i u Centru za promociju nauke u sektoru za međunarodnu saradnju.

Učestvovao je na projektu „Vodonična energija” (finansiranog od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja RS). U periodu 2013-2015. godine imao je aktivno učešće u okviru Evropskog FP7 projekta „*Efficient use of resources in energy converting applications*”. Učestvovao je na projektu „Vodonični edukativni set – *H2EduS*” (Fonda za inovacionu delatnost / Dokaz koncepta). Učestvovao je u *COST* akciji, „*Electrochemical processing methodologies and corrosion protection for device and systems miniaturization*”, 2016-2018. U okviru ove *COST* akcije 2017. boravio je u GSI Helmholtz centru u Darmštadu, Nemačka, gde je radio na projektu „*Ion-track technology for high performance supercapacitors*”.

Bavi se naučnoistraživačkim radom vezanim za ispitivanje i razvoj novih materijala za elektroda fleksibilnih superkondenzatora i katalitičkih materijala za primenu u gorivnim ćelijama sa protonski provodnim membranama i alkalnim elektrolizerima. Objavio je 7 radova u naučnim časopisima međunarodnog značaja, 16 radova na međunarodnim naučnim skupovima kao i dva tehnička rešenja. Dobitnik je nagrada za najbolju prezentaciju na konferenciji *YRC-Materials Science and Engineering*, Beograd, 2017., i za najbolju poster prezentaciju na YUCOMAT 2017, Herceg Novi, Crna Gora.

## **Prilog 2.**

### **Izjava o autorstvu**

Ime i prezime autor: Petar Laušević

Broj indeksa: 2012/5050

#### **Izjavljujem**

da je doktorska disertacija pod naslovom

#### **SINTEZA, KARAKTERIZACIJA I MODELOVANJE FLEKSIBILNIH SUPERKONDENZATORA**

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada;
- da disertacija u celini ni u delovima nije bila predložena za sticanje druge diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova;
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam kršio autorska prava i koristio intelektualnu svojinu drugih lica.

U Beogradu: 23.06.2021.

**Potpis autora:**

## **Prilog 3.**

### **Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada**

Ime i prezime autora **Petar Laušević**

Broj indeksa **2012/5050**

Studijski program **Elektronika**

Naslov rada **Sinteza, karakterizacija i modelovanje fleksibilnih superkondenzatora**

Mentor **dr Predrag Pejović, redovni profesor**

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predao radi pohranjivanjau Digitalnom repozitorijumu Univerziteta u Beogradu.

Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog naziva doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mesto rođenja i datum odbrane rada.

Ovi lični podaci mogu se objaviti na mrežnim stranicama digitalne biblioteke, u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta u Beogradu.

U Beogradu: 23.06.2021.

**Potpis autora:**

## **Prilog 4.**

### **Izjava o korišćenju**

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku „Svetozar Marković“ da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom:

#### **Sinteza, karakterizacija i modelovanje fleksibilnih superkondenzatora**

koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim prilogima predao/lasam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalnom repozitorijumu Univerziteta u Beogradu i dostupnu u otvorenom pristupu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučio.

1. Autorstvo (CC BY )
2. Autorstvo – nekomercijalno (CC BY-NC)
3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerada(CC BY-NC-ND)
4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima(CC BY-NC-SA)
5. Autorstvo – bez prerada(CC BY-ND)
6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima(CC BY-SA)

(Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci.

Kratak opis licenci je sastavni deo ove izjave).

U Beogradu: 23.06.2021.

**Potpis autora:**

1. **Autorstvo.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence, čak i u komercijalne svrhe. Ovo je najslobodnija od svih licenci.

2. **Autorstvo – nekomercijalno.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.

3. **Autorstvo – nekomercijalno – bez prerada.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela. U odnosu na sve ostale licence, ovom licencom se ograničava najveći obim prava korišćenja dela.

4. **Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada.

5. **Autorstvo – bez prerada.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciji javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.

6. **Autorstvo – deliti pod istim uslovima.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada. Slična je softverskim licencama, odnosno licencama otvorenog koda.