

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Helena Vučić

RAZVOJ I ODREĐIVANJE SVOJSTAVA
ELEKTROKEMIJSKIH
SUPERKONDENZATORA ZA PRIMJENU U
„PAMETNIM MREŽAMA“ I ELEKTRIČNIM
VOZILIMA

Zagreb, svibanj 2011.

Ovaj rad je izrađen na Zavodu za elektrokemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije pod mentorstvom dr. sc. Zorana Mandića, izvanrednog profesora FKIT-a i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2010. / 2011.

Popis i objašnjenje kratica

EDLC- eng. electrochemical double layer capacitor

EDK- hrv. elektrokemijski dvoslojni kondenzator

GC – glassy carbon (hrv. staklasti ugljik)

PAA – poli(akrilamid)

PVDF – poli(vinilidenfluorid)

DMPA – 2,2-dimetoksi-2-fenil acetofenon

Q – količina naboja (C)

C – kapacitet (F)

U – napon (V)

W – pohranjena energija (J)

ϵ_r – relativna dielektrična konstanta medija (Fm^{-1})

ϵ_0 – električna permitivnost vakuumu ($\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{12} \text{ Fm}^{-1}$)

d – razmak između elektroda (m)

ν - brzina promjene potencijala (mV/s)

i_f - Faradayeva struja (Am^{-2})

i_c - kapacitivna struja (Am^{-2})

A - površina radne elektrode (m^2)

E_m - označava amplitudu pobude

R_Ω - omski otpor (Ω)

R_p - polarizacijski otpor ili otpor prijenosu naboja na međufazi elektroda/elektrolit (Ω)

C_{DL} - kapacitet dvosloja međufazne granice elektroda/elektrolit (F)

Q_{DL} – naboj sačuvan u elektrokemijskom dvosloju (C)

P – snaga (W)

A_I - maksimalna amplituda struje (A)

A_E - maksimalna amplituda potencijala (V)

E - potencijal (V)

F - Faradayeva konstanta ($F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$)

f - frekvencija (Hz)

I - struja, A

$I(t)$ - trenutna struja (A)

R - otpor (Ω)

k^o – konstanta brzine prijenosa elektrona (cms^{-1})

T - temperatura (K)

t - vrijeme (s)

Z - impedancija, Ω

Z_{im} - realna komponenta impedancije (Ω)

Z_{re} - imaginarna komponenta impedancije (Ω)

$|Z|$ - apsolutna vrijednost impedancije (Ω)

ω – kutna frekvencija, $\omega = 2\pi f$ (rad s^{-1})

θ - fazni pomak (rad)

τ - vrijeme prijelaza (s)

D – difuzijski koeficijent elektroaktivne tvari ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$)

R - opća plinska konstanta ($R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

c^o – koncentracija elektroaktivne tvari u masi otopine (mol cm^{-3})

j – gustoća struje primijenjenog impulsa (A cm^{-2})

z – broj izmijenjenih elektrona u jednoj elektrodnoj reakciji

C_s - specifični kapacitet (Asg^{-1})

ξ_s - specifična energija (Wsg^{-1})

R_s - unutarnji otpor (Ω)

Sadržaj rada

1. UVOD.....	1
2. OPĆI DIO	3
2.1. Općenito o kondenzatorima	3
2.2. Superkondenzatori.....	5
2.3. Princip pohrane naboja u superkondenzatorima	8
2.3.1. Dvoslojni elektrokemijski kondenzatori	9
2.3.2. Pseudokondenzatori	12
2.3.3. Hibridni superkondenzatori.....	13
2.4. Građa superkondenzatora.....	14
2.4.1. Elektrodni materijali.....	14
2.4.2. Elektrolit.....	16
2.4.3. Separator.....	17
2.5. Elektrokemijske metode.....	18
2.5.1. Ciklička voltometrija.....	18
2.5.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS).....	29
2.5.3. Kronopotencimetrija.....	36
3. EKSPERIMENTALNI DIO	40
3.1. Kemikalije i otopine	40
3.2. Priprava elektrolitskih superkondenzatora	41
3.2.1. Superkondenzator s podlogom od staklastog ugljika.....	42
3.2.2. Superkondenzator s podlogom od grafita.....	42
3.2.3. Superkondenzator s podlogom od aluminija.....	42
3.3. Aparatura i provedba mjerenja	43
4. REZULTATI	45
4.1. Superkondenzator od grafitne podloge	45
4.2. Superkondenzatori s podlogom od staklastog ugljika.....	50
4.3. Podloge od aluminija.....	55
5. RASPRAVA	57
6. ZAKLJUČAK.....	66
7. ZAHVALA	67
8. LITERATURA	68
9. SAŽETAK	69
10. SUMMARY.....	70
11. ŽIVOTOPIS.....	71

1. UVOD

Živimo u svijetu kojeg pokreće energija koja je nezamjenjivi segment razvoja društva. Potreba za energijom raste iz dana u dan, a samim time i njena potrošnja. Razne gospodarske djelatnosti, tehnološki napredak, potrebe čovjeka ili samo želja za komoditetom neki su od sudionika u lancu gospodarenja energijom. Sve veći zahtjevi za energijom upućuju na potrebe mjera štednje, primjenu energetske učinkovitosti kao i korištenje obnovljivih izvora energije, koji predstavljaju temelj održivog razvoja u zadovoljavanju energetske potrebe. No, vrijeme sigurne opskrbe energijom i funkcioniranja elektroenergetskih sustava polako izmiče, te postaje pravi izazov. Opstanak suvremenog društva najviše ovisi o pouzdanoj opskrbi energijom.

Kako doba jeftine energije polako prolazi, a ekološka svijest i želja za smanjenjem emisija stakleničkih plinova raste, alternativni oblici energije postaju sve konkurentniji. Iz tog razloga proizvođači vozila pokušavaju se orijentirati prema takvim izvorima energije. Rješenja koja se nude su autonomna električna i hibridna vozila. Novi principi skladištenja električne energije u njima temelje se na superkondenzatorima u ulozi pomoćnih izvora energije u trenucima kada je u kratkom vremenu potrebna veća količina energije.

Ova tehnologija, koja se iz već spomenutih razloga danas intenzivno istražuje, u budućnosti će zasigurno biti uvelike primjenjiva za skladištenje energije potrebne za rad sustava neprekidnih napajanja. Svojstva superkondenzatora su, da za razliku od galvanskih članaka, mogu razviti veliku snagu, imaju mali izlazni otpor i relativno dug životni vijek što uključuje veliki broj ciklusa punjenja i pražnjenja. Namijenjeni su za kratkotrajna napajanja u slučaju nestanka napona, a pogodni su za izuzetno brza punjenja i pražnjenja. Širok spektar primjene, od telekomunikacijskih i elektroničkih uređaja, stacionarnih primjena, do sustava rezervnog napajanja, zahtijeva razvoj novih i prilagodljivijih sustava sa širokim rasponom svojstava. Dizajnom novih, te poboljšanjem svojstava postojećih elektrodnih materijala, superkondenzatori postaju kvalitetna, prihvatljiva i dostupna opcija elektrokemijskih izvora struje.

Tehnološki razvoj odgovara na izazove koji se pred njega postavljaju, a superkondenzatori su svakako jedan od njih. Kako je električna energija nezaobilazan standard i potreba za održavanje načina života, superkondenzatori se sve više nameću kao krajnje rješenje za što bolju iskoristivost postojećih energetske resursa i veću energetske efikasnost. Nagli razvoj i

primjena superkondenzatora tehnologiji i znanosti tek se očekuje. Svrha ovog rada je izrada i određivanje električnih i elektrokemijskih svojstava superkondenzatora koji se temelje na aktivnom ugljiku za primjenu kao aktivnih energetske elemenata u pametnim mrežama te električnim i hibridnim prometima.

2. OPĆI DIO

Od 19. stoljeća, kada je Alessandro Volta konstruirao prvu bateriju, principi na kojima se temelji ovaj izvor energije gotovo da se nisu promijenili. Baterije su danas najčešći uređaji za pohranu električne energije. Integrirane su u većini primjena jer mogu pohraniti velike količine energije u relativno malom volumenu i težini, kao i u mnogim slučajevima pružiti odgovarajuću razinu snage. Međutim, nedostatak baterija kao pretvornika energije je taj što se u baterijama pretvorba energije odvija putem elektrokemijskih reakcija koje se odvijaju na elektrodama. Budući da sve elektrokemijske reakcije uključuju jedan ili više kinetički sporih stupnjeva, njihova brzina je ograničena pa prema tome baterije ne mogu postići snagu koje zahtjevaju mnoge primjene. Osim toga, radni vijek i životni ciklus baterija je ograničen.[4]

Unatoč neprekidnom razvoju materijala i tehnologije izrade baterija, javlja se sve veća potreba za skladištenjem električne energije koje će omogućiti postizavanje visoke radne snage uz zadovoljavajuću razinu energije. Poznato je da kondenzatori mogu akumulirati određenu količinu energije ako se priključe na napon, no, povećanje količine uskladištene energije zahtjeva i povećanje dimenzija kondenzatora što nije ekonomično, i funkcionalno. Ovi problemi bili su kamen spoticanja znanstvenika sve do šezdesetih godina prošlog stoljeća, kada su se pojavili prvi superkondenzatori (supercapacitors), kondenzatori izuzetno velikih kapaciteta.

Superkondenzatori se danas primjenjuju najčešće u kombinacijama s baterijama pri čemu baterije osiguravaju potrebnu energiju a superkondenzatori daju odgovarajuću snagu kad se za to ukaže potreba. Uz alternativne aplikacije, natječući se sa baterijama, ali i s konvencionalnim kondenzatorima, superkondenzatori dobivaju svoje mjesto na tržištu i pokazuju značajni potencijal.[2]

2.1. Općenito o kondenzatorima

Kondenzatorom nazivamo sustav od dvije međusobno izolirane vodljive površine, različita oblika. Te se površine nazivaju elektrode, armature ili obloge kondenzatora, a najčešće su metalne. Između kojih se nalazi dielektrik ili izolator, koji razdvaja elektrode, a može biti plinovit, npr. zrak, ili krut (keramika, papir, tinjac itd.).[3]

Jedinica koja opisuje kondenzator je električni kapacitet koji pokazuje koliku količinu naboja Q ima određeni kondenzator na svojim armaturama pri naponu U . Armature kondenzatora uvijek su nabijene po iznosu jednakim, a po predznaku suprotnim nabojem. Veza između kapaciteta, naboja na oblozi kondenzatora i napona između obloga označuje se relacijom

$$Q = CU \quad (2.1)$$

Pokusi pokazuju da, kod pločastog kondenzatora, uz isti naboj na pločama, napon ovisi o razmaku ploča, površini ploča i dielektriku između njih. Kako je naboj jednoliko raspoređen na pločama površine A , jakost električnog polja između ploča pločastog kondenzatora je homogeno. Na temelju tog uvjeta dobiju se izrazi za naboj i napon između ploča koji uvršteni u relaciju (2.1) pokazuju da je kapacitet kondenzatora izravno razmjernan dielektričkoj permitivnosti i aktivnoj površini elektroda, a obrnuto proporcionalan razmaku među njima.

$$C = \frac{Q}{U} = \frac{\epsilon AE}{Ed} = \frac{\epsilon A}{d} = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{A}{d}$$

(2.2)

Dakle, što je površina elektroda veća, a razmak između njih manji, kapacitet je, uz zadani dielektrik, veći.

Prema načinu izrade i primjene, kondenzatori se općenito mogu podijeliti na: elektrostatske, elektrolitske i elektrokemijske. Postoje različite vrste kondenzatora: stalni i promjenjivi, papirni, liskunski, keramički, elektrolitni, itd.¹ Valja spomenuti i posebnu vrstu kondenzatora, tzv. feroelektričke kondenzatore, koji se za sada ograničeno rabe kao pojedinačni elementi, a više kao tzv. FRAM (Ferroelectric RAM) memorije. Oni su naziv dobili po karakteristici (naboj u ovisnosti o električnom polju) dielektrika (keramika) u njima, koja je slična onoj kod feromagnetika, tj. pokazuje histerezu.[3]

Kondenzatori se u električni krug mogu spajati serijski, paralelno, a moguće su i kombinacije ovih načina.

U elektrotehnici i elektronici (gdje je kondenzator pasivna komponenta) postoji potreba za velikim rasponom kapaciteta i drugih radnih svojstava (probojni napon, faktor gubitaka, tolerancija, dimenzije, temperaturna stabilnost), pa se proizvode tehnološki različite vrste kondenzatora, npr. s folijama od različitih polimera, keramički, elektrolitski.[5]

Kondenzator najčešće služi za pohranu elektriciteta (naboja), odnosno električne energije, kad se elektrode priključe na prikladan izvor. Pohrana naboja ne mijenja strukturu elektroda i

dielektrika, pa je životna dob većine kondenzatora jako duga. Problem kako pohraniti naboj seže još u prvu polovicu 18. stoljeća, kada se izumitelj Otto von Guericke dosjetio trljati punu sumpornu kuglu i puštati da između nje i elektrizacijske kože skaču iskre. Prvi, tzv. elektrostatski kondenzator bila je Leidenska boca (1745. god.), sa staklom kao dielektrikom. Kasnije su se proizvodili kondenzatori s različitim vrstama dielektrika, čiji su kapaciteti od reda veličine pikofarada do više stotina mikrofara. Neke tvrtke zadnjih godina proizvode i kondenzatore kapaciteta reda veličine milifarada. Izboj ili pražnjenje kondenzatora, pri kratkom spoju elektroda, traje vrlo kratko (reda veličine milisekunde ili mikrosekunde), ali je snaga impulsa vrlo velika. S druge strane, unatoč velikoj razlici potencijala (napona) između elektroda, pohranjena je energija, zbog kapaciteta, prilično mala. Pohranjena energija iznosi [3]

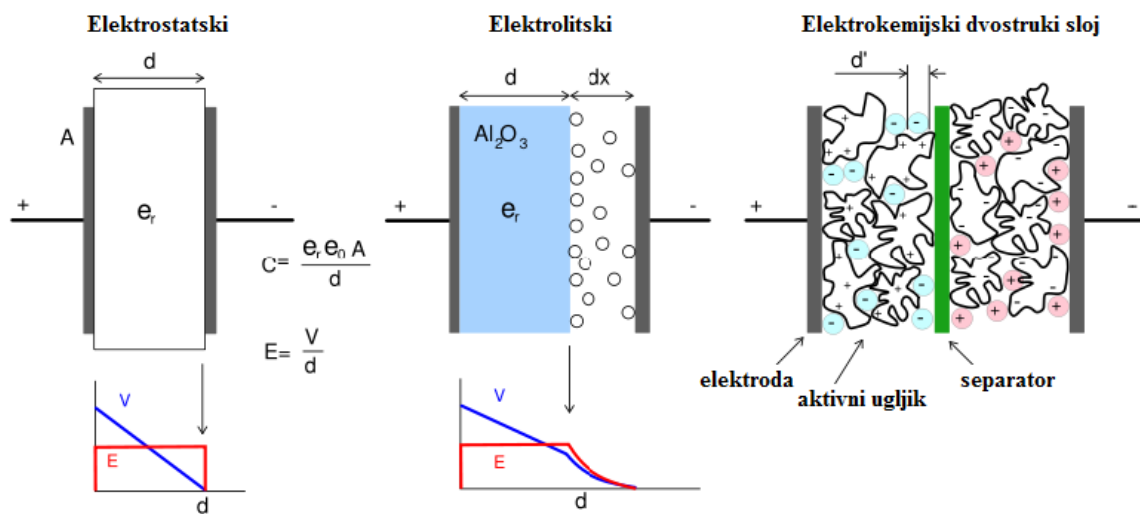
$$W = \frac{CU^2}{2} = \epsilon_0 U^2 \frac{A}{d} \quad (2.3)$$

Ovaj izraz možemo tumačiti na sljedeći način: ako imamo dvije bliske plohe nabijene suprotnim nabojem, tada je u prostoru između njih uskladištena energija statičkog električnog polja. Ova energija proporcionalna je površini ploha, a obrnuto proporcionalna njihovoj udaljenosti. Želimo li u kondenzator pohraniti više energije, moramo povećati površinu i smanjiti razmak između sloja suprotnih naboja - dipolnog sloja. Razmak možemo smanjiti tako da, između ploča kondenzatora, ubacimo dielektrično sredstvo. Tada će se između svake metalne elektrode i plohe dielektrika formirati bliski dipolni sloj i time se bitno smanjiti efektivni d . Zapravo će se efektivni d smanjiti ϵ_r puta koliko iznosi relativna dielektrična konstanta dielektričnog sredstva. Razmak se može dodatno smanjiti ako se jedna elektroda zamijeni elektrolitom, odnosno ionskim vodičem. Tada se dipolni sloj i električno polje formiraju samo u vrlo tankom sloju na elektrodi, debljine nekoliko nanometara. [6]

2.2. Superkondenzatori

Posljednjih godina sve se više razvijaju kondenzatori čiji su kapaciteti reda veličine deset, stotinu, pa i tisuću farada, a njihove dimenzije su, u usporedbi s klasičnim kondenzatorima višestruko manjeg kapaciteta, vrlo male. Ti se kondenzatori nazivaju: superkondenzatorima, ultrakondenzatorima, kondenzatorima snage, zlatnim kondenzatorima ili dvoslojnim kondenzatorima. Prema mehanizmu skladištenja naboja postoje dvije vrste superkondenzatora. Jedna vrsta se naziva "elektrokemijski dvoslojni kondenzator" (EDLC-

electrochemical double layer capacitor) ili kraće "elektrokemijski kondenzator" (EC-electrochemical capacitor), a u njoj se skladištenje naboja odvija putem razdvajanja električnog naboja na granici faza elektroda/elektrolit. ⁱⁱ Druga vrsta superkondenzatora su tzv. pseudo-superkondenzatori koji skladište energiju putem elektrokemijskih reakcija na elektrodama. Kod takvih reakcija su elektrokemijske reakcije vrlo brze a karakteristike izbijanja/nabijanja su sukladne EDCL kondenzatorima pri čemu se postižu puno veći kapaciteti.



Slika 2.1 - Dijagram usporedbe konstrukcije triju vrste kondenzatora: klasičnog (elektrostatskog) visoko kapacitivnog (elektrolitskog) i superkondenzatora (elektrokemijskog)

Elektrokemijski kondenzatori poznati su dugi niz godina. Prvi patenti datiraju iz 1957. godine, gdje se kondenzator temelji na površini visoke razine ugljika opisane po Beckeru, ali je u toj izvedbi superkondenzator morao stalno biti uronjen u elektrolit, pa patent nikad nije zaživio.[7]

Ozbiljniji razvoj elektrokemijskih dvoslojnih kondenzatora (EDLC) počeo je krajem sedamdesetih godina prošlog stoljeća, u vojne svrhe za izbacivanje projektila elektromagnetskom energijom. Kasnije je razvoj bio potaknut radom na hibridnom električnom vozilu (HEV). Naime, vozila koje se napajaju električnom energijom samo iz baterija imaju najveći domet od, približno 160 km između dva nabijanja baterije, a samo nabijanje dugo traje. HEV, uz klasični motor s unutarnjim izgaranjem, ima električni generator ili motorgenerator, bateriju ili gorivu ćeliju i EDK. Cilj je bio smanjiti potrošnju goriva i zagađenje okoliša do 40 % u usporedbi sa sadašnjim vozilima, uz domet od 450 km

do 1000 km s jednim spremnikom goriva. Za vožnju s većim opterećenjem, npr. na uzbrdici, energija bi se dobivala iz baterija, a pri ubrzanju iz EDK-a. Pri jednolikoj vožnji i kočenju nabijali bi se baterija i EDK, a i toplina u rashladnom sustavu rabila bi se za proizvodnju električne energije. EDK se, prema pokusima i saznanjima američke svemirske agencije NASA pokazao kao vrlo prikladan za pokretanje (startanje) motora većih vozila (autobusi, teretna vozila, tenkovi, lokomotive itd.) i pri vrlo niskim temperaturama. EDK za te svrhe imaju 50 % manje obujme od uobičajenih baterija (akumulatora).

Osim već spomenutih evo još nekih, od mnogobrojnih značajki i primjena EDK:

1. Električne

- velika jedinična snaga
- brzo nabijanje velikim strujama
- velike struje izbijanja
- otporan na suprotni polaritet
- dugačka životna dob
- široki raspon radne temperature (od – 30°C do preko 60°C)

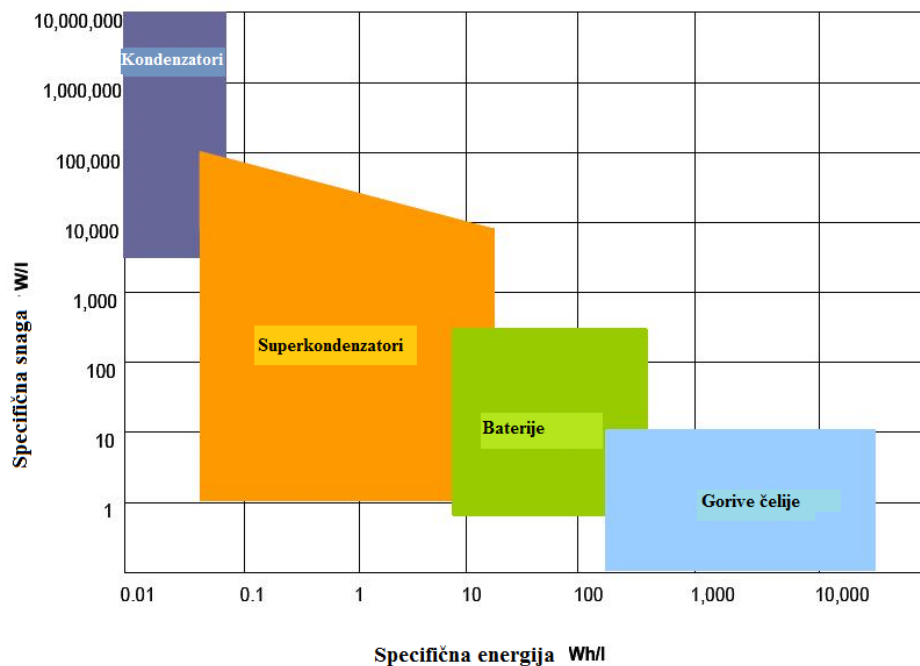
2. Fizičke

- mala masa
- ne sadrži teške metale, npr. kadmij, nikal, olovo (stoga manje zagađuje okoliš)
- neosjetljiv na udarce i vibracije
- ne treba održavanje. ⁱⁱⁱ

Elektrokemijski kondenzatori rješavaju nedostatke baterija i konvencionalnih kondenzatora u pogledu specifične energije kao i u pogledu specifične snage. Baterije i nisko temperaturne gorive ćelije su tipični uređaji male snage dok konvencionalni kondenzatori mogu imati gustoću snage $>10^6$ W po dm^3 pri vrlo niskoj gustoći energije. Tako, elektrokemijski kondenzatori mogu poboljšati performanse baterija u smislu gustoća snage ili performanse klasičnog kondenzatora u pogledu energetske gustoće u kombinaciji s odgovarajućim uređajima.[2]

Mjesto superkondenzatora među načinima za pohranu električne energije najbolje se vidi iz tzv. Ragoneovog dijagrama na slici 2.2 koji pokazuje međusobnu ovisnost jedinične snage (W/kg) i jedinične energije (Wh/kg odn. J/kg). Elektrokemijski kondenzatori popunjavaju prilično široki jaz između baterija i klasičnih kondenzatora (elektrostatskih i elektrolitskih), ne samo značajkama nego i izvedbom. U usporedbi s baterijama imaju dulju životnu dob (procjena više od 20 godina), tj. višestruko veći broj ciklusa nabijanja i izbijanja, manju

ovisnost o temperaturi, mali nadomjesni serijski otpor, manju cijenu po jedinici kapaciteta, manji obujam i masu, odnosno veću jediničnu snagu te mogućnost da se bez posljedica izbiju u vrlo kratkom vremenu.[3]



Slika 2.2 – Ragoneov dijagram raspodjele kondenzatora, superkondenzatora, baterija i gorivih članaka u pogledu specifične snage i energije

Kako bi postali primjenjiva alternativa, superkondenzatori moraju imati puno veće snage i dulji životni ciklus od baterije, barem jedan red veličine više. Superkondenzatori imaju puno nižu energetska gustoću od baterija i njihova niska energetska gustoća je u većini slučajeva faktor koji određuje opravdanost njihova korištenja u aplikacijama koje zahtijevaju vrlo visoke snage. Općenito, za određeni skup materijala, niska energetska gustoća potrebna je da se dobije veliko smanjenje RC vremenske konstante, a time i veliki porast snage.[1]

2.3. Princip pohrane naboja u superkondenzatorima

Postoje tri vrste elektrokemijskih kondenzatora. Elektrokemijski kondenzatori koji se temelje na pohrani naboja u električnom dvosloju na granici faza elektroda/elektrolit nazivaju se dvoslojni kondenzatori ("double layer capacitors", DLC). Tijekom nabijanja i izbijanja ovakvog kondenzatora u elektrolitu se ne događaju kemijski procesi koji su znakoviti za

baterije i elektrolitske kondenzatore, nego se samo stvaraju i razgrađuju dvoslojevi. Osim dvoslojnih kondenzatora, postoje i kondenzatori koji se temelje na skladištenju naboja putem promjene oksidacijskog stanja odgovarajućeg materijala, najčešće nekog oksida prijelaznog metala. Takvi kondenzatori prilikom nabijanja i izbijanja uključuju prijelaz preko granice faza čvrsto/tekuće i zbog toga se nazivaju pseudo-kondenzatori. Treća vrsta uključuje kombinaciju ta dva kondenzatora.[8]

2.3.1. Dvoslojni elektrokemijski kondenzatori

U slučaju dvoslojnih kondenzatora (slika 2.3), električna energija se pohranjuje u električnom dvosloju na granici faza elektroda/elektrolit (Helmholtzov sloj). Količina naboja sačuvana u ovakvom kondenzatoru određena je relacijom (2.1), dok se iznos pohranjene energije dobije iz relacije (2.3).

Pozitivni i negativni ioni u elektrolitu nakupljaju se na površini čvrste elektrode pri čemu se kompenzira naboj na površini elektrode, odnosno pri priključku na električni izvor, naboji na elektrodama privlače iz otopine ione suprotna predznaka, te se stvaraju slojevi iona paralelni elektrodama. Helmholtz je model dvosloja objavio u drugoj polovici 19. stoljeća. Gouy, Chapman i Stern su taj model nadopunili početkom 20. stoljeća, jer se teorijska razmatranja i rezultati pokusa nisu podudarala. Naime, naboj iona, koji se mogu približiti elektrodi samo na određenu udaljenost, nije po veličini jednak naboju elektrode, nego manji. Razlika između ta dva naboja prouzročena je njihovim raspršenjem u tzv. Gouy-Chapmanovom području, tako da je ukupni kapacitet dvosloja zapravo kapacitet serijskog spoja Helmholtzova i Gouy – Chapmanova područja. To vrijedi pri niskim koncentracijama elektrolita. Pri većim koncentracijama elektrolita preostaje samo Helmholtzovo područje. Naime, Stern je svojim, poprilično složenim modelom, pokazao da pri većim koncentracijama elektrolita Gouy-Chapmanovo područje praktički nestaje. Na površini elektrode, uvijek se nalazi sloj adsorbiranih dipolnih molekula otapala (vode), zatim sloj molekula vode hidratiziranog iona, pa zatim Helmholtzov sloj iona.

Debljina dvosloja ovisi o koncentraciji elektrolita i veličini iona, a reda je veličine 5-10Å za koncentrirane elektrolite. Dakle, razmak između "elektroda" dvosloja je i do više tisuća puta manji od onih u suvremenim elektrostatskim i elektrolitskim kondenzatorima, pa se time postižu kapaciteti reda veličine 10-20 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ za glatke elektrode u koncentriranim otopinama elektrolita i njihova procjena moguća je preko relacije

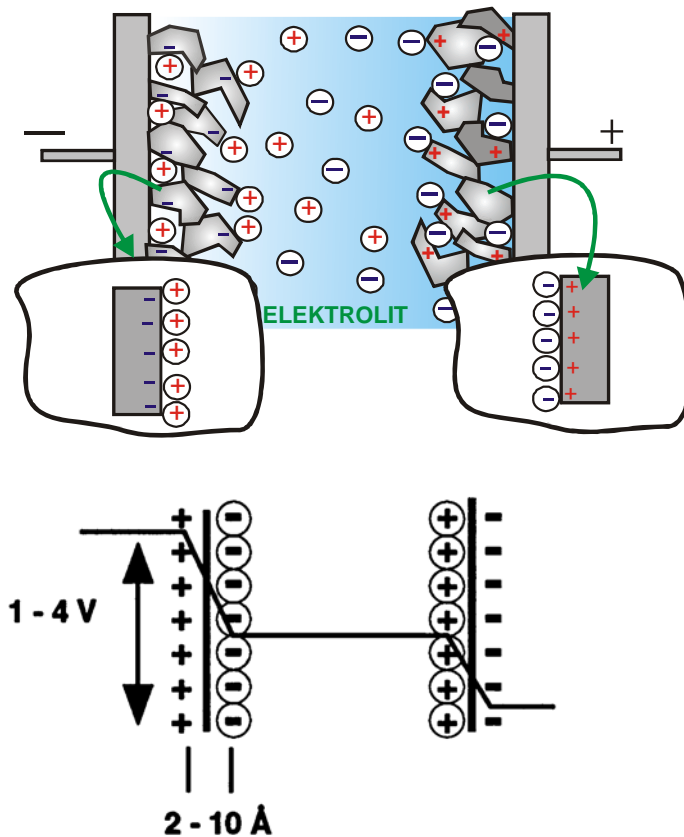
$$\frac{C}{A} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{d} \quad (2.4)$$

Odgovarajuće električno polje u elektrokemijskom dvostrukom sloju je vrlo visoko čak do 10^6 V/cm. U usporedbi s konvencionalnim kondenzatorima u kojima je ukupni kapacitet reda veličine pF i μ F, kapacitivnost i energetska gustoća pohranjena u elektrokemijskom dvosloju prilično je visoka. Budući da se kapaciteti granice faza metal/elektrolit kreću u rasponu $1\text{-}50 \mu\text{Fcm}^{-2}$, povećanjem specifične površine takvih elektroda mogu se postići kapaciteti i do nekoliko stotina farada po gramu materijala. Najupotrebljivani aktivni materijal u elektrokemijskim kondenzatorima ove vrste su različiti oblici ugljika (tablica 1).

Tablica 1 - Prikaz karakteristika elektrodnih materijala za kondenzatore koji se baziraju na izbijanju i nabijanju električnog dvosloja.

Elektrodni materijal	Specifični kapacitet (F / g)
grafitni papir	0,13
tkanina prevučena s ugljikom	35
aerogel karbona	30-40
karbonizirana celuloza	70-180

Potencijal se u Helmholtzovom modelu dvosloja jedne elektrode linearno mijenja, zatim je u elektrolitu stalan, te se ponovo linearno mijenja u dvosloju druge elektrode (slika 2.3). Ukupna razlika potencijala dviju elektroda, odnosno napon kondenzatora, ovisno o elektrolitu, može biti od 1 V do 4 V. Jedna kondenzatorska ćelija superkondenzatora sastoji se od dva serijski spojena dvoslojna kondenzatora, pa je ukupni njezin kapacitet polovina kapaciteta dvosloja.



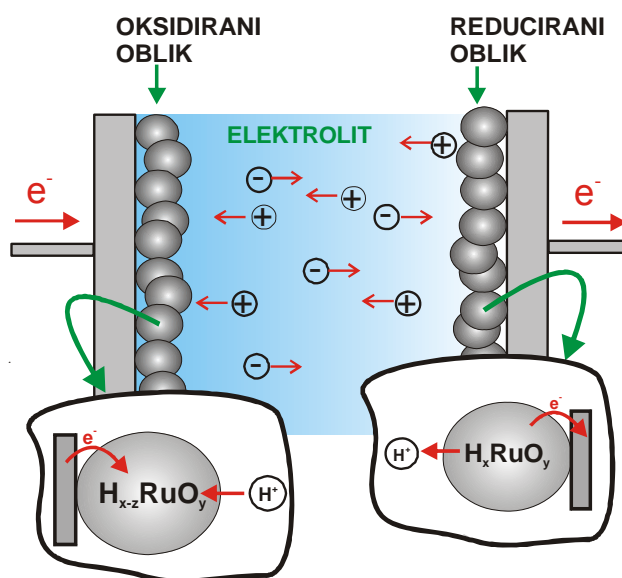
Slika 2.3 - Shema kondenzatora koji se osnivaju na izbijanju i nabijanju električnog dvosloja.

U stvarnosti, radi višestrukog povećanja kapaciteta dvosloja, na elektrode se nanosi tzv. sučelje koje ima stvarnu površinu višestruko veću od geometrijske. Upravo zbog toga izračun kapaciteta ultrakondenzatora vrlo su kompleksna ovisno o složenim pojavama koje se javljaju u mikroporama elektroda. Maksimalni napon koji se može postići kod elektrokemijskih kondenzatora ove vrste ograničen je vrstom elektrolita i naponom razlaganja. Za vodene otopine napon razlaganja iznosi 1,23V, a za organske elektrolite 4-5 V, pa se za više napone kondenzatorske ćelije moraju spojiti serijski, što smanjuje ukupni kapacitet razmjerno broju ćelija.

Kod dvoslojnih kondenzatora količina pohranjenog naboja je linearna funkcija napona, a otpor je dovoljno mali da se može postići velika uporabna snaga.[1, 2, 3, 8]

2.3.2. Pseudokondenzatori

Za idealan elektrokemijski kondenzator s dvostrukim slojem, naboj se prenosi u dvosloju i nema Faradejske reakcije između čvrstog materijala i elektrolita. U ovom slučaju, kapacitet (dQ/dV) je konstantan i neovisan o naponu. Za uređaje koji koriste pseudokapacitete, većina naboja prenosi se na površini ili u masi materijala u blizini površine čvrste elektrode. Dakle, u ovom slučaju, interakcije između čvrstog materijala i elektrolita uključuje Faradejske reakcije, koje se u većini slučajeva mogu opisati kao reakcije prijenosa naboja. Naboj prenesen u tim reakcijama je ovisan o naponu što rezultira pseudokapacitetom ($C = dQ/dV$), također ovisan o naponu. Znači, pseudo-kondenzatori u svom radu uključuju redoks reakciju (slika 2.4). Uskladišteni naboj u ovoj vrsti kondenzatora je linearna funkcija potencijala. Prilikom oksidacije i redukcije niti dolazi do otapanja i taloženja niti nastaje nova faza, već je reakcija praćena ulaskom i izlaskom protuiona iz elektrodnog materijala.



Slika 2.4 - Shema kondenzatora koji uključuju redoks reakciju

Tri vrste elektrokemijskog procesa korišteni su u razvoju ultrakondenzatora pomoću pseudo-kapaciteta. To su površinske adsorpcije iona iz elektrolita, redoks reakcije koje uključuju ione iz elektrolita, te doping i nedopiranog aktivnog provođenja polimernih materijala u elektrode. Prva dva procesa su prvenstveno površinski mehanizmi te su stoga ovisni o površini materijala elektroda. Treći proces, koji uključuje vodljive polimerne materijale, odvija se u masi materijala, a specifični kapacitet materijala mnogo je manje ovisan o svojoj površini, iako su poželjne relativno visoke površine s mikroporama za distribuciju iona prema i od

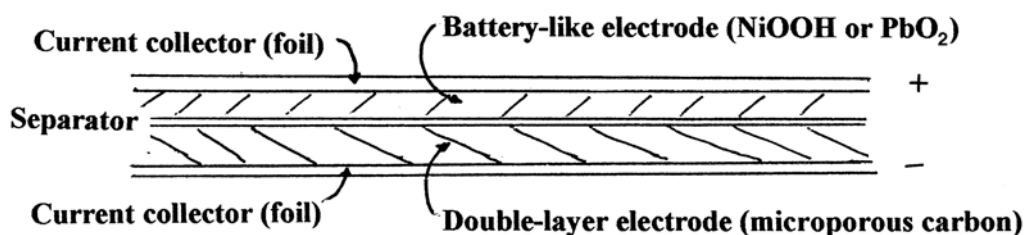
elektrode u ćeliji. U svim slučajevima, elektrode moraju imati visoku elektronsku provodljivost za distribuciju i prikupljanje elektrona struje. Specifična kapacitivnost materijala pseudokondenzatora je puno veća nego od materijala na bazi ugljika. Stoga se očekuje da će gustoća energije uređaja razvijenih pomoću pseudo-kapacitivnih materijala biti veća. Najčešći materijali koji se koriste kao aktivni materijali u ovoj vrsti kondenzatora su vodljivi polimeri i oksidi prijelaznih metala. Posebno velike specifične kapacitete pokazuje RuO₂, IrO₂, Co₃O₄ koji u svojim amorfnom i hidratiziranom stanju mogu postići kapacitete preko 700 Fg⁻¹. [1, 8, 9]

Tablica 2 - Prikaz karakteristika umetnutih reakcijskih elektroda

Elektrodni materijal	Specifični kapacitet(F/g)
Polimeri(polianilin)	400-500
RuO ₂	380
RuO ₂ hidrat	760

2.3.3. Hibridni superkondenzatori

Superkondenzatori mogu biti proizvedeni s jednom dvoslojnom elektrodom (mikroporozni ugljik) i drugom elektrodom od pseudo-kapacitivnog materijala (slika 2.5). Takvi uređaji se često nazivaju hibridni kondenzatori. Većina do sada razvijenih hibridnih kondenzatora koristi nikal oksid kao pseudo-kapacitivni materijal pozitivne elektrode. Gustoća energije tih uređaja može biti znatno veći nego za elektrokemijski kondenzator s dvostrukom slojem, ali njihove karakteristike punjenja i pražnjenja su vrlo neidealna, tj. nelinearna. Hibridni kondenzatori također mogu biti spojeni s dva različita mješovita metalna oksida ili s dopiranim vodljivim polimernim materijalom.[1]



Slika 2.5 – Shematski prikaz hibridnog superkondenzatora

2.4. Građa superkondenzatora

Dok su „obični“ kondenzatori sastavljeni od vodljive folije i suhog separatora, superkondenzatori „ulaze“ u tehnologiju baterije i koriste posebne elektrode i elektrolite. Površina elektroda višestruko je povećana uz pomoć različitih poroznih elektroda, a elektrolit može biti vodeni ili organski. Iz svega navedenog, elektrokemijski kondenzatori mogu se razlikovati prema nekoliko kriterija kao što je elektrodni materijal, elektrolit, separator ili dizajn ćelija.

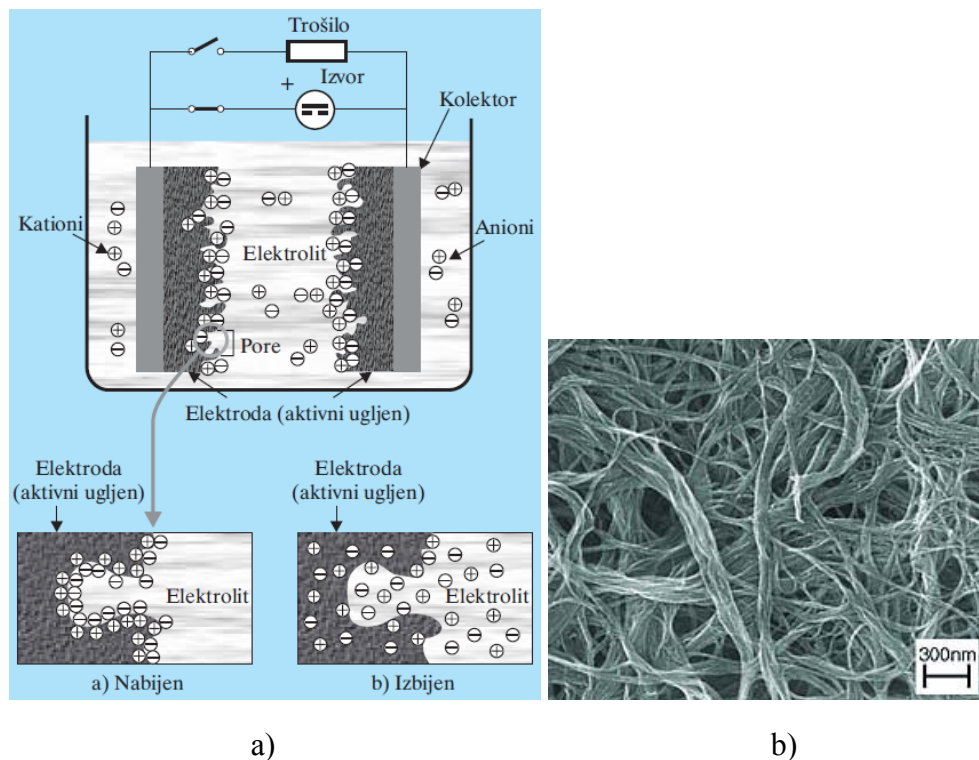
2.4.1. Elektrodni materijali

Pošto kapacitet elektrokemijskog dvoslojnog kondenzatora (EDK) ne ovisi samo o razmaku "elektroda" dvosloja nego i o njihovim površinama, za sučelje elektroda rabe se materijali čija je djelatna površina, zbog pora, višestruko veća od njihove geometrijske površine (slika 2.6). Pore, ovisno o namjeni, mogu biti promjera manje od 2 nm, od 2 nm do 50 nm te veće od 50 nm. Broj pora procjenjuje se od $10^{11}/\text{cm}^2$ do $10^{13}/\text{cm}^2$. Postoje tri tipa materijala koji se koriste za elektrode u superkondenzatorima: ugljični spojevi, metalni oksidi i vodljivi polimeri.

Za sučelja se prvotno rabila vodljiva keramika. Danas se u tu svrhu najčešće rabe aktivni ugljen i tzv. staklasti ugljik (glassy carbon) koji se dobiva termičkom obradom organskih polimera. Razlozi za korištenje ugljika su mnogostruki, kao što su raspoloživost sirovina (crnogorično drvo), niska cijena, velika djelatna površina kao i uhodana tehnologija proizvodnje. Djelatna je površina običnog ugljičnog praška reda veličine $100 \text{ m}^2/\text{g}$, a onog aktivnog, ovisno o tehnologiji proizvodnje, u rasponu je od $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ do $2500 \text{ m}^2/\text{g}$. Zbog toga se aktivni ugljen desetljećima rabi za upijanje tekućina i zadržavanje molekula otrovnih tvari (medicina, razni filtri itd.). Osim u obliku praška, za superkondenzatore izrađuje se u obliku vlakana (carbon nanotube), pletiva, paste ili tankog filma. Dodaje mu se do 20% punila (teflon, celuloza itd.) radi lakšeg rada s njime. Debljina sučelja na pojedinoj elektrodi može biti od 10 mikrometara (tanki film) do 100 mikrometara (debeli film). Pri tankom filmu unutarnji otpor određen je elektrolitom, a pri debelom filmu ovisi o poroznom sloju. Sučelja se sve češće izrađuju i od ugljene pjene (carbon foam, carbon aerogel). Elektrokemijski kondenzatori na bazi ugljika temelje se na principu pohrane naboja u elektrokemijskom dvostrukom sloju. Međutim, postoje doprinosi od površinskih funkcionalnih skupina koje su općenito prisutne na aktiviranom ugljiku i koje se mogu puniti i

prazniti čime se elektrode približavaju pseudokapacitivnim materijalima. Ispitivan je učinak površinskih funkcionalne skupine koje sadrže kisik na stabilnost ugljikove elektrode koristeći organski elektrolit pri čemu je otkriveno da se stabilnost aktivnog ugljika s kisikom povećava kada ugljika koristi se kao anode i smanjuje kada se koristi kao katoda. Općenito, može se uočiti da i stabilnost i vodljivost aktivne površine ugljika opada sa povećanjem područja površine.

Uz prije spomenuti kapacitet od $10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ i djelatnu površinu, proizlazi da je jedinični kapacitet jednog dvosloja $100 \text{ F}/\text{g}$. Kako je ukupni kapacitet čelije, zbog serijskog spoja dvaju dvoslojeva, polovina kapaciteta jednog dvosloja, proizlazi da je jedinični kapacitet čelije, uz navedene pretpostavke, jedna četvrtina dvosloja, tj. samo $25 \text{ F}/\text{g}$. Volumetrijski kapaciteti su reda veličine stotinu farada po kubičnom centimetru.



Slika 2.6 – a) Shematski prikaz pora aktivnog ugljika u superkondenzatoru, b) mikroskopska snimka površine superkondenzatora s aktivnim ugljikom

Metalni oksidi poput RuO_2 ili IrO_2 bili su favorizirani elektrodni materijali u početku razvoja superkondenzatora, a upotrebljavaju se najviše za vojne potrebe. Visoki specifični kapacitet u kombinaciji s niskim otpora rezultiralo u vrlo visokom specifičnom snagom. Jedinični kapacitet sučelja s RuO_2 je približno $750 \text{ F}/\text{g}$, ali mu je cijena mnogo viša nego ona za aktivni

ugljen. Grubi izračun troškova kondenzatora pokazao je da 90% cijene otpada samo na materijal elektroda. Osim toga, ovi materijali pogodni su samo za vodene elektrolite, ograničavajući nominalni napon ćelija do 1V. Provedena su različita istraživanja kako bi se pokušala zadržati prednost svojstava materijala tih metalnih oksida u nižoj cijeni. Razrjeđivanje skupih plemenitih metala formiranjem perovskita ili ostali oblici spojeva metala kao što su nitridi. Međutim, ti materijali su daleko od toga da budu komercijalno korišteni.

Polimerni materijali, kao što je *p*- i *n*- dopirani poli (3-ariltiofeni), *p*- dopirani poli (piroli), poli (3-metiltiofeni) ili poli (1,5-diaminoantrakinoni) predloženi su kao elektrode za elektrokemijske kondenzatore. Korištenje polimernih materijala za elektrode elektrokemijskih kondenzatora potiče raspravu o tome da li su takvi uređaji kondenzatori ili su bolje opisani kao baterije. Gledajući napon tijekom punjenja i pražnjenja i u odnosu na izgled cikličkog voltamograma spadaju u baterije, a u usporedbi s metalnim oksidima, su kondenzatori koje karakterizira prilično visoka energetska gustoća i gustoća snage.[2,3, 8, 9, 10]

2.4.2. Elektrolit

U EDK-u mogu se rabiti vodeni i organski elektroliti. O vrsti elektrolita ovisi nazivni napon kondenzatorske ćelije. Pri naponima višim od 1,2 V, odnosno 4 V, počinju kemijski procesi u elektrolitu kao i u baterijama.

Prednost organskih elektrolita je veći ostvariv napon. Organski elektroliti omogućuju napon jedinične ćelije više od 2 V (obično oko 2,3 V s mogućnošću povećanja za kratko vrijeme na 2,7 V, ali se čine pokusi i s onima kojima se može doseći i 3,2 V). Napon je, također, ograničen sadržajem vode u elektrolitu. S druge strane, organski elektroliti imaju značajno veći specifični otpor, odnosno uz viši napon ćelije imaju višestruko manju vodljivost od vodenih, dakle i veliki unutarnji otpor, ali širi raspon radne temperature. U usporedbi s koncentriranim vodenim elektrolitima, otpor se povećava za faktor od najmanje 20, najčešće za 50. Veći otpor elektrolita utječe na ekvivalentni distribuirani otpor poroznog sloja i time smanjuje maksimalnu korisnu snagu, što se izračunava prema

$$P = U^2/4R \quad (2.5)$$

gdje *R* predstavlja ukupnu efektivnu seriju otpora. Međutim, dio smanjenja snaga nadoknaditi od strane visokog napona ćelija ostvarive uz organske elektrolite. Radi sprječavanja ulaska vlage, moraju biti hermetički zatvoreni.

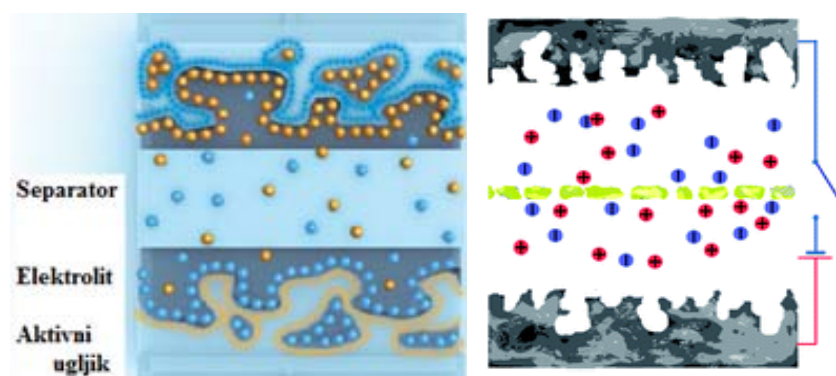
Vodeni elektroliti imaju ograničenje napona jedinične ćelije na 1V, čime se značajno smanjuje raspoloživa energija u odnosu na organske elektrolite. Vodeni elektrolit je obično visoko koncentrirana otopina H_2SO_4 ili KOH , koje se odlikuju velikom vodljivošću, malim električkim otporom, visokom dielektričkom stalnicom, nezapaljivošću i niskom cijenom.

S vodenim elektrolitom postiže se prosječna jedinična energija od 3,5 Wh/kg djelatne mase, a s organskim elektrolitom i naponom 2,3 V prosječnu jediničnu energiju od 18 Wh/kg. Te vrijednosti su zamjetno manje od onih u raznim baterijama, ali mnogo veće nego u klasičnim kondenzatorima. U komercijalnim izvedbama superkondenzatora elektrolit je, bez obzira koje vrste, najčešće, u obliku gela. Unatoč dopuštenom širokom rasponu radnih temperatura, povišena temperatura, npr. od $25^{\circ}C$ na $65^{\circ}C$, može prepoloviti životnu dob superkondenzatora. Osim temperature okoline, na porast temperature utječu i gubici I^2R na serijskom nadomjesnom otporu kondenzatora, posebice pri velikoj učestalosti izbijanja.

Treba istaknuti da je kondenzator mora biti razvijen za jedan ili drugi elektrolit, ne samo zbog materijalnih aspekata, nego i porozna struktura elektrode mora biti prilagođena veličini i svojstvima pojedinih elektrolita. Da bi se izbjegli problemi elektrolita tijekom punjenja i pražnjenja, koncentracija elektrolita mora biti visoka. Ako je količina elektrolita premala u odnosu na površine elektroda, performanse kondenzatora su umanjene. Ovaj problem je osobito važan za organske elektrolite, gdje topljivost soli može biti niska. [2, 3]

2.4.3. Separator

Da bi se spriječio kratki spoj dviju susjednih kondenzatorskih elektroda rabi se do nekoliko desetaka mikrometara tanki, za ione visokoporozni i električki nevodljivi separator, kako bi otpor kondenzatora bio što manji. Međutim, mora se voditi računa i o njegovoj mehaničkoj stabilnosti. Najčešće su načinjeni od celuloze i ojačani polimerskim vlaknima. [3]



Slika 2.7 - Elektrode superkondenzatora od aktivnog ugljika odvojene separatorom

2.5. Elektrokemijske metode

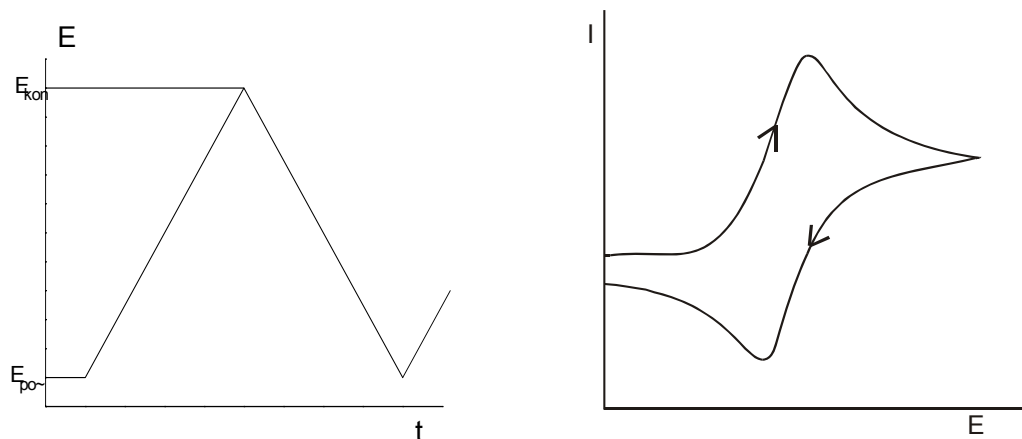
2.5.1. Ciklička voltometrija

Ciklička voltometrija pripada skupini elektroanalitičkih tehnika mjerenja, u kojima je signal pobude linearno promjenljivi potencijal. Signal odziva je struja, koja se mjeri kao funkcija narinutog potencijala. Otuda i naziv voltometrija kao skraćenica za volt-amper-metrija. Oblik i vremenska ovisnost amplitude signala pobude može bit različit. Voltometriju s linearnom promjenom potencijala i cikličku voltameriju otkrili su godine 1938. Matheson i Nichols,a teorijski opisali Randles i Ševčik.

Voltometriju s linearnom promjenom potencijala nazivamo i kronoamperometrija s linearnom promjenom potencijala odnosno polarografija na stacionarnoj elektrodi. Ali, zbog jednostavnosti ove metode se nazivaju voltometrija i ciklička voltometrija.

Kvalitativno tumačenje oblika signala odziva signala voltetrije slijedi iz analogije s oblikom signala odziva klasične polarografije. Obje metode imaju isti signal pobude,tj.linearno rastući napon. Razlikuju se u tome što u voltetriji koristimo radnu mikro elektrodu stalne površine,u otopini koja miruje (stacionarna elektroda), a u dc-polarografiji upotrebljuje se živina kapajuća elektroda kojoj se radna površina mijenja i neprestano obnavlja.

U cikličkoj voltetriji signal pobude mijenja smjer. Osnovni je princip, da se potencijal radne elektrode linearno mijenja s vremenom i to od početnog potencijala, $E_{poč}$, do konačnog potencijala, E_{kon} , i natrag (slika 2.8 a). Rezultat ovakve linearne trokutaste pobude (Slika 2.8 b), elektrokemijska je reakcija na elektrodi, a registrira se kao struja-potencijal krivulja ($I-E$ krivulja). Brzina promjene potencijala može se mijenjati u širokom opsegu, pa se ovom tehnikom mogu ispitivati kako spore, tako i vrlo brze elektrodne reakcije.



Slika 2.8 - Signal a) pobude i b) odziva u cikličkoj voltametriji.

U cikličkoj voltametriji vrijednost potencijala u vremenu primjene signala dana je izrazom:

$$E = E_{poč} - \nu t \quad (2.6)$$

Povratna promjena potencijala u vremenu definirana je jednačbom:

$$E = E_{poč} - \nu' t \quad (2.7)$$

gdje je ν' obično iste vrijednosti kao i ν .

Modificirana jednačba uzima u obzir kapacitivni efekt na granici elektroda/elektrolit i ohmski otpor otopine te glasi:

$$E = E_{poč} - \nu t + R(i_f + i_c) \quad (2.8)$$

Najjednostavnija elektrodna reakcija odvija se u dva stupnja:

- difuzija reaktanata do elektrode
- prijenos naboja na površini elektrode.

Ovisno o uvjetima pod kojima se odvija, elektrokemijska reakcija može imati i dodatne stupnjeve, koji međusobno utječu na oblik $I-E$ krivulje, a to su:

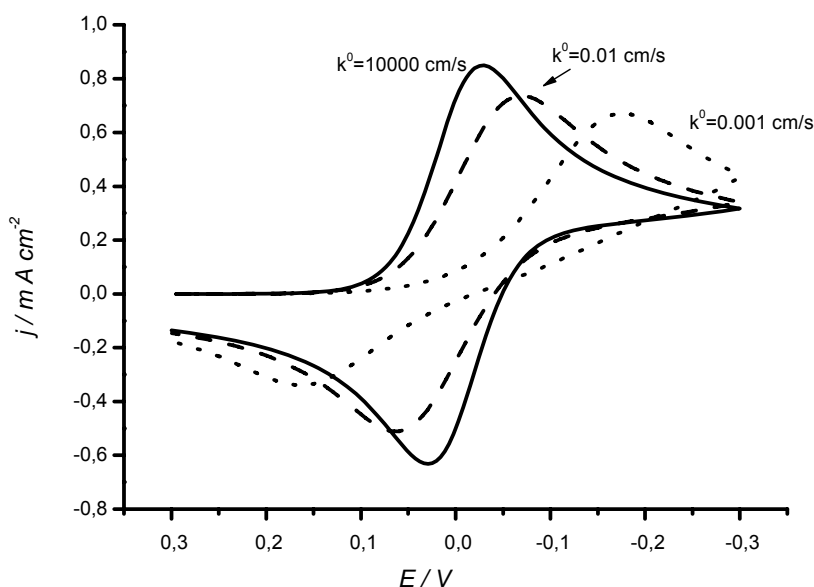
- adsorpcija reaktanata ili produkata na površini elektrode
- kemijska reakcija koja slijedi ili prethodi prijenosu naboja
- nastajanje nove faze na površini elektrode.

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

- 1.) Prijenos naboja je puno brži od difuzije, pa se na površini elektrode u svakom trenutku uspostavlja ravnoteža dana Nernstovom jednadžbom za reverzibilan proces. Struja ovisi o dopremi reaktanta do površine elektrode.
- 2.) Prijenos naboja je jako spor u usporedbi s procesom difuzije. S obzirom da je izmjena naboja spora struja slijedi Butler-Volmerovu kinetiku, te je riječ o ireverzibilnom procesu.
- 3.) Za procese koji se kod malih brzina promjena potencijala ponašaju reverzibilno, a porastom brzine pokazuju odstupanje od reverzibilnog ponašanja, naveden je pojam kvazireverzibilan proces.

Signal odziva cikličke voltametrije ima karakterističan oblik s katodnim i anodnim vrhom. Grafički prikaz odziva cikličke voltametrije nazivamo ciklički voltamogram.

Slika 2.9 prikazuje cikličke voltamograme za razne konstante brzine prijenosa elektrona (k^0). Ona nam govori o brzini odvijanja reakcije. Što je k^0 manji izmjena naboja je sporija te će pomak strujnih vrhova i njihov međusobni razmak biti veći. Poznato je da se vrijednosti k^0 najčešće kreću u rasponu od 10 cm s^{-1} do $10^{-9} \text{ cm s}^{-1}$.



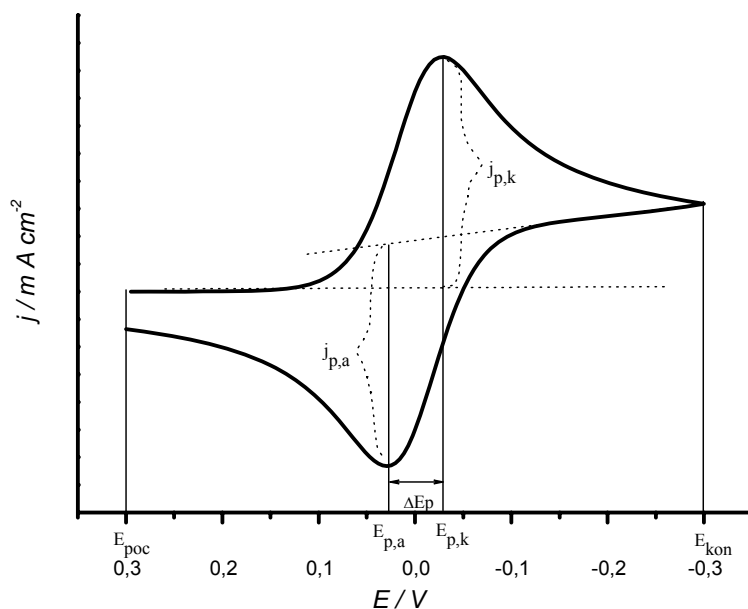
Slika 2.9 - Ciklički voltamogram redoks para O/R za različite vrijednosti standardnih konstanti izmijene naboja (k^0) ($E^0 = 0 \text{ V}$, $C_O = 5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $\nu = 1 \text{ V/s}$, $D_O = D_R = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$)

Ukoliko je konstanta k^0 jako velika onda će se koncentracije [O] i [R] na površini elektrode u svakom trenutku pokoravati Nernstovoj jednadžbi, dakle biti će u ravnoteži, a struja koja se razvija u takvom sustavu je difuzijska struja. Takvu reakciju nazivamo reverzibilnom reakcijom i reakcijom pod difuzijskom kontrolom.

U slučaju da je k^0 jako mala onda će brzina difuzije biti toliko velika da će cjelokupni proces biti pod kinetičkom kontrolom tj. slijedit će Butler-Volmerovu kinetiku. U tom slučaju će izgled cikličkih voltamograma ovisiti o relativnom odnosu brzine izmjene naboja i brzine difuzije. Taj odnos definira se bezdimenzijskim parametrom:

$$\Lambda = \frac{k^0}{\left(D \frac{nF}{RT} v\right)^{\frac{1}{2}}} \quad (2.9)$$

Najjednostavniji ciklički voltamogram je onaj za jednostavnu reverzibilnu reakciju (reakcija 1) nekog redoks para bez pratećih kemijskih reakcija (slika 2.10).



Slika 2.10 - Ciklički voltamogram za reverzibilni elektrodni proces

Budući da je za reverzibilnu reakciju brzina prijelaza naboja toliko brza da se koncentracije [O] i [R] pokoravaju Nernstovoj jednadžbi, struja kod takve reakcije ovisi o brzini difuzije reaktanta [O] prema površini elektrode i brzini difuzije produkta [R] od elektrode prema masi otopine. Takav ciklički voltamogram u samom početku promjene potencijala pokazuje ravan tok krivulje, što znači da se elektroda polarizira, ali još ne dolazi do elektrodne reakcije. Kod procesa oksidacije, na početku tj. kod potencijala radne elektrode koji je znatno negativniji od standardnog (ili formalnog) elektrodnog potencijala redoks sustava elektroaktivne vrste (E°), kroz ćeliju protječe samo osnovna struja.

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

$$E^{\circ} = \frac{E_{p,a} + E_{p,k}}{2} \quad (2.11)$$

Ukoliko je brzina izmjene elektrona sporija od brzine difuzije tada koncentracije reaktanta i produkta na površini elektrode ne slijede Nernstovu jednadžbu. To će imati za posljedicu pomak katodnog strujnog vrha u katodnom smjeru, a anodnom strujnog vrha u anodnom smjeru.

Pozitiviranjem potencijala elektrode raste brzina elektrodne reakcije oksidacije. Počinje teći mjerljiva struja kroz ćeliju i na voltamogramu nastaje uzlazni dio krivulje odziva. Kad potencijal elektrode postigne dovoljno pozitivnu vrijednost, dolazi do trenutačne oksidacije svih čestica pristiglih na površinu elektrode difuzijom iz otopine. Struja odziva ima stoga maksimalnu vrijednost. Tijekom procesa oksidacije, sve se više iscrpljuje reaktant iz otopine u sloju uz elektrodu. Dobava difuzijom opada, i postupno se smanjuje struja odziva. Stoga voltametrijski odziv ima oblik vrha kao što se vidi na slici 2.10. Nakon što je postignut konačni potencijal, E_{kon} , određen signalom pobude, potencijal se počinje negativirati. Na početku promjene smjera signala pobude, proces oksidacije i dalje traje, jer je potencijal elektrode još uvijek znatno pozitivniji od formalnog potencijala. Međutim, daljim negativiranjem potencijala elektrode, približavamo se formalnom elektrodnom potencijalu redoks sustava elektroaktivne vrste. Tada počinje elektrodni proces redukcije, i to oksidiranog oblika, što je uz površinu elektrode stvoren procesom oksidacije. Pojavljuje se katodna struja, tj. struja redukcije. Mjerena struja odziva, tj. struja ćelije, razlika je anodne i katodne struje procesa na radnoj elektrodi. Daljim negativiranjem opada struja oksidacije i raste struja redukcije. Struja ćelije postaje katodna, i raste do određenog potencijala, gdje postiže

maksimalnu vrijednost. Daljim negativiranjem elektrode, struja redukcije kontinuirano opada, jer se iscrpljuje otopina uz površinu elektrode na oksidiranoj vrsti redoks sustava. Postupno struja ćelije opada na vrijednost osnovne struje. Omjer struja vrha vala, tj. odnos visine katodnog i anodnog vala cikličkog voltamograma, za reverzibilni elektrodni proces, uz uvjet da su obje vrste redoks-sustava (O i R) stabilne i topive u korištenom otapalu, jest daje jedan od kriterija za nesmetani reverzibilni prijenos naboja:

$$\frac{(j_p)_a}{(j_p)_k} = 1 \quad (2.12)$$

Izraz za struju vrha vala dali su *Randles i Ševčik*:

$$j_p = 2,687 * 10^5 z^{3/2} AD^{1/2} v^{1/2} c \quad (2.13)$$

a odatle, za isti reaktant i elektrodu, vrijedi:

$$j_p = k v^{1/2} c \quad (2.14)$$

tj.

$$\frac{j_p}{v^{1/2}} = konst. \quad (2.15)$$

Potencijal strujnog vrha, E_p , neovisan je o koncentraciji reaktanta i o brzini promjene potencijala, v . Za reverzibilne procese vrijedi relacija:

$$(E_p)_k - (E_p)_a = \Delta E = \frac{0,059}{z} \quad (2.16)$$

odnosno

$$z = \frac{0,059}{\Delta E} \quad (2.17)$$

i predstavlja osnovni kriterij reverzibilnosti elektrodnog procesa iz kojeg se iz razlike potencijala strujnih vrhova može izračunati broj elektrona izmijenjenih u reakciji prijelaza naboja. Za reverzibilni proces ciklički je voltamogram karakteriziran sljedećim eksperimentalnim parametrima:

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

$E_{p,k} - E_{p,a}$ - je $57/z$ mV, kod 25°C , ne ovise o v .

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

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

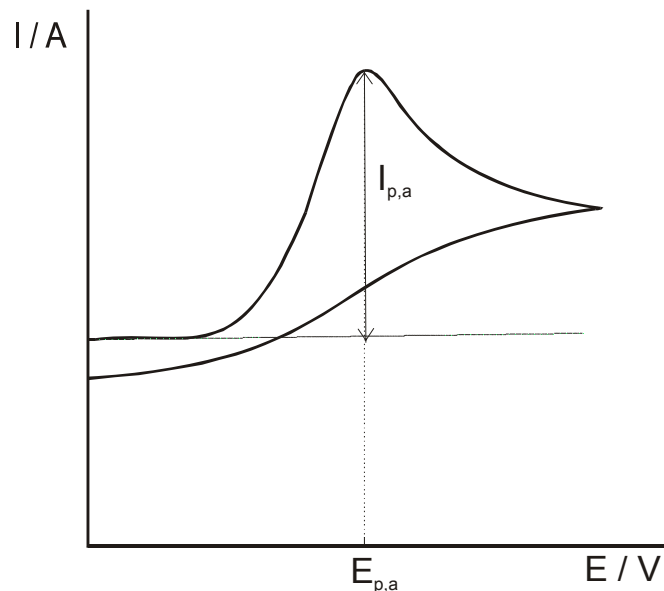
Ciklički voltamogram ireverzibilne elektrodne reakcije oblika



u povratnom dijelu ne registrira strujni vrh jer se ne odvija elektrodni proces što prikazuje slika 2.11.

Konstanta brzine prijelaza elektrona (k^0) gore navedene reakcije vrlo je malena. Stoga elektrodna reakcija oksidacije reaktanta (R) nastaje kod potencijala znatno pozitivnijeg od standardnog potencijala redoks-sustava elektroaktivne vrste.

Kod potencijala kod kojeg započinje proces oksidacije nema povratne reakcije redukcije nastalog produkta. Možemo dakle uzeti da u elektrodnoj reakciji sudjeluje samo reducirani oblik redoks-sustava (R). Potencijal vrha vala pomiče se prema pozitivnijim vrijednostima s povećanjem brzine promjene potencijala (ν).



Slika 2.11 - Ciklički voltamogram ireverzibilnog procesa

Za ireverzibilni voltamogram vrijede ovi parametri:

E_p - ovisi o ν . Za proces oksidacije se pomiče za $(30/\alpha z_a)$ mV prema pozitivnijim vrijednostima kod deseterostrukog povećanja brzine (ν), a obratno kod redukcije

$j_p / \nu^{1/2}$ - konstantan, ne ovisi o ν .

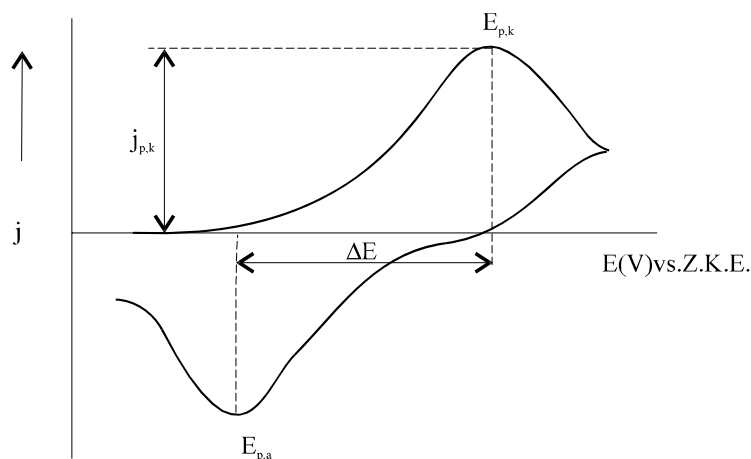
- nema struje odziva kod povrata.

-ciklički voltamogram ima samo val u polazu

U kvazireverzibilnoj reakciji redukcije,



struja voltametrijskog odziva ovisi o kinetici polaznog i povratnog procesa elektrodne reakcije. Visina i oblik strujnih vrhova ovisi o koeficijentu prijelaza (α), standardnoj konstanti brzine elektrodne reakcije (k°), brzini promjene potencijala (ν), i o difuzijskim koeficijentima oksidirane i reducirane vrste redoks - sustava (D_O, D_R).

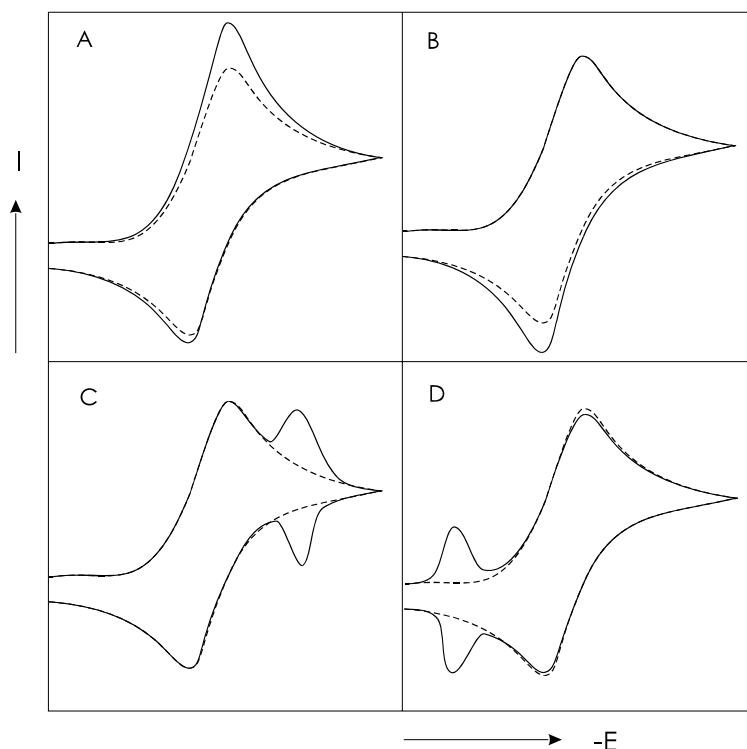


Slika 2.12 - Ciklički voltamogram za kvazireverzibilni proces

Struja vrha vala izravno je proporcionalna koncentraciji elektroaktivne vrste, kao i kod reverzibilnog i ireverzibilnog vala. Međutim, za razliku od njih, vršna struja kvazireverzibilnog vala nije proporcionalna drugom korijenu iz brzine promjene potencijala pobude. Ciklički voltamogram kvazireverzibilnog procesa, ima katodni i anodni val, kao što je prikazano slikom 2.12. Razlika između potencijala vrha katodnog i anodnog vala veća je od razlike za reverzibilni proces, i ovisi o brzini posmika potencijala pobude.

2.5.1.1 Utjecaj adsorpcije

Ako je reaktant ili produkt površinski aktivna tvar može doći do adsorpcije na elektrodnu površinu. Ako adsorpcija ne uzrokuje formiranje dodatnog strujnog vrha govorimo o slaboj adsorpciji (slike 2.13 a i b). Tada u slučaju adsorpcije reaktanta dolazi do značajnijeg povećanja strujnog vrha u polaznoj grani voltamograma, a u slučaju adsorpcije produkta do značajnijeg povećanja strujnog vrha u povratnom dijelu. Povećanjem brzine signala, ν , dolazi do pada difuzijskog udjela u struji i do porasta adsorpcijskog udjela.

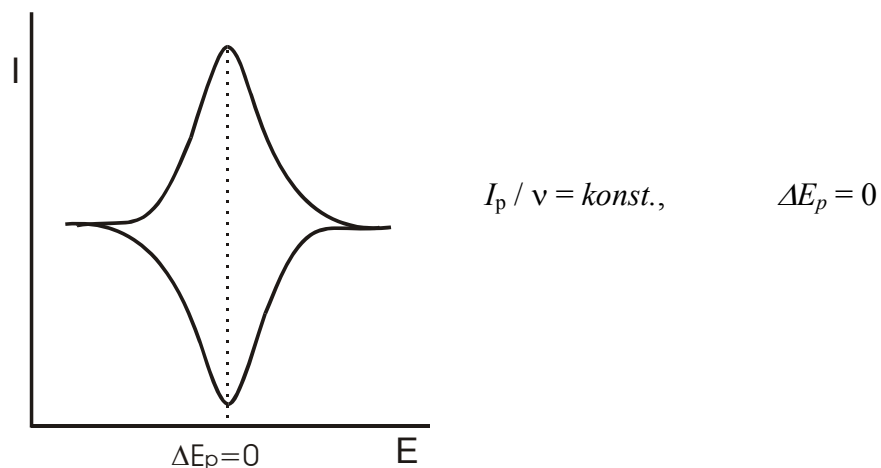


Slika 2.13 - a) slaba adsorpcija reaktanta, b) slaba adsorpcija produkta, c) jaka adsorpcija reaktanta, d) jaka adsorpcija produkta

Ako adsorpcija uzrokuje pojavu dodatnih strujnih vrhova govorimo o jakoj adsorpciji (slike 2.13 c i d). U slučaju jake adsorpcije reaktanta dolazi do pojave strujnog vrha koji slijedi nakon normalnog (difuzijskog), a u slučaju adsorpcije produkata dolazi do pojave strujnog vrha prije difuzijskog strujnog vrha.

Povećanjem brzine signala, ν , povećava se adsorpcijski strujni vrh u odnosu na difuzijski.

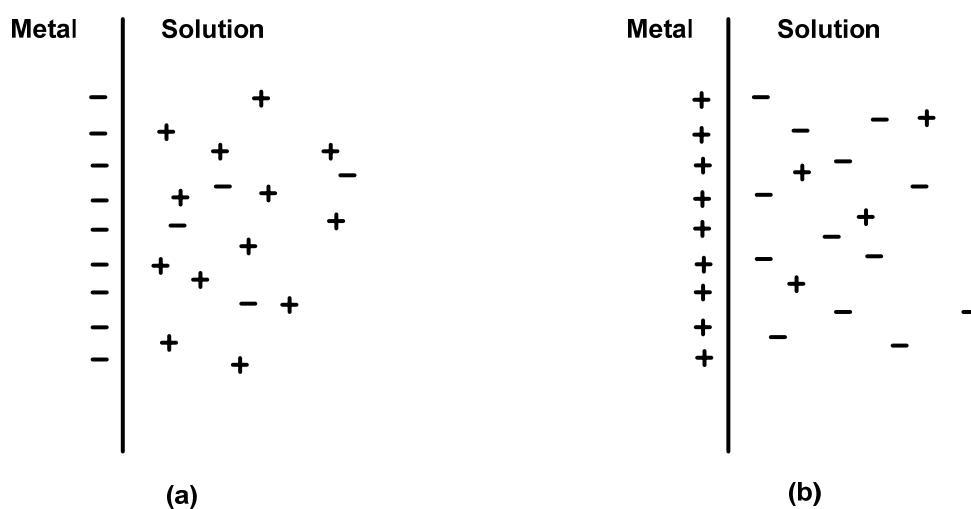
Ciklička voltametrijia upotrebljava se i za studije adsorbiranih tvari na površini elektrode kao i za karakterizaciju mono- i višemolekularnih slojeva (najčešće polimernih). Rezultirajući ciklički voltamogram predstavlja “površinski val” i shematski je prikazan na slici 2.14. Karakteristika površinskih reakcija je da visina strujnog vrha ovisi linearno o brzini promjene potencijala, ν , te da su potencijali strujnih vrhova, kao i oblici anodnog i katodnog dijela voltamograma, identični za idealni slučaj, tj. brzi prijenos elektrona a $\Delta E_p=0$. U slučaju sporog prijenosa naboja u jednoj od reakcija (anodnoj ili katodnoj) dolazi do pomaka potencijala strujnih vrhova što rezultira s $\Delta E_p>0$.



Slika 2.14 - Prikaz cikličkog voltamograma za reverzibilni val elektroaktivnog sloja na elektrodi.

2.5.1.2 Kapacitivne struje u cikličkoj voltametriji

Elektrokemijske reakcije su posljedica prijelaza elektrona preko granice faza elektroda/elektrolit. Ukoliko u otopini nije prisutna elektroaktivna vrsta ili se elektrokemijska reakcija zbog termodinamskih ili kinetičkih razloga ne može provesti, granica faza elektroda/elektrolit se ponaša kao kondenzator kod kojeg je metalna elektroda jedna ploča kondenzatora, a elektrolit se ponaša kao druga ploča. Kod svakog potencijala, na elektrodi se nalazi višak električnog naboja, Q_M , koji je kompenziran istom količinom naboja u otopini, Q_S (slika 2.15)



Slika 2.15 - Raspodjela naboja na granici faza elektroda/elektrolit: a) elektroda je negativno nabijena, b) elektroda je pozitivno nabijena

Raspodjela naboja u otopini u okolišu elektrode rezultira električnim dvoslojem koji je kod svakog potencijala karakteriziran kapacitetom električnog dvosloja, C_{dl} . Kapaciteti električnog dvosloja u vodenim otopinama se obično kreću između $10\text{-}50 \mu\text{F cm}^{-2}$.

Odnos naboja u električnog dvosloju i potencijala elektrode dan je sljedećom jednačinom:

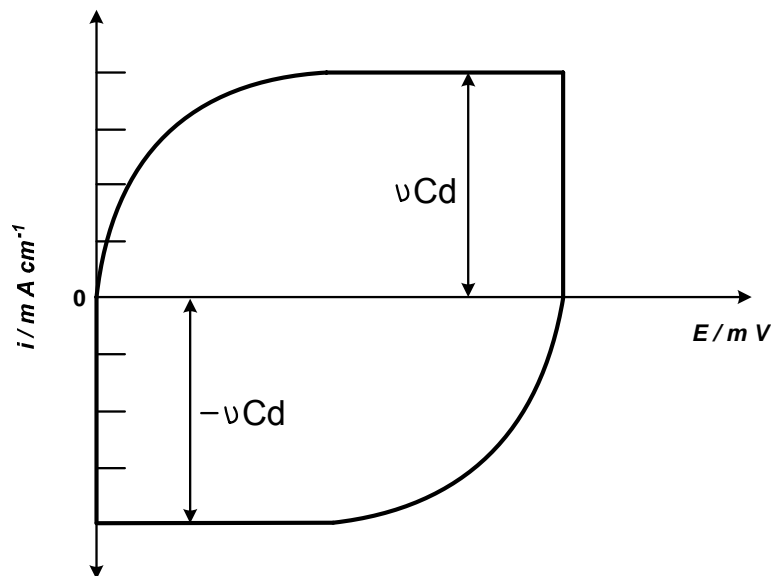
$$Q_{dl} = C_{dl} E \quad (2.20)$$

Deriviranjem naboja po vremenu dobiva se struja:

$$\frac{dq}{dt} = I = C_{dl} \frac{dE}{dt} \quad (2.21)$$

Iz jednačine 2.13 proizlazi da će kod linearne promjene potencijala dobivena struja biti konstantna i proporcionalna kapacitetu dvosloja i brzini promjene potencijala (slika 2.16).

Vrijeme potrebno da se uspostavi konstantna struje na početku cikličkog voltamograma ili u trenutku promjene polariteta ovisit će o vremenskoj konstanti, tj. o umnošku otpora elektrolita, R_s , i C_{dl} . [8, 9, 13, 12, 14]



Slika 2.16 - Ciklički voltamogram idealno polarizibilne elektrode koja se ponaša kao kondenzator

2.5.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) je nedestruktivna elektrokemijska tehnika koja se osniva na pobudi međufazne granice izmjeničnim naponom, a kao odziv se prati izmjenična komponenta struje.

Pri proučavanju elektrokemijskih sustava, elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) daje točne informacije o kinetici i mehanizmu mnogih procesa pa se koristi u istraživanju korozije, baterija, poluvodiča, elektroplatanja te elektro-organskih sinteza.

EIS tehnike koriste vrlo male amplitude pobude, često u području 5 – 10 mV, koje uzrokuju minimalne smetnje ispitivanog elektrokemijskog sustava, smanjujući pogreške nastale mjernom tehnikom. Naponski signal može pobuditi sustav u širokom opsegu frekvencija (1 mHz – 100 kHz) pa se ova tehnika može koristiti za proučavanje različitih elektrokemijskih procesa i za karakterizaciju različitih provodnih i polu-provodnih materijala.

Teorija EIS-a je grana teorije izmjenične struje koja opisuje odziv strujnog kruga na izmjeničnu struju ili napon kao funkciju frekvencije. U teoriji izmjenične struje (*ac*) frekvencija nije jednaka nuli kao kod istosmjerne struje i vrijedi relacija:

$$E = I \times Z \quad (2.22)$$

Z je definiran kao impedancija, koja je *ac* ekvivalent otporu, R te se također mjeri u Ω . U *ac* krugu osim otpora, induktivitet i kapacitet ometaju tok elektrona.

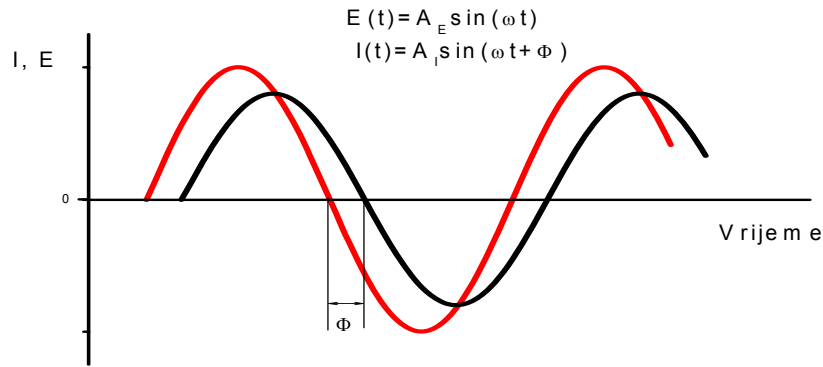
Ako kod eksperimentalnog mjerenja pobuda ima oblik $E = E_m \sin(\omega t)$, tada će odziv imati oblik:

$$I = I_m \sin(\omega t + \phi) = I_m (\cos \phi \sin(\omega t) + \sin \phi \cos(\omega t)) \quad (2.23)$$

Impedancija je tada za određenu frekvenciju ω jednaka:

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{I(\omega)} \quad (2.24)$$

Slika 2.17. prikazuje sinusoidalnu krivulju potencijala, E kroz strujni krug i rezultirajući *ac* strujni val, I . Navedene dvije krivulje ne razlikuju se samo po amplitudi, već su pomaknute u vremenu, t , tj. one su izvan faze. U slučaju prolaska izmjenične struje kroz otpornik, valovi će biti u fazi, a amplitude će im biti različite.

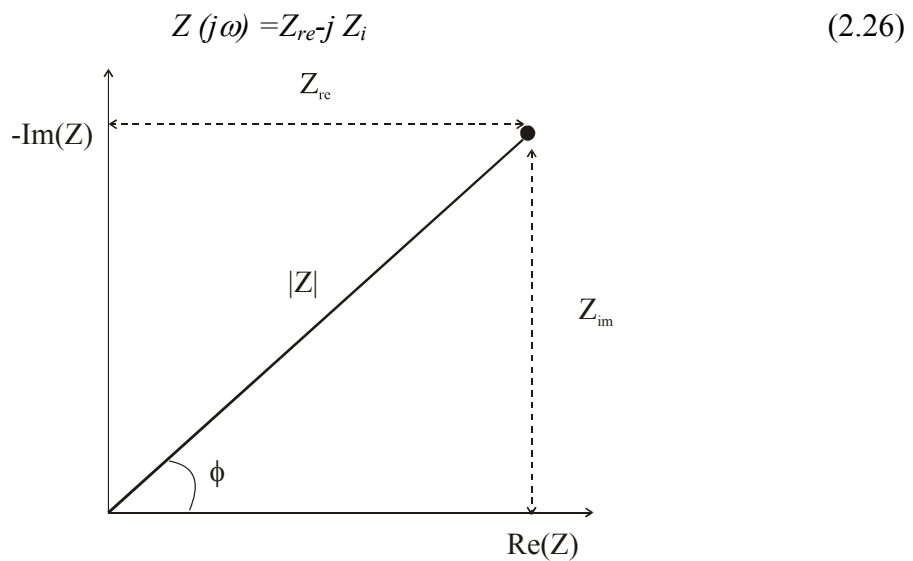


Slika 2.17 - Signal pobude i signal odziva u EIS

Odnos između E i I je potpuno određen omjerom amplituda E_m/I_m i faznim pomakom ϕ između struje i napona. Zbog toga se može definirati impedanciju Z kao vektor s modulom $|Z|$ dan s $|Z| = E_m/I_m$ i faznim kutom ϕ . Impedanciju kao vektor možemo prikazati pomoću realne, Z_{re} , i imaginarne, Z_{im} , komponente koje se mogu napisati kao $Z_{re} = |Z| \cos\phi$, i $Z_{im} = |Z| \sin\phi$ (slika 2.23). Daljnjim izvođenjem dobije se izraz za fazni kut ϕ

$$\tan\phi = \frac{Z_{im}}{Z_{re}} \quad \text{dakle,} \quad \phi = \tan^{-1}\left(\frac{Z_{im}}{Z_{re}}\right) \quad (2.25)$$

Ovaj postupak se ponavlja preko širokog područja frekvencija, od 100 kHz do 0,1 mHz. Rezultat je impedancijski spektar $Z(\omega)$ kao funkcija frekvencije ω (Slika 2.18).



Slika 2.18 - Shematski prikaz Argandovog dijagrama koji ilustrira modul $|Z|$ i fazni kut ϕ kompleksnog broja Z

Realna i imaginarna komponenta strujnog ili naponskog vala su definirane u odnosu na neki referentni val. Realna komponenta je u fazi s referentnim valom, a imaginarna komponenta je točno 90° izvan faze. Referentni val nam dozvoljava da strujni ili naponski val izrazimo kao vektore s obzirom na iste koordinatne osi, što znatno olakšava matematičko računanje s vektorima i omogućava primjenu relacije (2.22) da se izračuna impedancijski vektor kao omjer vektora potencijala i struje:

$$Z_{uk} = \frac{E_{im} + E_{re}j}{I_{im} + I_{re}j} \quad (2.27)$$

gdje se *ac* vektor potencijala, *E* može također izraziti kompleksnim brojem:

$$E_{uk} = E_{im} + E_{re}j \quad (2.28)$$

To nam ukazuje da kompleksni impedancijski vektor može biti predstavljen planarno, gdje se prikazuje imaginarna komponenta $\text{Im}(Z)=Z_{im}$ u ovisnosti o realnoj komponenti $\text{Re}(Z)=Z_{re}$. Također možemo napisati

$$Z(j\omega) = |Z| (\cos\phi - j\sin\phi) = |Z| \exp(-j\phi) \quad (2.29)$$

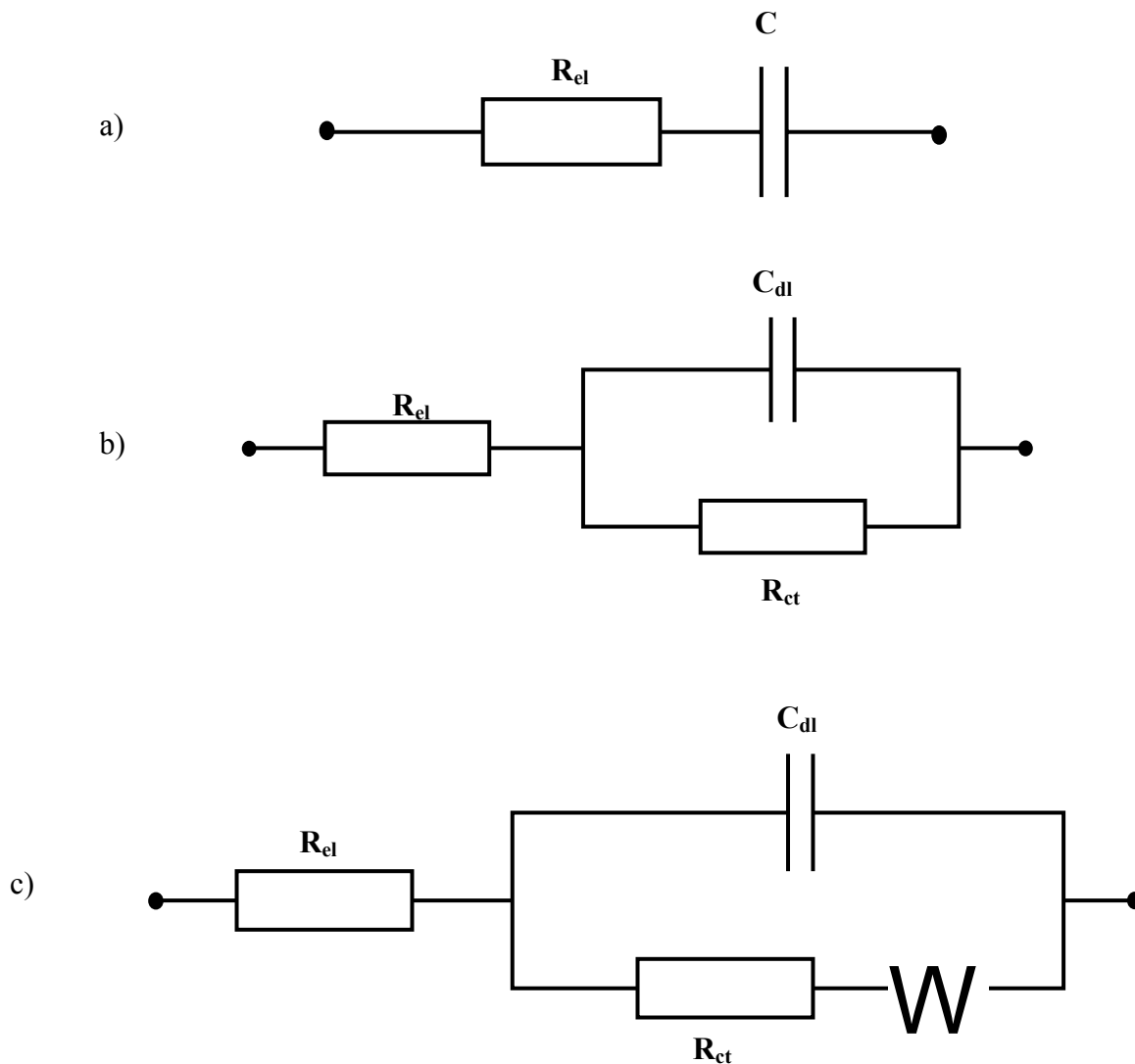
gdje je modul $|Z|$ dat kao

$$|Z| = \sqrt{Z_{re}^2 + Z_{im}^2} \quad (2.30)$$

Velika prednost metode EIS je to što se međufazna granica može prikazati ekvivalentnim električnim krugom, u kojem su pojedine komponente (otpor, kapacitet, induktivitet) raspoređene u raznim kombinacijama (serijski ili paralelni spoj). Ovi krugovi mogu biti relativno jednostavni ili složeni, ovisno o stupnju kompleksnosti sustava kojeg proučavamo. Elementi kruga odražavaju različite fizičke karakteristike realnog elektrokemijskog sustava kojeg proučavamo. Npr. otporna komponenta može biti povezana s međufaznim prijelazom elektrona ili predstavlja brzinu prijenosa iona ili elektrona, dok kapacitivna komponenta odražava razdvajanje naboja na granici faza. Prijenos mase se također može opisati uz pomoć određenog elementa kruga koji ima posebnu frekvencijsku ovisnost. Ako pratimo kako se vrijednosti određenog elementa kruga mijenjaju s promjenom vrijednosti nekih parametara (npr. elektrodni potencijal, pH otopine, sastav otopine, temperatura, debljina polimernog sloja) mogu se dobiti korisne informacije o procesu ili sustavu kojeg proučavamo.

Da se odredi koji električki ekvivalentni krug najbolje opisuje ponašanje elektrokemijskog sustava, potrebno je provesti mjerenja u širokom rasponu frekvencija. Standardna mjerna

tehnika zasniva se na pobudi *ac* napona ili struje u širokom području frekvencija, a mjeri se strujni ili potencijalni odziv elektrokemijskog sustava. Analizom odziva signala na svakoj frekvenciji, može se izračunati impedancija mjernog sustava. Osnovni ekvivalentni električni krugovi koji su od značaja u elektrokemijskim mjerenjima dani su na slici 2.19.



Slika 2.19 - Prikaz ekvivalentnog električnog kruga za a) serijski spoj otpora elektrolita i kapaciteta električnog dvosloja, b) Randlesov električni krug, R(RC), c) Randlesov električni krug s Warburgovim elementom.

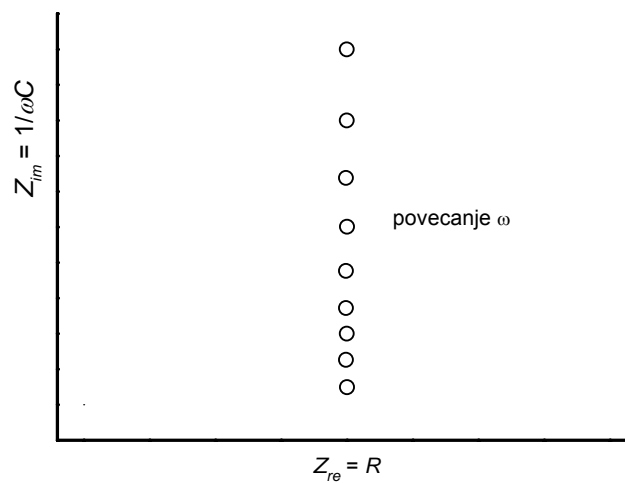
Rezultati dobiveni mjerenjem impedancije u širokom opsegu frekvencija mogu se prikazati na različite načine. Jedan od češćih načina je tzv. Nyquistov dijagram koji prikazuje odnos između realne komponente impedancije, Z_{re} , i imaginarne komponente, Z_{im} . Prednost ovakvog prikaza impedancijskih podataka je u tome što se ovim prikazom lako mogu razlikovati

elementi električnog kruga koje se nalaze u seriji i čiji su odzivi reprezentirani različitim vremenskim konstantama. Na ovaj način se također može odvojiti i utjecaj električnog otpora elektrolita na odziv sustava. Nedostatak ovakvog prikaza je što frekvencija pobude nije izravno prikazana na dijagramima.

U slučaju da se međufazna granica može prikazati serijskim spojem otpora elektrolita i električnog dvosloja (idealno polarizabilna elektroda, slika 2.19 a), impedancija je dana izrazom:

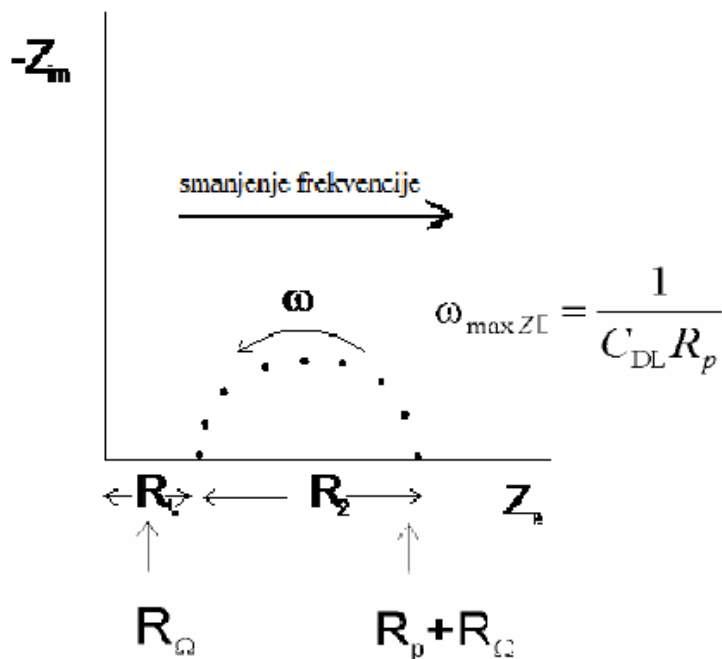
$$Z(j\omega) = R_{el} - j/\omega C \quad (2.31)$$

a Nyquistov dijagram kao na slici 2.19



Slika 2.20 - Nyquistov dijagram za serijsku RC kombinaciju

Nyquistov dijagram za električni krug prikazan na slici 2.19 b) dan je na slici 2.20 u kojemu je kapacitetu električnog dvostrukog sloja paralelno pridružen otpor prijelazu naboja, R_{ct} .

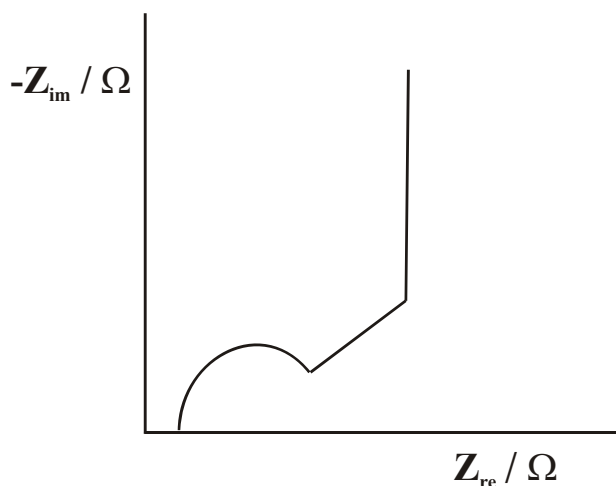


Slika 2.21 - Nyquistov dijagram za ekvivalentni krug prikazan na slici 2.19 b)

Vrlo često je prijelaz naboja u elektrokemijskim sustavima praćen difuzijom reaktanata i produkata do i od elektrode pa se taj proces može prikazati tzv. Warburgovom impedancijom čija je vrijednost u ovisnosti o frekvenciji:

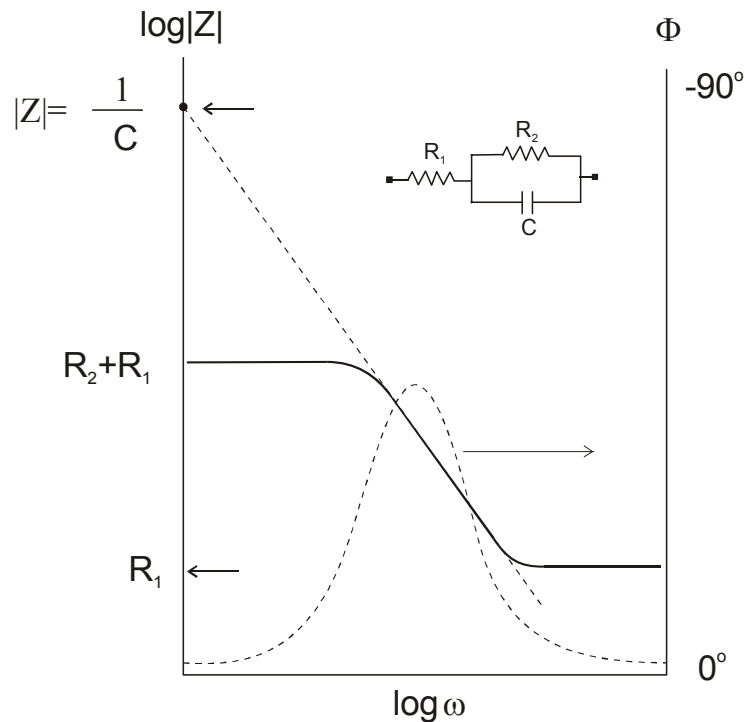
$$Z(j\omega) = \delta/\omega^{1/2} - j\delta/\omega^{1/2}, \quad (2.32)$$

pri čemu se pomoću Warburgovog koeficijenta, δ , može proračunati difuzijski koeficijent elektroaktivne tvari. Nyquistov dijagram za ovaj ekvivalentni krug prikazan je na slici 2.28



Slika 2.22 - Nyquistov dijagram za ekvivalentni krug prikazan na slici 2.19 c)

Druga vrsta prikaza impedancijskih rezultata je Bodeov dijagram koji daje ovisnost apsolutne vrijednosti impedancije $|Z|$ i faznog kuta, ϕ , o frekvenciji. Na slici 2.23 prikazan je Bodeov dijagram za ekvivalentni električni krug dan na slici 2.19 b). Iz ovog prikaza vrlo jednostavno se mogu odrediti R_{ct} i R_{el} te C_{dl} .



Slika 2.23 - Bodeov prikaz električnog kruga sa slike 2.19 b)

Impedancijski odzivi, za Faradaysku reakciju pod kontrolom prijenosa naboja (spori stupanj u reakciji je izmjena naboja) na međufaznoj granici elektroda/elektrolit, prikazani su u Nyquistovom i Bodeovom prikazu na slikama 2.21 i 2.23.

Kod najviših vrijednosti frekvencija polukrug siječe x-os (slika 2.21), impedancija je neovisna o frekvenciji (slika 2.23) i određena je omskim otporom, R_{Ω} . Vrijednost faznog kuta je nula (slika 2.23). Kod najnižih vrijednosti frekvencija polukrug siječe x-os (slika 2.21), impedancija je također neovisna o frekvenciji (slika 2.23) te se može aproksimirati otporom, koji ima vrijednost $R_{\Omega} + R_p$. Vrijednost faznog kuta je nula (slika 2.23). Na srednjim vrijednostima frekvencija, impedancija postaje ovisna o frekvenciji (slika 2.23) te je određena kapacitetom. Imaginarna komponenta je značajna i fazni kut se približava maksimalnoj vrijednosti od 90° (slika 2.23).

Kapacitet se može izračunati pomoću frekvencije koja odgovara vrhu kruga, $\omega_{(\theta = \max)}$, ako je poznat R_p prema relaciji:

$$\omega_{\max(Z_{re})} = \frac{1}{C_{DL}R_p} \quad (2.33)$$

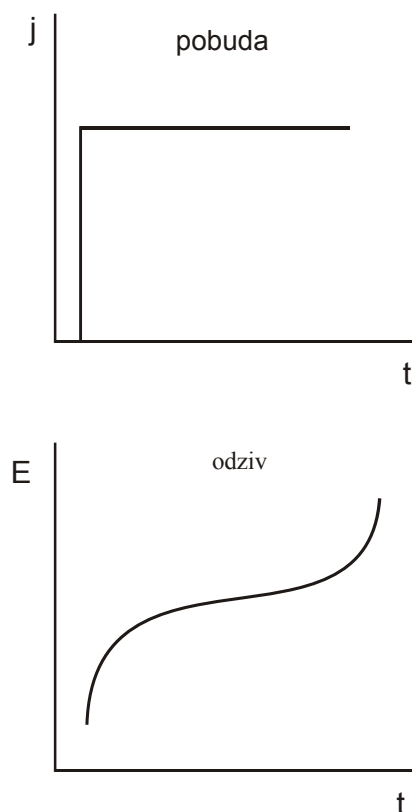
ili ekstrapolacijom linearnog dijela ovisnosti $\log|Z|$ prema $\log f$ na os $\log|Z|$ (slika 6b) prema relaciji:

$$C_{DL} = \frac{1}{|Z|} \quad (2.34)$$

Kod jednostavnih sustava parametri ekvivalentnog električnog kruga se mogu direktno odrediti iz navedenih dijagrama. Međutim, kod kompliciranijih sustava potrebno je provesti matematičko usklađivanje eksperimentalnih podataka i modela.[8, 9, 12, 13, 15]

2.5.3. Kronopotencimetrija

Kronopotencimetrija je metoda kod koje se sustav u mirovanju pobuđuje impulsom struje konstantne vrijednosti, a registrira se krivulja potencijal-vrijeme kao odziv sustava (slika 2.24).



Slika 2.24 - Signal pobude i odziva u kronopotencimetriji

Ta metoda uključuje elektrolizu otopine bez miješanja, a kod idealnih uvjeta difuzija je jedini način prijenosa tvari. Dodavanjem osnovnog elektrolita eliminira se utjecaj struje migracije, a kraće vrijeme (ispod 1 min) strujnog impulsa (tj. elektrolize) eliminira utjecaj struje zbog konvekcije.

Mjerni sustav sastoji se od izvora konstantne struje (galvanostata), elektrolitske ćelije i uređaja za prikupljanje i obradu podataka. Tako se promjena potencijala registrira kao funkcija vremena. Dobivena funkcija potencijal-vrijeme ima oblik stepenice.

Jedna stepenica predstavlja elektrokemijsku reakciju jedne elektroaktivne vrste na elektrodi, pa broj stepenica na krivulji potencijal-vrijeme ($E-t$ krivulja) ovisi o broju elektroaktivnih vrsta. Svako elektroaktivnoj vrsti odgovara određeni potencijal reakcije.

Za vrijeme elektrolize, pod uvjetima difuzijske kontrole, konstantna struja uzrokuje konstantan fluks pa se koncentracija elektroaktivne vrste na površini elektrode smanjuje s vremenom. Ako se odabere takva jakost struje da difuzija ne može nadoknaditi količinu elektroaktivne tvari izreagirane na elektrodi, koncentracija elektroaktivne tvari na površini elektrode nakon nekog vremena $t = \tau$ pada na nulu:

$$t = \tau \quad c_o(0,t) = 0 \quad (2.35)$$

a koncentracija u masi otopine ostaje nepromijenjena:

$$\text{za } x \rightarrow \infty \quad c_o(x,t) = c_o^o \quad (2.36)$$

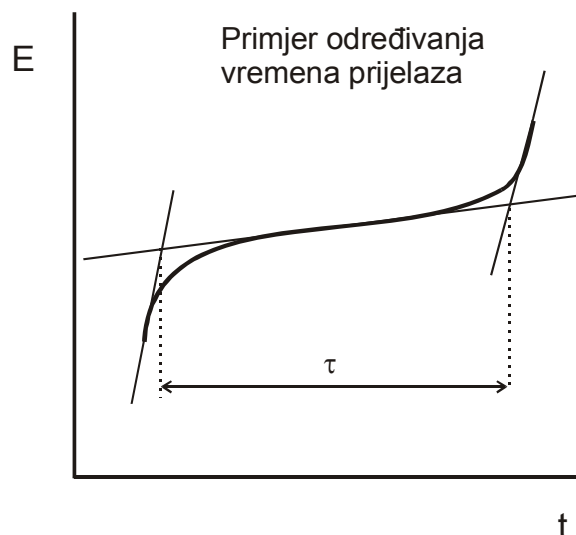
Znači da se od elektrode prema masi otopine uspostavlja koncentracijski gradijent, a potencijal radne elektrode se naglo mijenja.

Butler i Armstrong su vrijeme koje je potrebno da koncentracija reagirajuće tvari na površini elektrode padne na nulu nazvali “vrijeme prijelaza” (transition time) i označili ga s τ .

Sand je dao izraz koji određuje ovisnost vremena prijelaza:

$$\tau^{\frac{1}{2}} = \left(zF\pi^{\frac{1}{2}}D^{\frac{1}{2}}c^o \right) / 2j \quad (2.37)$$

Sandova jednadžba je temeljni izraz u kronopotencijometriji.



Slika 2.25 - Određivanje vremena prijelaza iz E-t krivlje

Proporcionalnost $\tau^{1/2}$ i c^0 je baza za kvantitativno kronopotenciometrijsko određivanje koncentracije. Za poznati z i c^0 postaje moguće odrediti i difuzijski koeficijent D . Nadalje, iako vrijeme prijelaza opada s porastom strujnog impulsa, produkt $j\tau^{1/2}$ ostaje konstantan – eksperimentalna konstantnost $j\tau^{1/2}$ osigurava kriterij da je prijenos mase reaktanta pod difuzijskom kontrolom unutar istraživanog vremena. Konačno, faktor $j\tau^{1/2}/c^0$, nazvan kronopotenciometrijska konstanta, karakteristika je vrste koja reagira na elektrodi.

Za reverzibilnu elektrodnu reakciju (za $x = 0$) primjenom Nernstove jednadžbe dobiva se izraz:

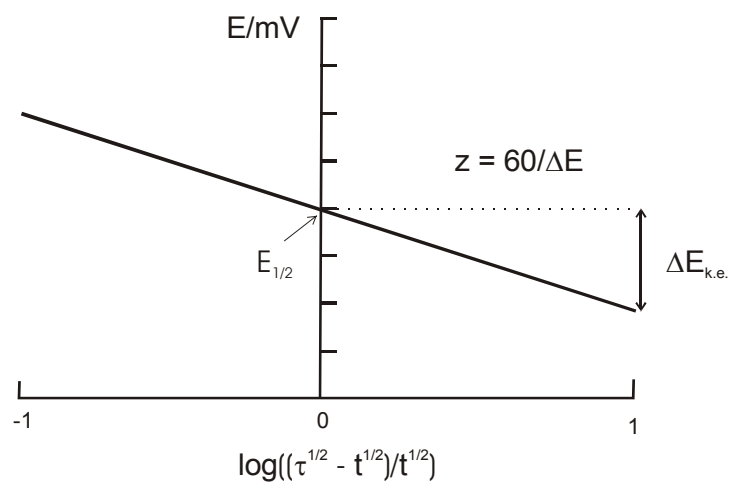
$$E = E^o + (0,0591/z)\log\left(D_R^{\frac{1}{2}}/D_O^{\frac{1}{2}}\right) + (0,0591/z)\log\left(\left(\tau^{\frac{1}{2}} - t^{\frac{1}{2}}\right)/t^{\frac{1}{2}}\right) \quad (2.38)$$

Kriterij za kronopotenciometrijsku reverzibilnost je linearna ovisnost E prema $\log((\tau^{1/2} - t^{1/2})/t^{1/2})$ s nagibom $0,0591/z$.

Ireverzibilna reakcija daje nagib veći od $0,0591/z$

Kod vrijednosti $t = \tau/4$ dobiva se karakterističan potencijal $E_{1/4}$ koji približno odgovara standardnom redukcijском potencijalu redoks ispitavnog redoks para.

Grafički prikazana ovisnost $\log((\tau^{1/2} - t^{1/2})/t^{1/2})$ o potencijalu, E , daje pravac s recipročnim nagibom $2,3RT/zF$ ili $0,0591/z$. Iz recipročnog nagiba se može izračunati broj izmijenjenih elektrona z . Veličina recipročnog nagiba jedan je od kriterija reverzibilnosti reakcije. [12, 13]



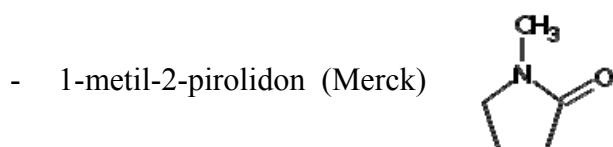
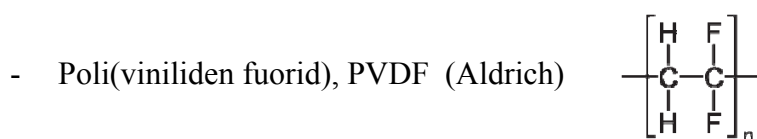
Slika 2.26 - Prikaz grafičke metode određivanja broja elektrona iz ovisnosti potencijala o $\log((\tau^{1/2} - t^{1/2})/t^{1/2})$.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

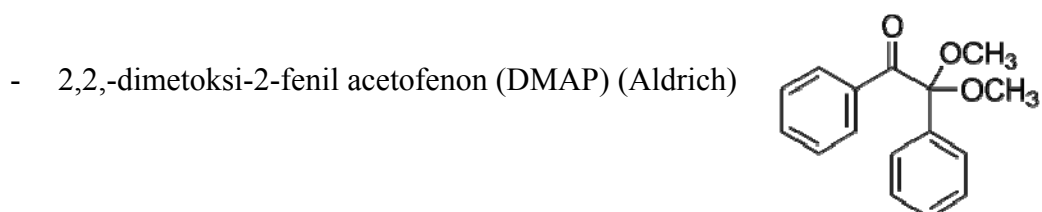
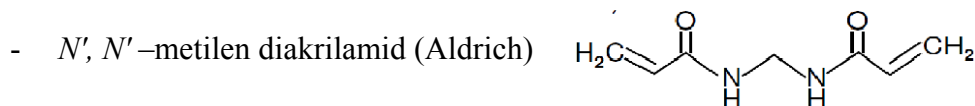
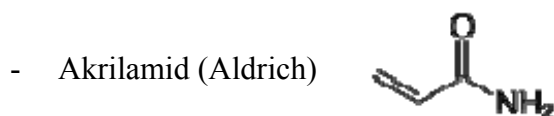
3.1. Kemikalije i otopine

U radu su korištene sljedeće kemikalije:

- Aktivni ugljik Norit DLC SUPER 30
- Na₂SO₄ p.a. (Kemika, Zagreb)



- Glicerol (Kemika, Zagreb)

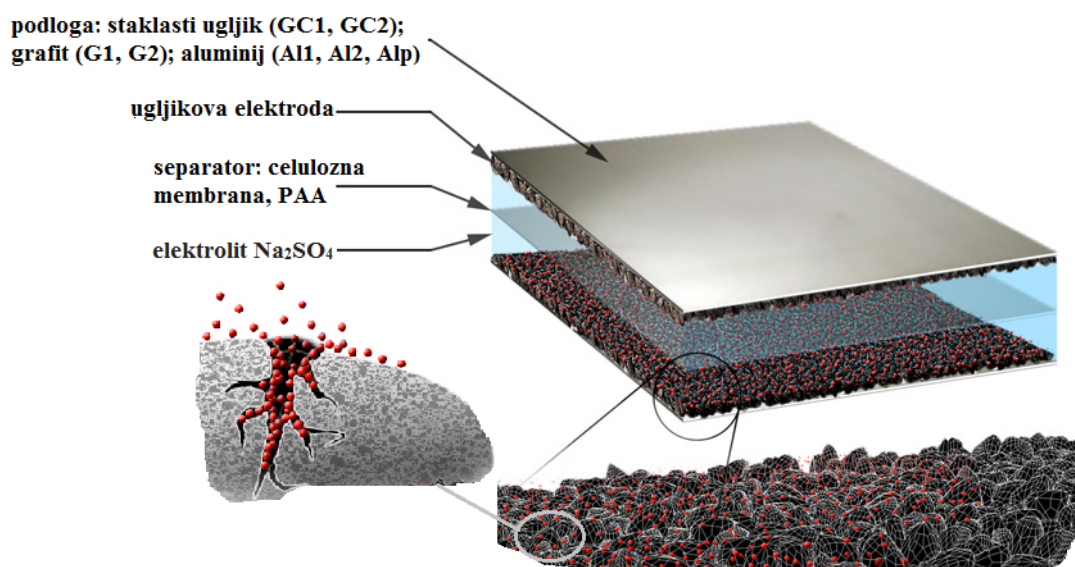


Iz redestilirane vode i navedenih kemikalija analitičkog stupnja čistoće priređivane su sljedeće otopine:

- Otopina natrijeva sulfata pripravljena je otapanjem 0,5 M Na_2SO_4 u redestiliranoj vodi u odmjenoj tikvici od 100 ml
- 10 mg PVDF otopljeno je u 10 ml 1-metil-2-pirolidonu
- U 1 ml prethodno priređene otopine natrijeva sulfata i 1,5 ml alkohola glicerola dodano je 430 mg akrilamida i 66 mg N',N' -metilen diakrilamida. Nakon otapanja navedenih suspcstanci, potrebno je dodati 2,4 mg DMPA koji služi kao inicijator i nastaviti miješati oko 2 sata. Ovako priređenu otopinu polimera potrebno je čuvati na tamnom mjestu.

Elektrode superkondenzatora priređene su na bazi aktivnog ugljika koji je posebno pogodan kao elektrodni materijal u dvoslojnom elektrokemijskom kondenzatoru koji je ovdje i razvijen. Za tu svrhu korišten je Norit DLC SUPER 30 velike aktivne površine od $1600 \text{ m}^2/\text{g}$ proizveden na temelju prirodnih sirovina. Male veličine čestica u kombinaciji s uskom raspodjelom veličine čestica čine ovaj aktivni elektrodni materijal vrlo prikladnim za izradu tankih slojeva ugljika. Njegova velika unutarnja površina koju čine puno mikropora i mezopora, zajedno s visokom čistoćom i optimalnom mrežom ugljikove strukture, odgovorna je za visok kapacitet, nizak otpor i minimalno starenje, koje ovaj materijal omogućava.

3.2. Priprava elektrolitskih superkondenzatora



Slika 3.1 – Shematski prikaz pripremljenih elektrolitskih superkondenzatora

Pripremljeni su superkondenzatori pločaste strukture kod kojih je aktivni ugljik nanošen pomoću odgovarajućeg vezivnog sredstva na podloge od staklastog ugljika, grafita, i aluminijske. Dvije takve elektrode razdvojene su separatorom i elektrolitom, a priređeni kondenzator izoliran je teflonskom trakom i parafilmom da bi se spriječio gubitak vlage tijekom ispitivanja.

3.2.1. Superkondenzator s podlogom od staklastog ugljika

Prije svakog mjerenja elektroda od staklastog ugljika isprana je redestiliranom vodom i odmašćena u etanolu. Na tako priređenu GC elektrodu nakapana je suspenzija od 10 mg (GC1) i 15 mg (GC2) aktivnog ugljika u 1 ml vezivnog sredstva, tj. otopine PVDF-a u *N*-metil-pirolidonu. Prije nanošenja, suspenzija je dobro homogenizirana u ultrazvučnoj kupelji. Priređene elektrode sušene su u vakuumu tijekom 24 sata pri temperaturi od 40 do 50 °C. Na tako dobivene elektrode nanosena je celulozna membrana natopljena elektrolitom (Na_2SO_4) koja ima ulogu separatora. Kako bi se spriječilo isparavanje elektrolita i gubitak vlage tijekom ispitivanja, superkondenzator je izoliran teflonskom trakom i parafilmom.

3.2.2. Superkondenzator s podlogom od grafita

Prije korištenja, grafitna elektroda polirana je Al_2O_3 prahom kako bi se uklonile površinske nečistoće, isprana redestiliranom vodom i odmašćena u etanolu. Na tako priređene grafitne elektrode nakapana je suspenzija od 10 mg (G1) i 15 mg (G2) aktivnog ugljika u 1 ml vezivnog sredstva, tj. otopine PVDF-a u *N*-metil-pirolidonu. Prije nanošenja, suspenzija je dobro homogenizirana u ultrazvučnoj kupelji. Nakon nanošenja elektrode su sušene u vakuumu tijekom 24 sata pri temperaturi od 40 do 50 °C. Na tako priređene elektrode nanosena je celulozna membrana natopljena elektrolitom (Na_2SO_4) koja ima ulogu separatora. Kako bi se spriječilo isparavanje elektrolita i gubitak vlage tijekom ispitivanja, superkondenzator je izoliran teflonskom trakom i parafilmom.

3.2.3. Superkondenzator s podlogom od aluminijske

Elektrode od aluminijske najprije su polirane brusnim papirom 600 kako bi se uklonio površinski sloj zaštitnog oksida, a zatim isprane redestiliranom vodom i odmašćene u etanolu. Na tako priređene aluminijske elektrode nakapana je suspenzija od 10 mg (Al1) i 15 mg (Al2) aktivnog ugljika u 1 ml vezivnog sredstva, tj. otopine PVDF-a u *N*-metil-pirolidonu. Prije

nanošenja, suspenzija je dobro homogenizirana u ultrazvučnoj kupelji. Nakon nanošenja elektrode su sušene u vakuumu tijekom 24 sata pri temperaturi od 40 do 50 °C. Na tako priređene elektrode nanosena je celulozna membrana natopljena elektrolitom (Na_2SO_4) koja ima ulogu separatora.

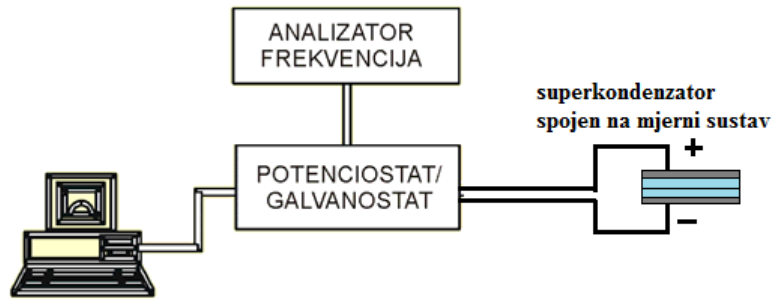
Na podlozi od aluminijske priređen je i superkondenzator na bazi aktivnog ugljika koristeći poliakrilamid (PAA) kao vezivo i kao separator (Alp). Smjesa aktivnog ugljika i polimera homogeno je nanosena na podlogu, a zatim je nakapan određen volumen otopine PAA u koji je dodan elektrolit (Na_2SO_4). Tako priređene elektrode sušene su pod UV lampom nekoliko minuta dok se polimerna membrana nije stvrdnula.

Kako bi se spriječilo isparavanje elektrolita i gubitak vlage tijekom ispitivanja, superkondenzator je izoliran teflonskom trakom i parafilmom.

3.3. Aparatura i provedba mjerenja

Ciklička voltometrija provodila se pomoću odgovarajućeg programa (model 270) u rasponu potencijala od $E_{poc} = -1$ V do $E_{kon} = 1$ V, pri brzini promjene potencijala, $\nu = 100$ mV/s uz broj ciklusa 3.

Impedancijska mjerenja provodena su pri sobnoj temperaturi na računalno upravljanoj aparaturi korištenjem potencioštata (EG&G Princeton Applied Research, model 263A), detektora frekvencije (EG&G Princeton Applied Research, model 1025) i elektrokemijskog impedancijskog softvera (model 398). Elektrokemijska impedancijska mjerenja izvedena su za superkondenzatore s podlogom od grafita i staklastog ugljika pri različitim udjelima aktivnog ugljika kod potencijal 0 mV i 0,5 mV. Mjerenja su vršena u području frekvencija od 100 kHz do 10 mHz, uzimajući pet točaka po dekadi. Sustav je održavan na određenom potencijalu 60 sekundi prije mjerenja.



Slika 3.2 - Shematski prikaz i izgled aparature za impedancijska mjerenja

Za pripravljene superkondenzatore snimane su krivulje ciklusa metodom kontinuiranog pražnjenja/punjenja konstantnom strujom od 20 mA.

Tablica 3 - Broj snimanih ciklusa za pojedini superkondenzator:

superkondenzator	GC1	GC2	G1	G2
broj ciklusa	1000	1000	1000	20000

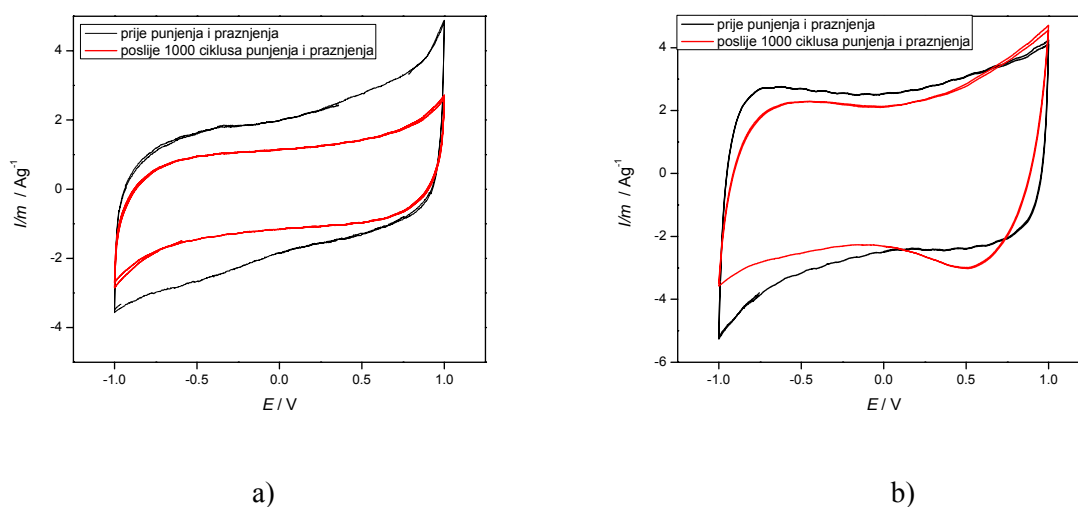
4. REZULTATI

Zadatak ovog rada bio je priprava i određivanje svojstva elektrokemijskih supekondenzatora s elektrodama od aktivnog ugljena na različitim podlogama. Elektrode supekondenzatora priređene su nakapavanjem suspenzije aktivnog ugljika u otopinama odgovarajućeg veziva. Za tako priređene supekondenzatore snimane su krivulje punjenja i pražnjenja te određivani specifični kapaciteti i energije. Elektrokemijska svojstva supekondenzatora prije i poslije 1000 do 20000 ciklusa punjenja i pražnjenja utvrđena su metodama cikličke voltametrije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije.

Rezultati su analizirani sa stajališta dobivenih specifičnih kapaciteta. Dobivena svojstva međusobno su uspoređena sa stajališta primjene u elektrokemijskim izvorima struje.

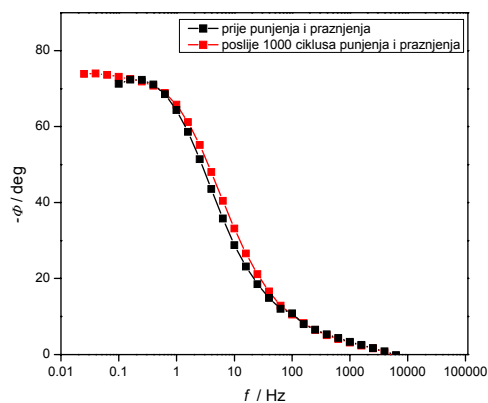
4.1. Superkondenzator od grafitne podloge

Na slikama 4.1. a) i b) prikazani su ciklički voltamogrami ispitivanih elektrokemijskih supekondenzatora na grafitnoj podlozi s različitim udjelima aktivnog ugljika prije i poslije 1000 ciklusa punjenja i pražnjenja. Vidljivo je da ovi kondenzatori imaju strujni plato karakterističan za elektrode koje pokazuju kapacitivno ponašanje između -1 i 1 V. Isto tako, s porastom količine aktivnog ugljika dobivene su veće vrijednosti struje po masi u danom području potencijala.

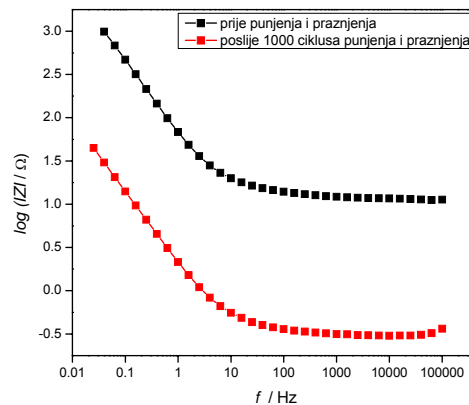


Slika 4.1 – Ciklički voltamogram za kondenzator od grafitne podloge a) G1 (0,77 mg AC/cm²) i b) G2 (1 mg AC/cm²) pri brzini promjene potencijala od 100 mV/s

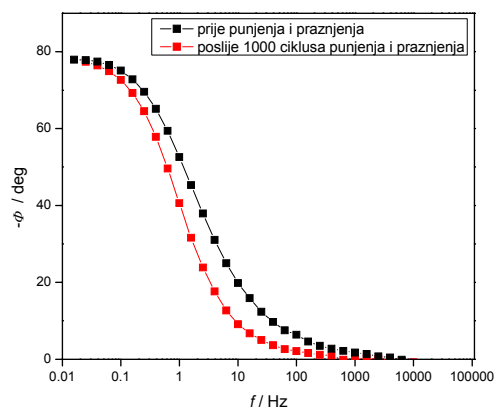
Na slikama 4.2 a) – d) nalaze se Bodeovi dijagrami ovisnosti faznoga kuta Φ i ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti impedancije o logaritmu frekvencije za superkondazatore G1 i G2 prije i poslije 1000 ciklusa punjenja i pražnjenja pri 0 V. Iz prikazanih dijagrama vidljivo je da sustav ima karakteristični odziv paralelne kombinacije spoja otpora i kondenzatora. Isto tako nakon 1000 ciklusa punjenja i pražnjenja dolazi do smanjenja modula impedancija u cijelom području vrijednosti frekvencija, što je pogotovo izraženo za kondenzator s manjim udjelom aktivnog ugljika. Gotovo isti maksimum faznog kuta postiže se i prije i poslije ciklusa punjenja i pražnjenja za oba kondenzatora.



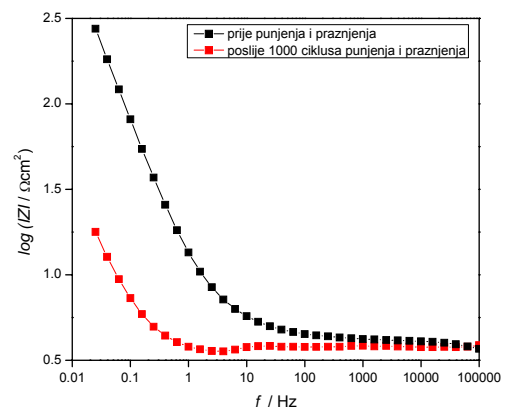
a)



b)



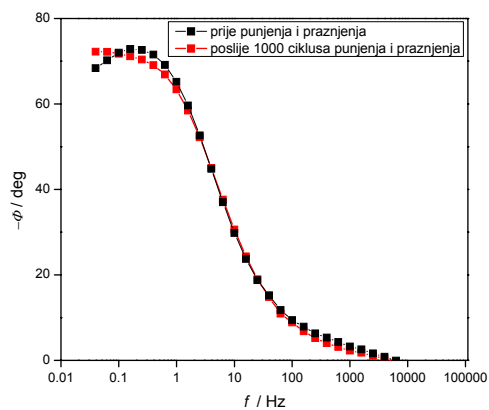
c)



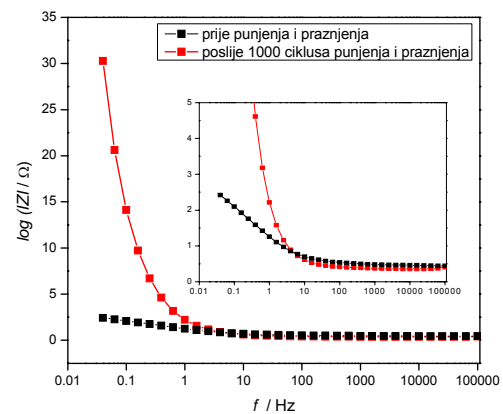
d)

Slika 4.2 Bodeovi dijagrami: ovisnost faznoga kuta o $\log f$ (a, c) i ovisnost $\log |Z|$ o $\log f$ (b, d) za kondenzator od grafita G1 ($0,77 \text{ mg AC/cm}^2$) (a, b) i G2 (1 mg AC/cm^2) (c, d) prije i poslije 1000 ciklusa punjenja i pražnjenja pri 0 V

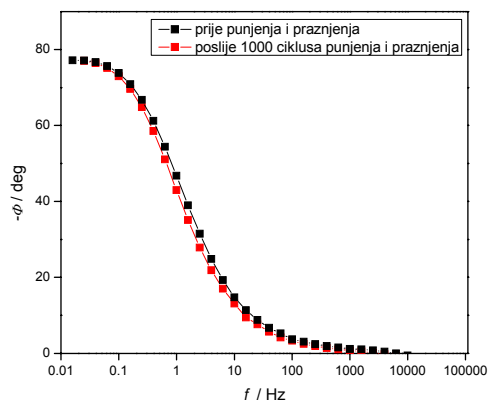
Na slikama 4.3 a) – d) također se nalaze Bodeovi prikazi za superkondazatore G1 i G2 prije i poslije 1000 ciklusa punjenja i pražnjenja, ali pri potencijalu od 0,5 V. Uočava se razlika u odnosu na prikaze snimljene pri 0 V kod dijagrama ovisnosti logaritma apsolutne vrijednosti impedancije o logaritmu frekvencije. U ovom slučaju, vidljiva je veća razlika kod kondenzatora s manjom količinom aktivnog ugljika gdje dolazi do izrazitog smanjenja modula impedancija u području manjih vrijednosti frekvencija. Što se faznog kuta tiče, kao i kod 0 V, nešto veći maksimum postiže se pri većoj količini aktivnog ugljika.



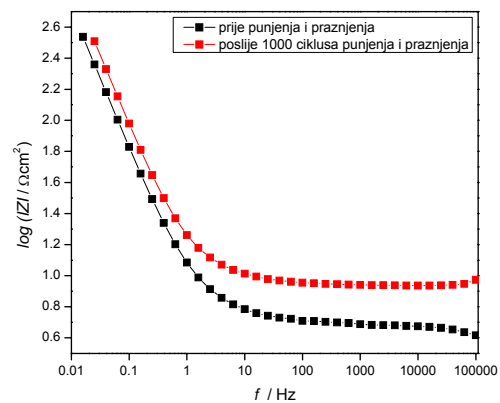
a)



b)



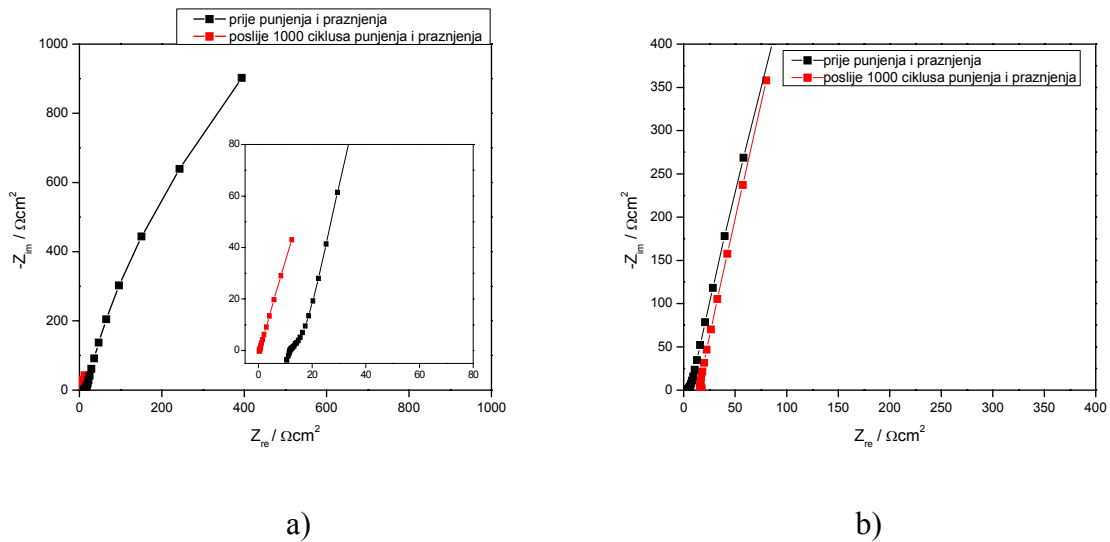
c)



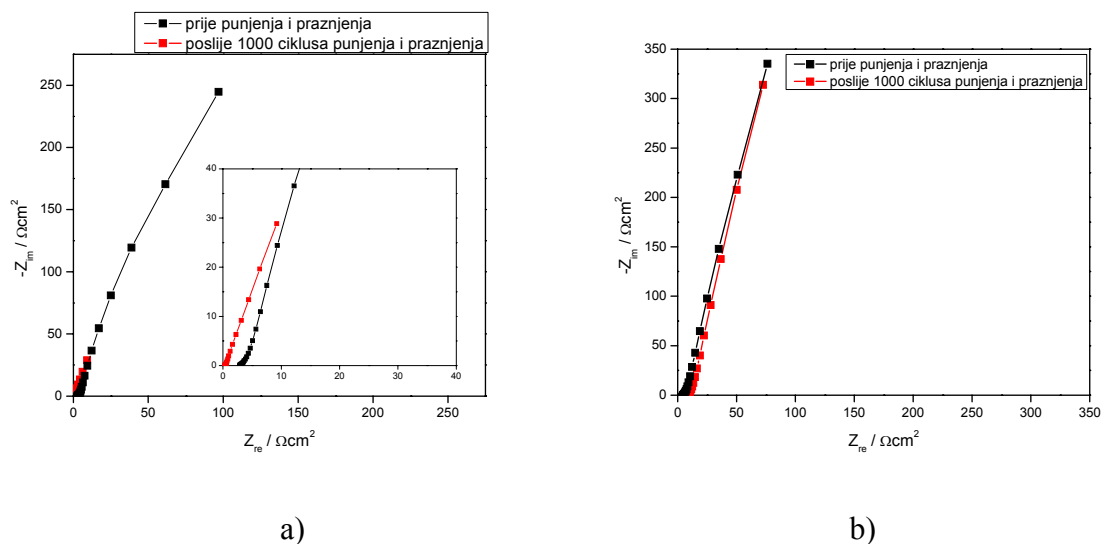
d)

Slika 4.3 - Bodeovi dijagrami: ovisnost faznoga kuta o $\log f$ (a, c) i ovisnost $\log |Z|$ o $\log f$ (b, d) za kondenzator od grafita G1 ($0,77 \text{ mg AC/cm}^2$) (a, b) i G2 (1 mg AC/cm^2) (c, d) prije i poslije 1000 ciklusa punjenja i pražnjenja pri 0,5 V

Iz Nyquistovih dijagrama (slike 4.3 i 4.4) vidljiv je utjecaj količine aktivnog ugljika na performanse kondenzatora. Priređeni superkondenzator s većom količinom aktivnog elektrodnog materijala na ispitivanom potencijalu od 0 i 0,5 V pokazuje gotovo idealno kapacitivno ponašanje koje je isto prije i poslije 1000 ciklusa punjenja i pražnjenja. Kod G1 kondenzatora dijagrami se podudaraju samo u području visokih vrijednosti frekvencije.

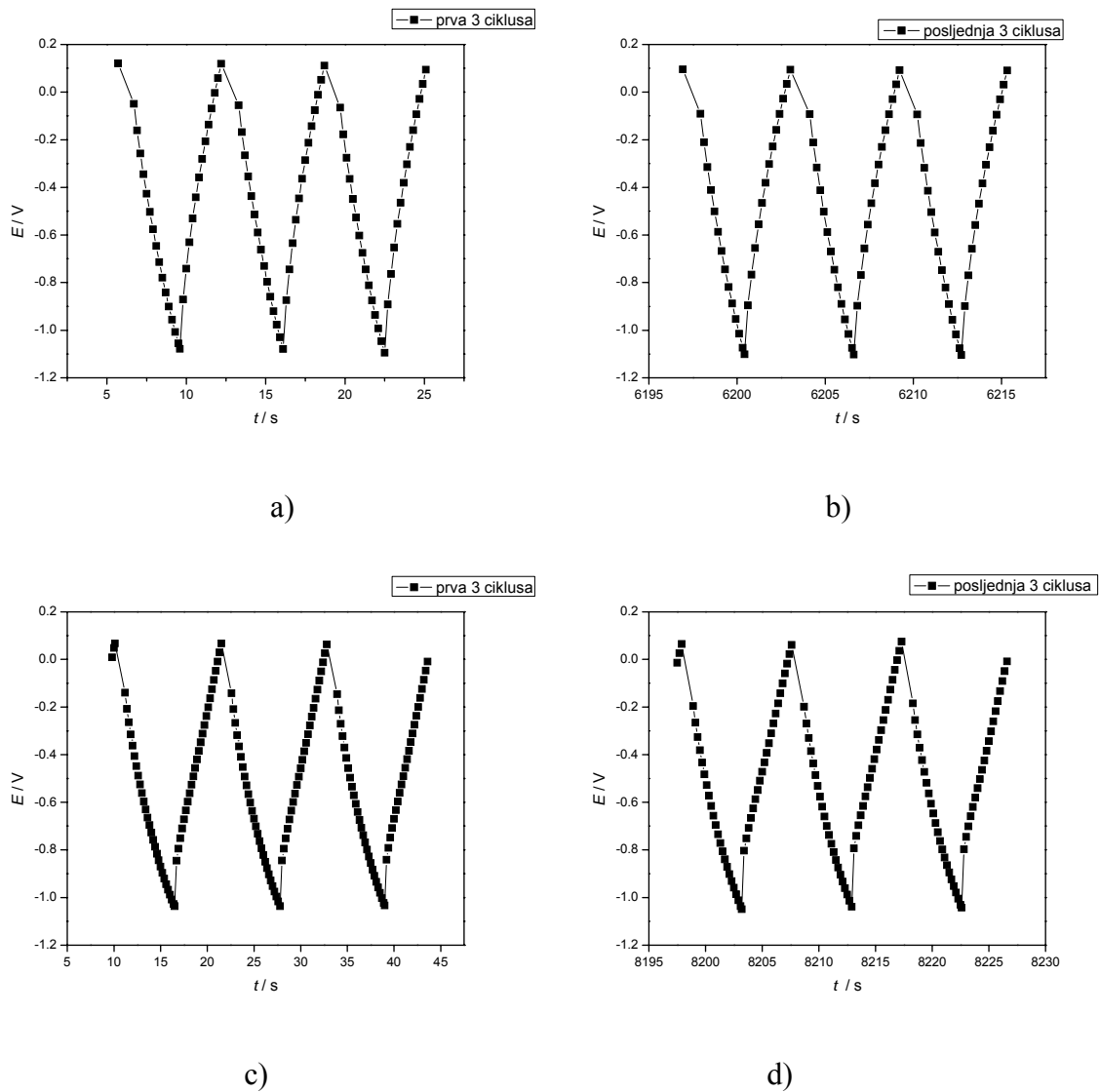


Slika 4.4 - Nyquistov dijagram za kondenzatore od grafitu a) G1 (0,77 mg AC/cm²) i b) G2 (1 mg AC/cm²) prije i poslije 1000 ciklusa punjenja i pražnjenja pri 0 V



Slika 4.5 - Nyquistov dijagram za kondenzatore od grafitu a) G1 (0,77 mg AC/cm²) i b) G2 (1 mg AC/cm²) prije i poslije 1000 ciklusa punjenja i pražnjenja pri 0,5 V

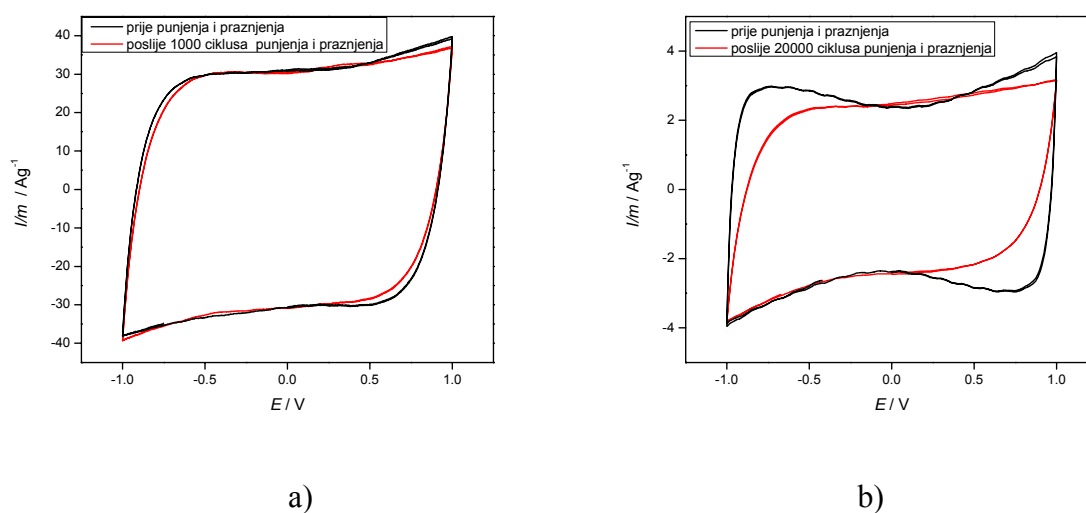
Kontinuiranim ciklusima punjenja i pražnjenja konstruiranih superkondenzator određivani su specifični kapacitet i energija. Konstantna struja punjenja i pražnjenja u oba slučaja iznosila je 20 mA, a su krivulje snimane između oko 0,1 i 1,1 V. Linearni oblik V vs. t grafa ukazuje na odsutnost Faradayske reakcije u tom području potencijala. Iz dobivenih prikaza vidljivo je da su oba kondenzatora postojana i reproducibilna nakon 1000 ciklusa punjenja i pražnjenja.



Slika 4.5 – Ciklusi punjenja i pražnjenja kondenzatora od grafita G1 ($0,77 \text{ mg AC/cm}^2$) (a, b) i G2 (1 mg AC/cm^2) (c, d)

4.2. Superkondenzatori s podlogom od staklastog ugljika

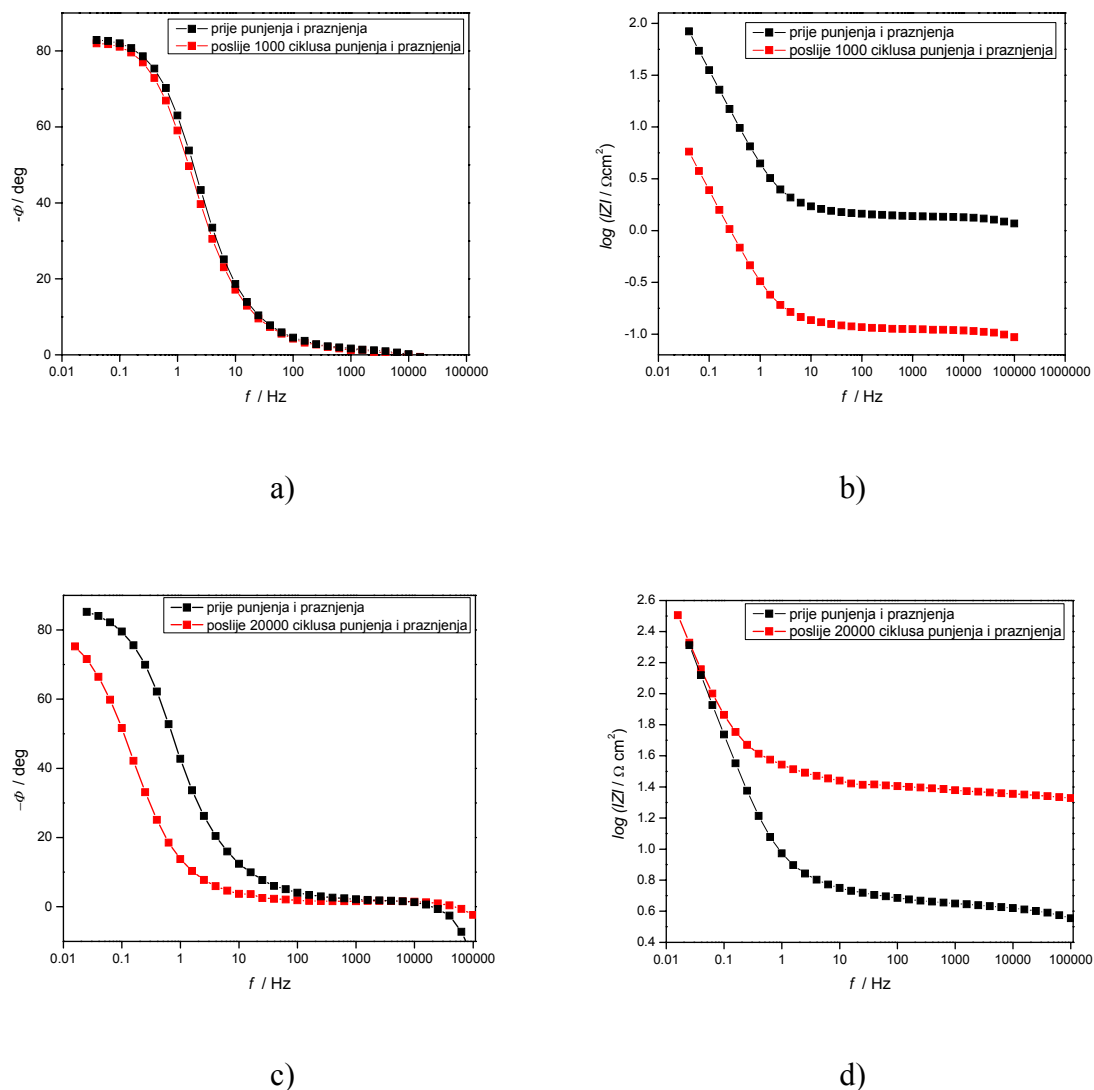
U nastavku su prikazani ciklički voltamogrami ispitivanih elektrokemijskih superkondenzatora na podlozi od staklastog ugljika s različitim udjelima aktivnog ugljika (GC1 i GC2) i različitim brojem ciklusa punjenja i pražnjenja. Rezultati pokazuju da se u ovom području potencijala između -1 i 1 V ne javlja strujni vrh oksidacije i redukcije, već je i u katodnom i u anodnom dijelu registriran strujni plato koji je karakterističan za materijale koji pokazuju kapacitivno ponašanje. Obrnuto nego kod podloge od grafita, s porastom količine aktivnog ugljika dobivene su manje vrijednosti struje po masi u danom području potencijala.



Slika 4.6 - Ciklički voltamogram za kondenzator od staklastog ugljika prije i poslije 1000 ciklusa punjenja i pražnjenja s GC1 (0,65 mg AC/cm²) (a) i GC2 (1,3 mg AC/cm²) prije i poslije 20000 ciklusa punjenja i pražnjenja (b)

Na sljedećoj slici, 4.7, dana je usporedba impedancijskog mjerenja ovisnosti faznog kuta Φ i logaritma apsolutne vrijednosti impedancije o logaritmu frekvencije za superkondenzatore GC1 prije i poslije 1000 ciklusa punjenja i pražnjenja i GC2 prije i poslije 20000 ciklusa punjenja i pražnjenja pri 0 V. Iz Bodeovih je prikaza vidljivo da nakon 1000 ciklusa punjenja i pražnjenja dolazi do smanjenja modula impedancije u cijelom području vrijednosti frekvencija kod GC1 kondenzatora s manjim udjelom aktivnog ugljika, dok je obrnuta situacija za GC2 kondenzator. Naime, tu se uočava porast modula impedancije nakon 20000 ciklusa. Maksimum faznog kuta se kod kondenzatora s manjim udjelom aktivnog ugljika

(GC1) zadržava nakon 1000 ciklusa punjenja i pražnjenja, dok kod GC2 kondenzatora blago opada nakon 20000 ciklusa.

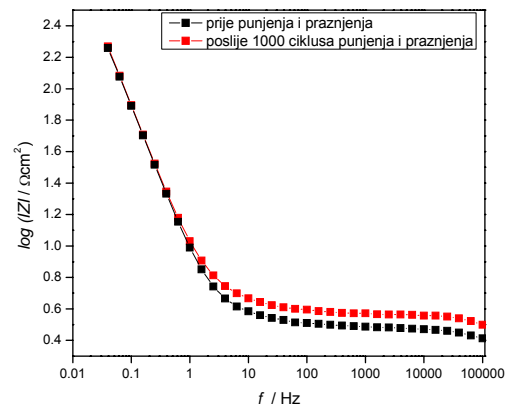
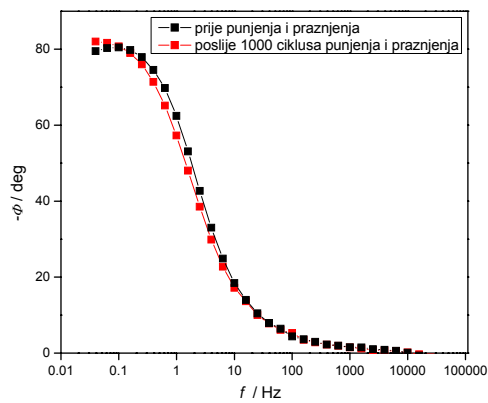


Slika 4.7 – Bodeovi dijagrami: ovisnost faznoga kuta o $\log f$ (a, c) i ovisnost $\log |Z|$ o $\log f$ (b, d) za kondenzator od staklastog ugljika GC1 (0,65 mg AC/cm²) (a, b) i GC2 (1,3 mg AC/cm²) (c, d) prije i poslije 1000 (a, b) i 20000 (c, d) ciklusa punjenja i pražnjenja pri 0 V

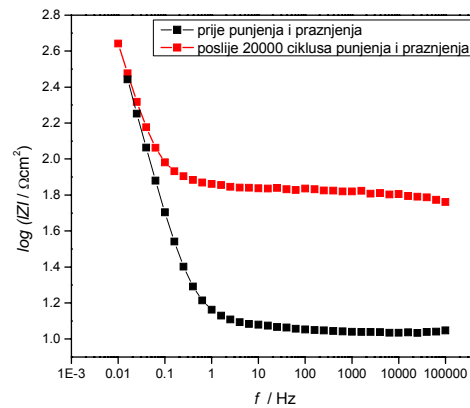
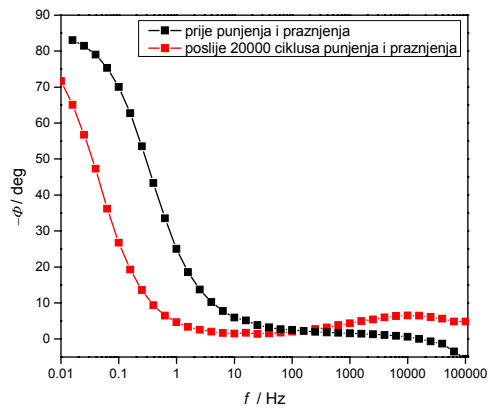
Slike u nastavku daju pregled Bodeovih prikaza superkondenzatora s materijalom nosača od staklastog ugljika pri 0,5 V prije i poslije određenog broja ciklusa punjenja i pražnjenja. Razlika u usporedbi s prikazima snimljenim pri 0 V vidljiva je kod dijagrama ovisnosti logaritma apsolutne vrijednosti impedancije o logaritmu frekvencije za GC1 kondenzator, gdje je graf gotovo identičan prije i poslije 1000 ciklusa punjenja i pražnjenja u cijelom području frekvencija. Postignuti maksimum faznog kuta kod obe vrijednosti potencijala prije

i poslije ciklusa ostao je isti. Iz svega navedenog, može se zaključiti da ovaj kondenzator prije i poslije 1000 ciklusa punjenja i pražnjenja pokazuje slično kapacitivno ponašanje.

Što se tiče impedancijskog spektra za GC2 kondenzator, povećava se razlika između modula impedancije u većem području vrijednosti frekvencija prije i poslije 20000 ciklusa, a također dolazi do opadanja maksimuma faznog kuta na oko 73° .



a) b)

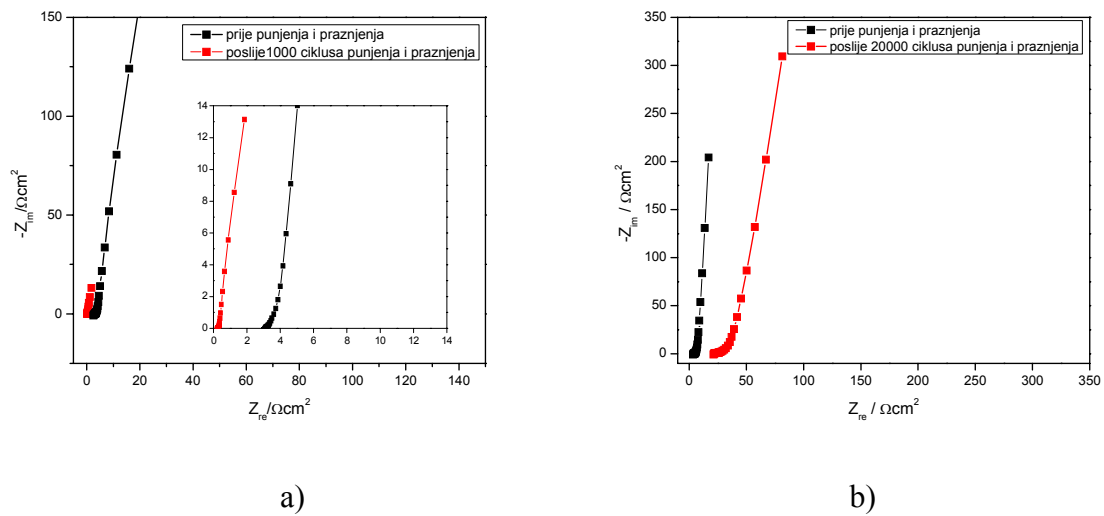


c)

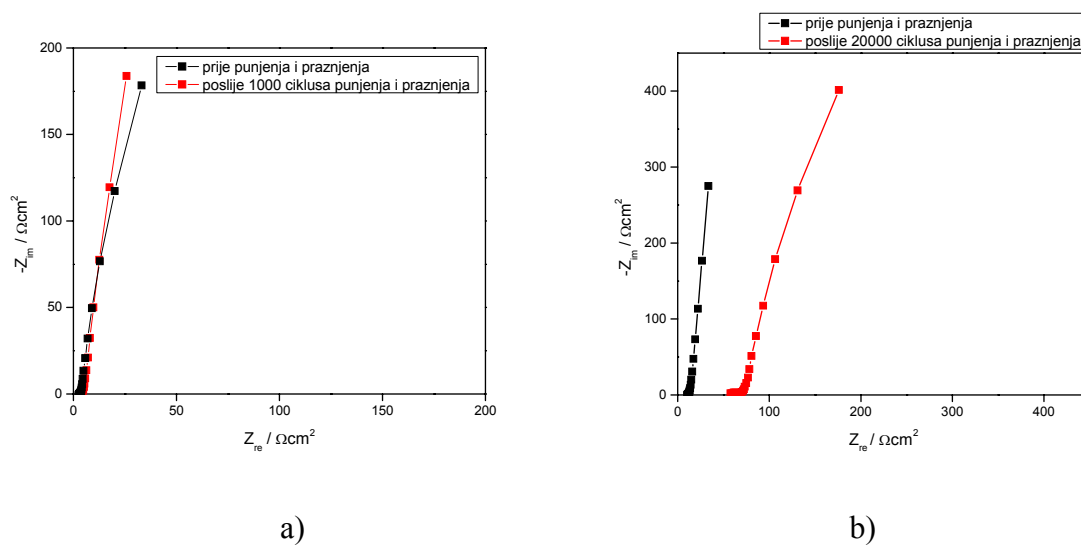
d)

Slika 4.8 - Bodeovi dijagrami: ovisnost faznoga kuta o $\log f$ (a, c) i ovisnost $\log |Z|$ o $\log f$ (b, d) za kondenzator od staklastog ugljika s GC1 ($0,65 \text{ mg AC/cm}^2$) (a, b) i GC2 ($1,3 \text{ mg AC/cm}^2$) (c, d) prije i poslije 1000 (a, b) i 20000 (c, d) ciklusa punjenja i pražnjenja pri $0,5 \text{ V}$

Slika 4.9 prikazuje Nyquistov impedancijski spektar za GC1 i GC2 superkondenzatore prije i poslije 1000, odnosno 20000 ciklusa punjenja i pražnjenja u području frekvencija između 100 kHz i 10 mHz. Uočava se velika razlika u kapacitivnom ponašanju GC1 superkondenzatora nakon 1000 ciklusa na ispitivanom potencijalu od 0 V, dok graf kod 0,5 V pokazuje ponašanje koje se približava ponašanju idealnog kondenzatora. Kod GC2 kondenzatora nakon 20000 ciklusa dolazi do blagog pada linearnosti, tj. veće ovisnosti o realnoj komponenti impedancije.

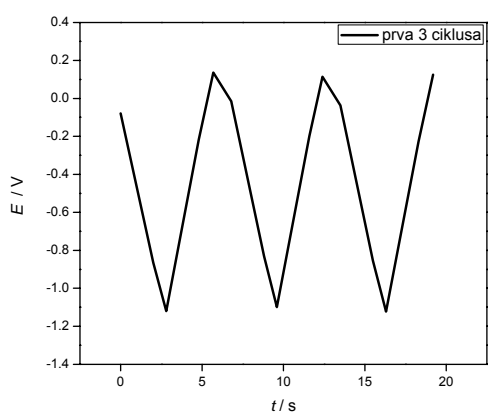


Slika 4.9 - Nyquistov dijagram za kondenzatore od staklastog ugljika: a) GC1 (0,65 mg AC/cm²) prije i poslije 1000 i b) GC2 (1,30 mg AC/cm²) prije i poslije 20000 ciklusa punjenja i pražnjenja pri 0 V

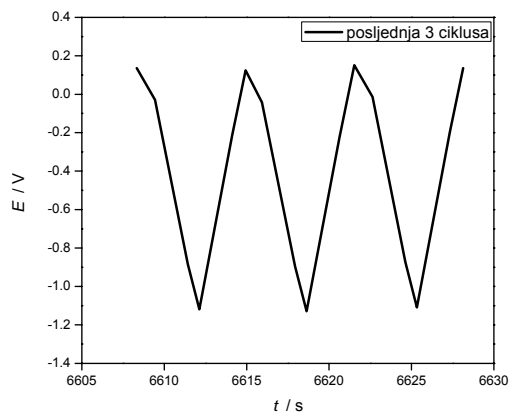


Slika 4.10 - Nyquistov dijagram za kondenzatore od staklastog ugljika a) GC1 (0,65 mg AC/cm²) prije i poslije 1000 i b) GC2 (1,30 mg AC/cm²) prije i poslije 20000 ciklusa punjenja i pražnjenja pri 0,5 V

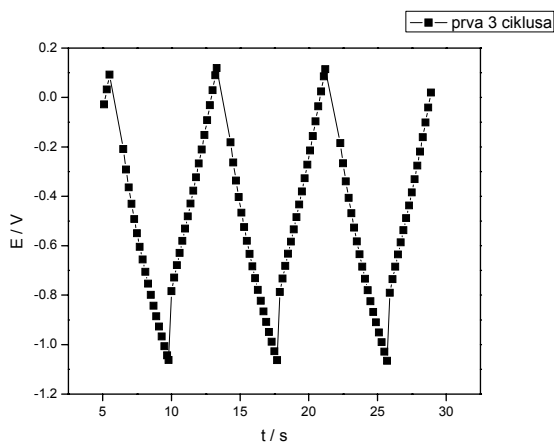
Slike 4.11 a-d prikazuju galvanostatske cikluse punjenja i pražnjenja pri struji od 20 mA u području potencija između -0,1 i 1 V pri sobnoj temperaturi. Iz linearnog oblika tako dobivenih krivulja vidljivo je da ne dolazi do odvijanja Faradayskih reakcija. Superkondenzator s manjom količinom elektrodnog materijala, GC1 ispitan je kroz 1000 ciklusa, dok je GC2 kondenzator s više aktivnog ugljena postojan bio i nakon 20000 ciklusa punjenja i pražnjenja.



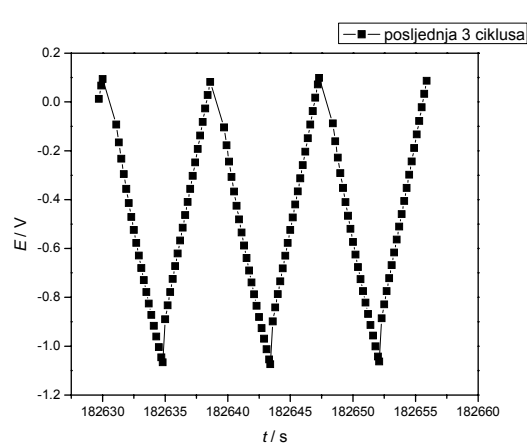
a)



b)



c)



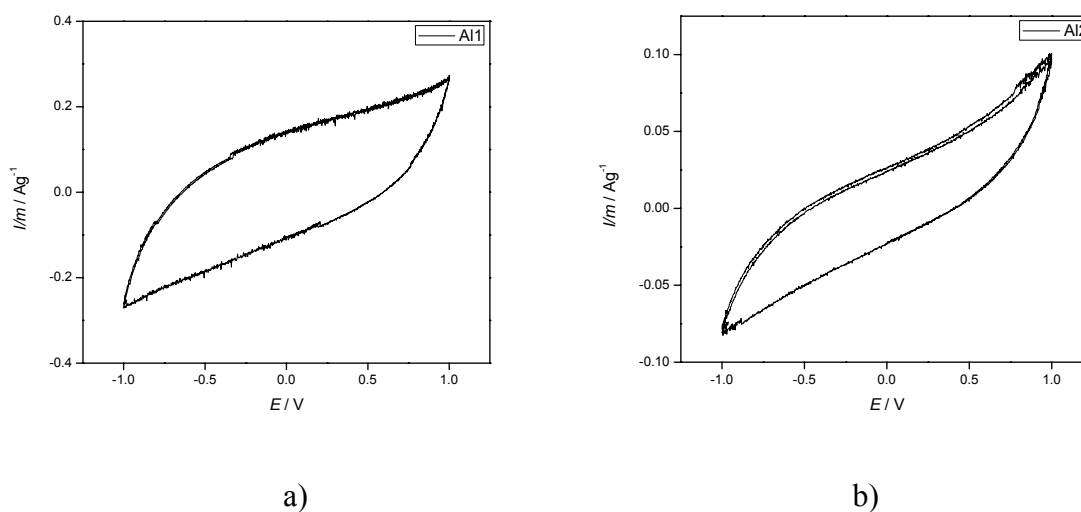
d)

Slika 4.11 – Ciklusi punjenja i pražnjenja kondenzatora od staklastog ugljika: GC1 (0,65 mg AC/cm²) (a, b) i GC2 (1,30 mg AC/cm²)(c, d)

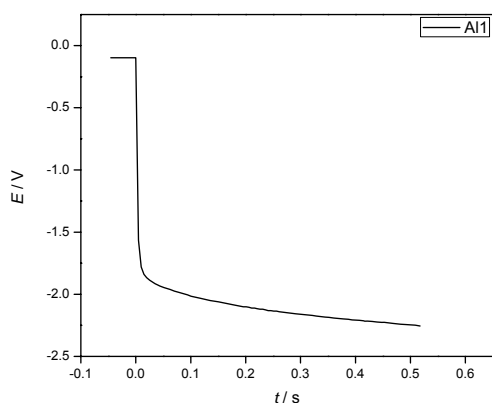
4.3. Podloge od aluminija

Elektrokemijski kondenzator konstruiran je i s podlogom od aluminija i to Al1 s količinom aktivnog ugljika od $0,63 \text{ mg/cm}^2$ i Al2 s udjelom elektrodnog materijala od $0,94 \text{ mg/cm}^2$. Dobiveni ciklički voltamogrami, prikazani na slici 4.12 pokazuju kontinuiran porast struje s potencijalom što ukazuje na to da aluminij nije pogodan materijal za ovu vrstu superkondenzatora kao prethodno korišteni grafit i staklasti ugljik, pogotovo povećavanjem udjela aktivnog ugljika čime se smanjuju vrijednosti struje po masi u području potencijala od -1 do 1 V .

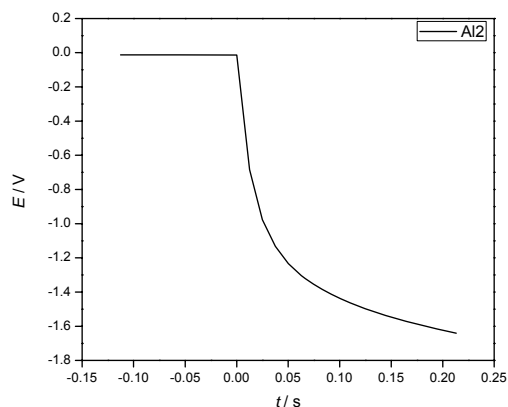
To potvrđuju i snimani kronopotenciometrijski dijagrami pri struji od 5 mA prikazani na slici 4.13 a) i b). Vidljivo je da ovi superkondenzatori imaju veliki unutarnji otpor zbog naglog skoka napona u trenutku narinuća struje. Razlog tomu je priroda aluminijske podloge u interakciji s aktivnim ugljikom, odnosno rast oksidnog sloja na površini aluminija.



Slika 4.12 - Ciklički voltamogram za kondenzator od aluminija a) Al1 ($0,63 \text{ mg AC/cm}^2$) i b) Al2 ($0,94 \text{ mg AC/cm}^2$)



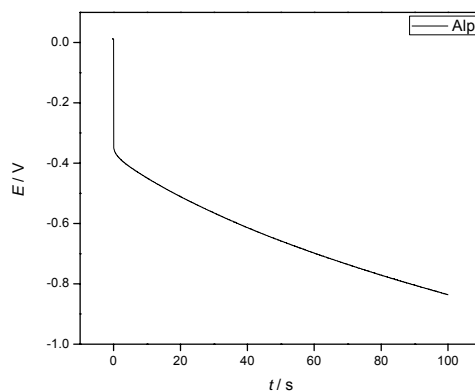
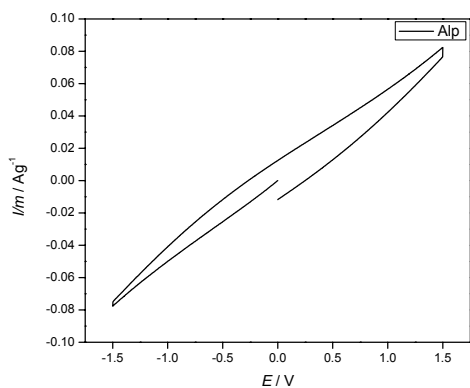
a)



b)

Slika 4.13 - Kronopotenciometrijski dijagram za superkondenzator s podlogom od aluminijske: a) Al1 (0,63 mg AC/cm²) i b) Al2 (0,94 mg AC/cm²) pri struji od 5 mA

Na podlozi od aluminijske ispitivani su i superkondenzatori s membranom od PAA (Alp) koji je istovremeno korišten i kao vezivo aktivnog ugljika. Ciklički voltamogram tako pripremljenog kondenzatora pokazuje električno ponašanje običnog omskog otpornika u području od -1,5 do 1,5 V. Graf ovisnosti potencijala o vremenu pri konstantnoj struji od 5 mA ukazuje na loše karakteristike ovog kondenzatora. U kratkom vremenu od 10 ms potencijal od 0 V padne na vrijednost od 0,9 V. Pretpostavka je da na podlozi od aluminijske dolazi do formiranja stabilnog oksidnog filma koji onemogućuje dobar kontakt s aktivnim ugljikom kao elektroaktivnim materijalom. Za ovako loše odzive odgovorna je i PAA membrana, obzirom da su dobiveni rezultati bili nešto bolji u slučaju celulozne membrane.



Slika 4.14 – Ciklički voltamogram i kronopotenciometrijski dijagram za superkondenzator s podlogom od aluminijske i separatorom od PAA

5. RASPRAVA

Veliki broj različitih tehnoloških primjena nameće sve strože zahtjeve na izvore napajanja pa tako i za alternativne izvore energije, te elektrokemijske izvore struje. Elektrokemijski kondenzatori moraju osigurati vrlo visoku snagu kad je to neophodno a u isto vrijeme imati dovoljnu količinu energije. Zato je razvoj materijala za primjenu u elektrokemijskim kondenzatorima kao i ovladavanjem proizvodnje takvih uređaja danas je od velike važnosti.

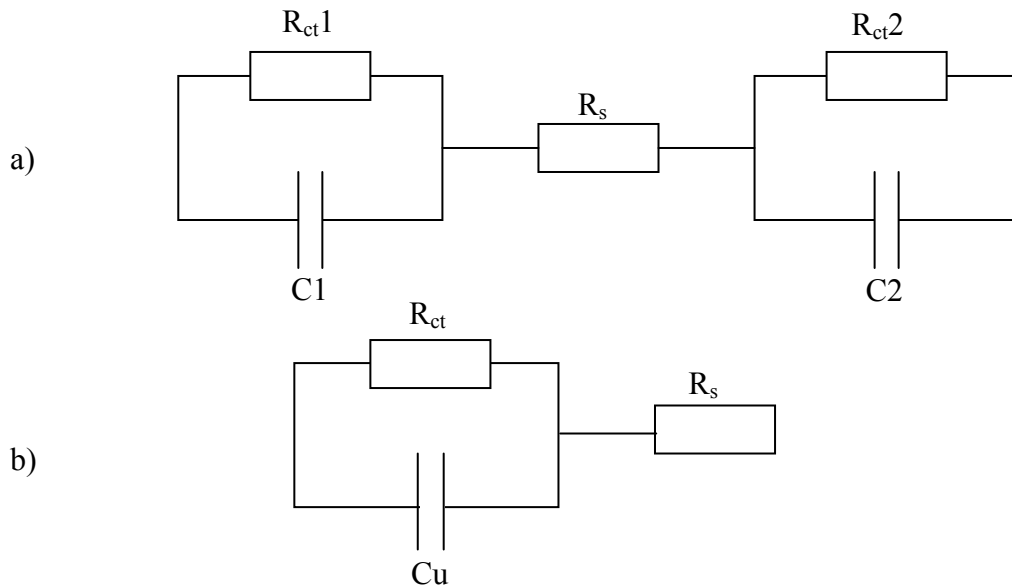
Konstrukcija i razvoj elektrokemijskih superkondenzatora za primjene koje zahtijevaju visoku radnu snagu uz zadovoljavajuću razinu skladištene energije, zahtjeva interdisciplinarno znanje i vještine koje uključuju inženjerstvo materijala, kemijsko inženjerstvo, elektrokemiju i elektrotehniku. Osnovna svojstva super-kondenzatora koja su važna za njihovu praktičnu primjenu uključuju specifični kapacitet, specifičnu energiju i snagu, unutarnji otpor tj. ekvivalentni serijski otpor, paralelni otpor(i), održavanje napona u stanju napunjenosti kondenzatora te broj ciklusa punjenja i pražnjenja.

Cilj ovog rada bila je izrada elektrokemijskog kondenzatora koji se temelji na aktivnom ugljiku kao aktivnom elektrodnom materijalu. Električna energija se u takvom kondenzatoru skladišti putem razdvajanja naboja na granici faza čvrsto/tekuće pa je stoga upotrijebljen aktivni ugljik Norit DLC SUPER 30 velike aktivne površine od $1600 \text{ m}^2/\text{g}$. Pripravljene su pločaste konstrukcije kondenzatora kod kojih je aktivni ugljik nanošen pomoću odgovarajućeg veziva na podlogu (strujni kolektor). Dvije takve elektrode razdvojene su separatorom i elektrolitom te je kondenzator izoliran teflonskom trakom i parafilmom da bi se spriječilo isparavanje i gubitak vlage tijekom ispitivanja. Budući da učinkovit superkondenzator mora postizavati vrlo visoke snage i energije uz što manji unutarnji otpor, u ovom radu se pažnja posvetila istraživanju utjecaju podloge i separatora na konačna svojstva. Također se istražilo kako količina aktivnog materijala utječe na svojstva.

Elektrokemijski superkondenzator se može shematski prikazati putem električnog ekvivalentnog kruga prikazanim na slici 5.1 a), pri čemu dvije paralelne RC kombinacije predstavljaju impedanciju svake od granice faze elektroda/elektrolit. Elementi R_{ct1} i R_{ct2} odgovaraju otporima prijelaza naboja na granici faza što je nepoželjna pojava u kondenzatorima, pa se prilikom njihove izrade nastoje postići što veće vrijednosti tih otpora. Elementi $C1$ i $C2$ su kapaciteti granice faza i međusobno se nalaze u serijskoj kombinaciji.

Ukupni kapacitet serijske kombinacije C1 i C2 dan je jednažbom:

$$\frac{1}{C_u} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad (5.1)$$

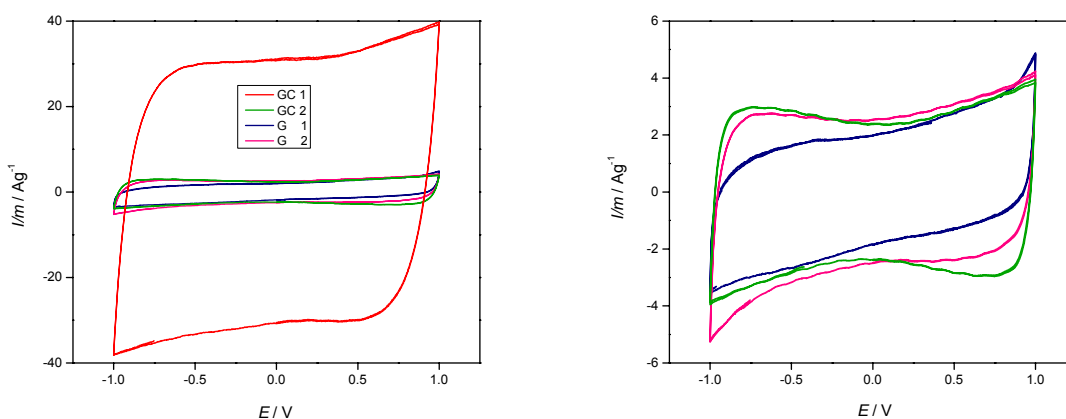


Slika 5.1 - Shematski prikaz elektrokemijskog superkondenzatora ekvivalentnim električnim krugom

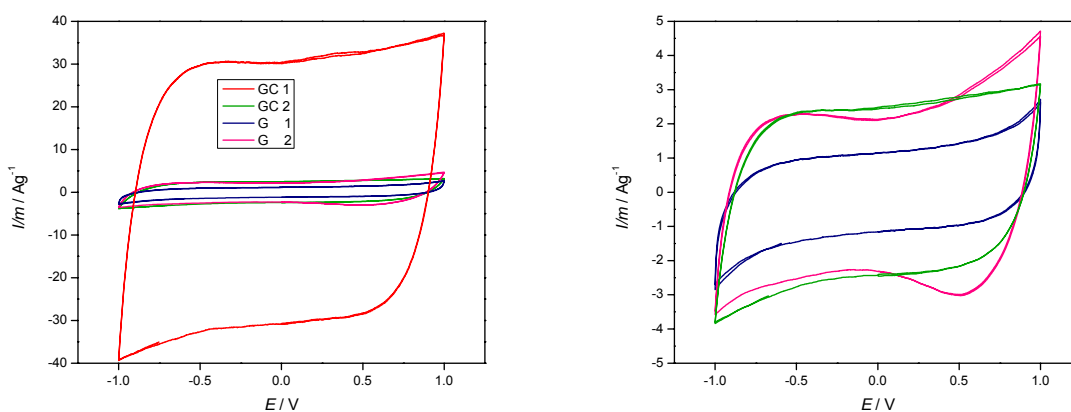
Iz jednažbe (5.1) proizlazi da će ukupni kapacitet kondenzatora biti uvijek manji od individualnih kapaciteta, a kad je $C_1=C_2$, ukupni kapacitet će postići najveću vrijednost $C_u = C_1/2 = C_2/2$. Upravo se iz tog razloga prilikom konstrukcije superkondenzatora u ovom radu nastojalo, koliko god je to bilo moguće, pripremiti dvije identične elektrode s jednakom masom aktivnog ugljika. Ukoliko su dvije elektrode kondenzatora identične, ekvivalentni električni krug se može pojednostaviti i prikazati samo s jednom, ukupnom paralelnom kombinacijom otpora i kapaciteta (slika 5.1 b).

Pripremljeni superkondenzatori testirani su metodama cikličke voltametrije, elektrokemijske impedancijske spektroskopije, te kontinuiranim pražnjenjem/punjenjem kondenzatora konstantnom strujom kroz velik broj ciklusa, između 1000 i 20000. Rezultati ispitivanja ovim metodama dani su poglavlju 4. Rezultati. Iz dobivenih rezultata vidljivo je da svi priređeni kondenzatori pokazuju kapacitivno ponašanje što je temeljno svojstvo za njihovu primjenu. Međutim, konačna svojstva priređenih kondenzatora značajno ovise o njihovoj konstrukciji.

Kapacitivno ponašanje kod svih kondenzatora vidljivo je u približno pravokutnom strujnom obliku koji se postiže u cikličkim voltamogramima u rasponu napona od -1 do +1 V prikazanim na slikama 5.2 i 5.3. Kod pojedinih kondenzatora dolazi do odstupanja od pravokutnog oblika i porasta struje na cikličkim voltamogramima kod napona bliskim jednom voltu. Ovaj porast se može pripisati početku i povećanom udjelu elektrokemijskih, Faradayskih reakcija u ukupnoj struji. Ove reakcije su nepoželjna pojava budući da je njihova posljedica zapravo kemijska promjena površine aktivnog ugljika ili dolazi do razlaganja otapala uz nastajanje plinovitog vodika i kisika.

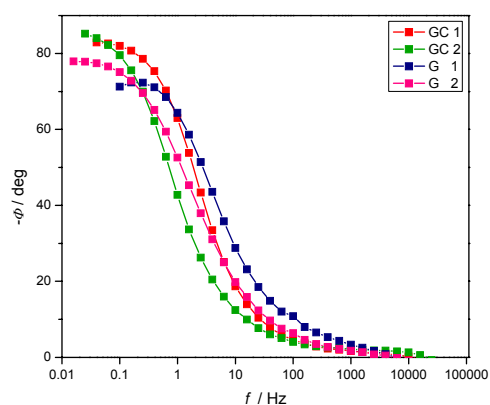


Slika 5.2 – Usporedba cikličkih voltamograma superkondenzatora na podlozi od grafita i staklastog ugljika prije ciklusa punjenja i pražnjenja

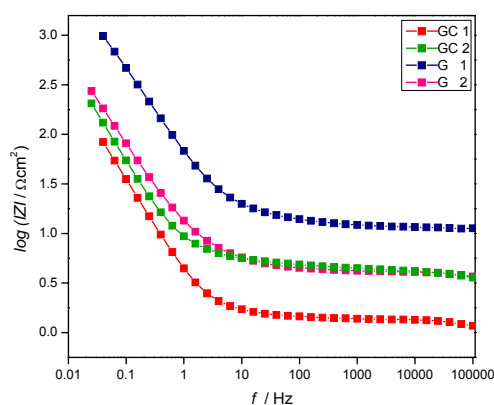


Slika 5.3 – Usporedba cikličkih voltamograma superkondenzatora na podlozi od grafita i staklastog ugljika nakon ciklusa punjenja i pražnjenja

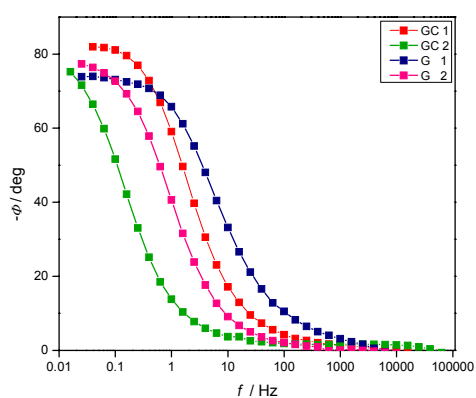
Osim cikličkih voltamograma, kapacitivno ponašanje vidi se i na rezultatima dobivenim elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom. Bode-ovi prikazi ovisnosti faznog kuta te ukupne impedancije sustava o frekvenciji izmjeničnog napona (slike 5.4 – 5.7) imaju karakterističan oblik za električni krug prikazan na slici 5.1 b). Kod niskih frekvencija izmjeničnog napona, uglavnom kod svih priređenih kondenzatora, ovisnost apsolutne vrijednosti impedancije o frekvenciji je linearna s nagibom -1 što je karakteristika kondenzatora kao elektroničkog elementa. Fazni kut, međutim, postiže vrijednost od oko 70° kod niskih frekvencija što odstupa od idealne vrijednosti kapacitivnog elementa. Ovo odstupanje posljedica je visoko porozne površine granice faza elektroda/elektrolit uslijed čega dolazi do neravnomjerne raspodjele struje kroz kondenzator.



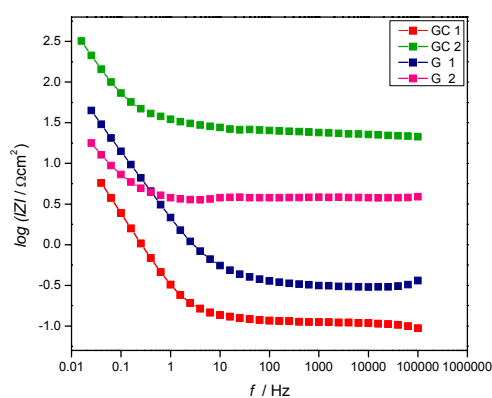
a)



b)

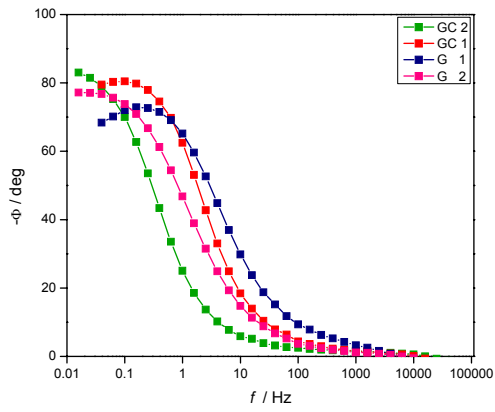


c)

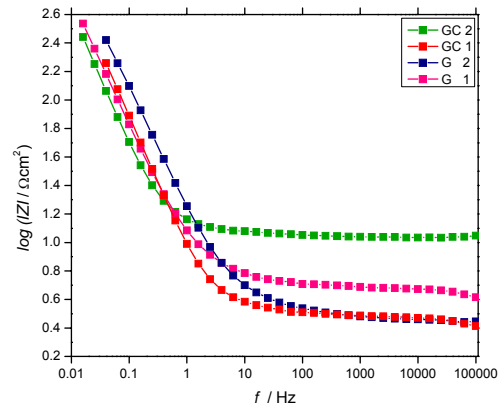


d)

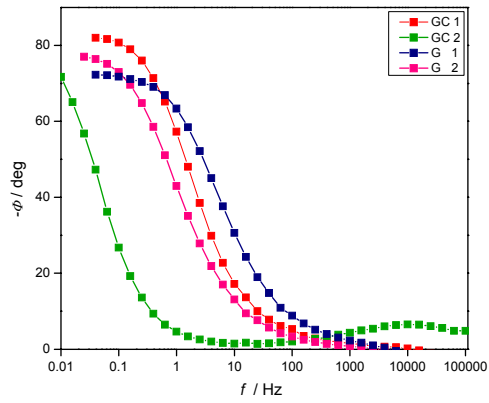
Slika 5.4 – Bodeovi dijagrami: ovisnost faznoga kuta o $\log f$ (a, c) i ovisnost $\log |Z|$ o $\log f$ (b, d) za GC1, GC2, G1 i G2 kondenzatore prije (a, b) i poslije 1000, odnosno 20000 (c, d) ciklusa punjenja i pražnjenja pri 0 V



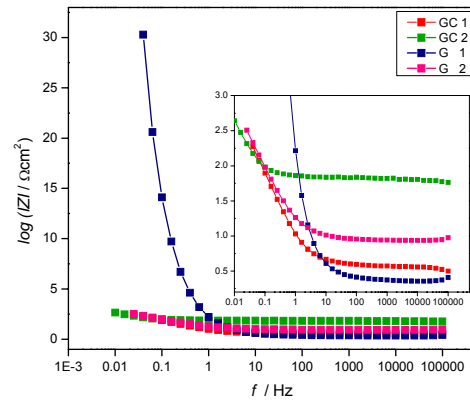
a)



b)

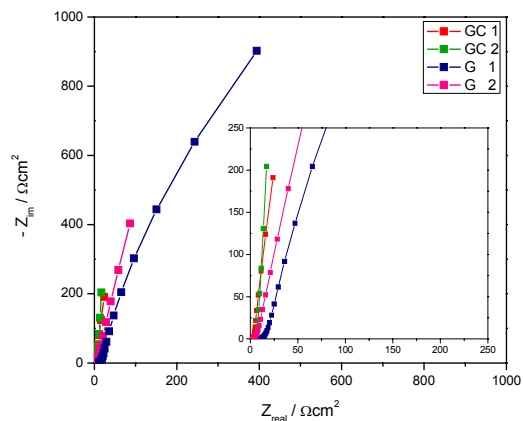


c)

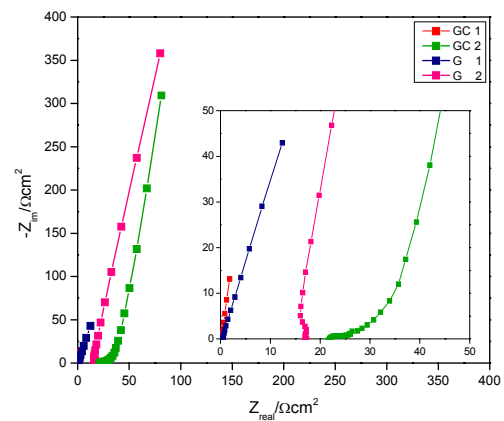


d)

Slika 5.5 – Bodeovi dijagrami: ovisnost faznoga kuta o $\log f$ (a, c) i ovisnost $\log |Z|$ o $\log f$ (b, d) za GC1, GC2, G1 i G2 kondenzatore prije (a, b) i poslije 1000, odnosno 20000 (c, d) ciklusa punjenja i pražnjenja pri 0,5 V

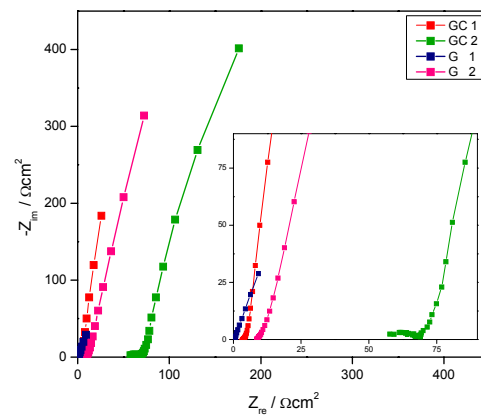
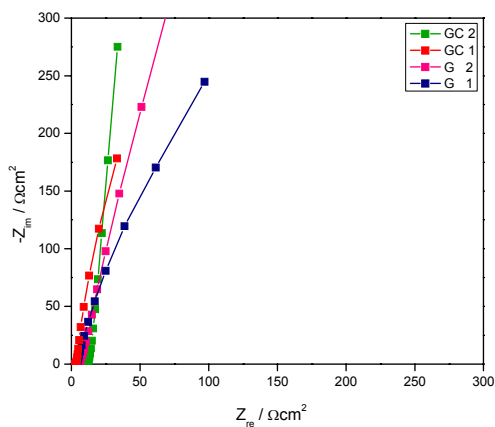


a)



b)

Slika 5.6 – Nyquistov dijagram za GC1, GC2, G1, G2 kondenzatore a) prije i b) poslije 1000, odnosno 20000 ciklusa punjenja i pražnjenja pri 0 V



Slika 5.7 – Nyquistov dijagram za GC1, GC2, G1, G2 kondenzatore a) prije i b) poslije 1000, odnosno 20000 ciklusa punjenja i pražnjenja pri 0,5 V

Konačno, kapacitivno ponašanje svih priređenih kondenzatora ogleda se i u linearnom porastu napona s vremenom prilikom njihovog punjenja i pražnjenja konstantnom strujom. Izgled ovisnosti napona s vremenom poprima karakterističan trokutasti oblik.

Usporedba elektrokemijskih rezultata za različite izvedbe superkondenzatora ukazuje na važnost svih odabranih komponenti na rezultirajuća svojstva. Svojstva koja su promatrana u ovom radu su: specifični kapacitet, C_s , specifična energija, ζ_s , unutarnji otpor, R_s , te održivost kapaciteta i energije kroz veliki broj ciklusa punjenja i pražnjenja.

Specifični kapacitet, C_s , može se odrediti iz cikličkih voltamograma putem jednadžbe:

$$C_s = \frac{I_s}{\nu} \quad (5.2)$$

gdje je I_s – narinuta struja po jedinici mase aktivnog ugljika a ν - brzina promjene potencijala. Također, C_s se može odrediti iz linearnog dijela padajućeg ili rastućeg napona kod pražnjenja/punjenja kondenzatora.

Specifična energija ζ_s , može se izračunati prema formuli (2.3), a snaga prema (2.5).

Izračunate vrijednosti specifičnog kapaciteta dobivene neposredno prije i nakon 1000 ciklusa punjenja i pražnjenja za odabrane kondenzatore izračunate i iz cikličkih voltamograma i krivulja punjenja i pražnjenja dane su u Tablici 4. U Tablici su također dane vrijednosti specifičnih energija, ζ_s , dobivene neposredno prije i nakon 1000, odnosno 20000 ciklusa punjenja i pražnjenja.

Tablica 4 - Specifični kapacitet i energija prije i poslije ciklusa punjenja i pražnjenja za različite superkondenzatore

superkondenzator	C_s [F g ⁻¹]		ζ_s [W s g ⁻¹]		R_s [Ω]		P [W g ⁻¹]	
	prije	poslije	prije	poslije	prije	poslije	prije	poslije
G 1	22,99	14,52	11,50	7,26	2,38	0,45	3,59	2,69
G 2	30,44	21,79	15,22	10,90	3,48	8,70	2,93	2,42
GC 1	42,46	39,92	21,23	19,96	2,46	3,60	7,58	7,13
GC 2	26,24	24,88	13,12	12,44	10,6	55,0	6,25	3,27

Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da vrsta podloge, koja ima ulogu nosača aktivnog ugljika kao elektrodnog materijala, i sama količina nanesenog aktivnog ugljika utječu na svojstva konstruiranih elektrokemijskih superkondenzatora. Priložena Tablica 4 pokazuje kako se specifični kapacitet, specifična energija i snaga tijekom rada kondenzatora smanjuju uz istovremeno povećavanje otpora. Povećanje količine aktivnog ugljika rezultira većim specifičnim kapacitetima i energijom na podlozi od grafita, dok to isto povećanje kod podloge od staklastog ugljika rezultira višestruko lošijim svojstvima. Razlog tomu je različita priroda same podloge i njena interakcija s aktivnim ugljikom.

Grafit kao takav, sadrži dosta nečistoća u odnosu na staklasti ugljik, te ima svojstvo upijanja. Samim time se i dostupna aktivna površina nanesenog ugljika smanjuje, te se zbog toga postižu manji specifični kapaciteti i energije. Upravo te karakteristike grafita kao podloge govore u prilog poboljšanju svojstva priređenog superkondenzatora s većom količinom aktivnog ugljika. Time se postigla veća djelatna površina koja je odgovorna za bolji kontakt s elektrolitom i formiranje dvosloja većeg kapaciteta. Kod superkondenzatora s ovom vrstom podloge, uočene su veće razlike u karakteristikama prije i poslije 1000 ciklusa punjenja/pražnjenja nego kod tih istih kondenzatora s GC podlogom, pa čak i za veći broj ciklusa. Time se može zaključiti da u ovoj izvedbi, superkondenzatori s grafitnom podlogom nisu pogodni za veliki broj ciklusa.

Staklasti ugljik je homogen, nepropusan materijal visokog stupnja čistoće te se kao takav u ovim mjerenjima pokazao kao vrlo pogodnim za pripravu elektrolitskih superkondenzatora. Kod ove vrste podloge, za razliku od grafitne, karakteristično je da povećanje količine aktivnog ugljika kao elektrodnom materijala dovodi do puno lošijih karakteristika superkondenzatora. Specifični kapacitet se smanji za 50% uz isto povećanje količine AC po površini. Time se zaključuje da je kod ove vrste nosača elektrodnog materijala potrebno optimirati parametre količine nanesenog aktivnog ugljika. U prilog dobrim svojstvima pripremljenog superkondenzatora s podlogom od GC s manjom količinom aktivnog ugljika govore prilično visoke vrijednosti specifičnog kapaciteta, energije i snage, kao i vrlo male razlike tih vrijednosti prije i poslije 1000 ciklusa punjenja/pražnjenja. U prilog tome govori i najmanja vrijednost otpora.

Svi ispitivani kondenzatori osim onih s aluminijevom podlogom pokazuju mali unutarnji otpor što je neophodni uvjet za postizavanje velike radne snage. Unutarnji otpor kondenzatora može se odrediti iz impedancijskih rezultata kao realna vrijednost impedancije kod visokih frekvencija ili putem pada napona koji se registrira na krivuljama punjenja/pražnjenja

prilikom okretanja strujnog polariteta. Tako izračunati otpori dani su također u Tablici 4 prije i poslije određenog broja ciklusa. Uočava se da otpor raste nakon određenog broja ciklusa rada i to više što je broj ciklusa veći. Razlog tomu je realan sustav, odnosno isparavanje i isušivanje elektrolita.

Iz ovih rezultata proizlazi da je kondenzator s najboljim svojstvima za primjenu konstruiran na podlozi od staklastog ugljika s $0,65\text{mg/cm}^2$ aktivnog ugljika. Taj kondenzator pokazuje najviše vrijednosti specifičnog kapaciteta ($42,46\text{ Fg}^{-1}$ prije i $39,92\text{ Fg}^{-1}$ poslije), energije ($21,23\text{ Wsg}^{-1}$ prije i $19,96\text{ Wsg}^{-1}$ poslije) i snage ($7,58\text{ Wg}^{-1}$ prije, $7,13\text{ Wg}^{-1}$ poslije), kao i najmanje razlike tih parametara prije i poslije 1000 ciklusa punjenja i pražnjenja. Ti podaci će naš budući rad usmjeriti prema poboljšanju usavršavanju superkondenzatora s podlogom od staklastog ugljika u smislu daljnjeg optimiziranja količine elektrodnog materijala, kreiranju pogodnije izvedbe superkondenzatora i detaljnijoj karakterizaciji samog materijala u cilju postizanja što boljih parametara za konkretnu primjenu.

6. ZAKLJUČAK

Za razliku od baterije, superkondenzatori mogu razviti veliku snagu i imati gotovo neograničen broj ciklusa punjenja-pražnjenja. Zbog toga već nalaze široku primjenu, npr. u hibridnim vozilima gdje služe za pohranu kinetičke energije automobila za vrijeme kočenja. U tu svrhu razvijeni su superkondenzatori pločaste konstrukcije koristeći aktivni ugljik kao elektroadni materijal koji je nanošen pomoću odgovarajućeg veziva (PVDF, PAA) na podlogu s podlogom od grafita, staklastog ugljika i aluminijskog oksida, dok se Na_2SO_4 koristio kao elektrolit.

- Pripravljene superkondenzatori testirani su metodama cikličke voltametrije, elektrokemijske impedancijske spektroskopije, te kontinuiranim pražnjenjem/punjenjem kondenzatora konstantnom strujom kroz velik broj ciklusa, između 1000 i 20000.
- Dobiveni rezultati pokazuju da svi priređeni kondenzatori pokazuju kapacitivno ponašanje što je vidljivo u približno pravokutnom strujnom obliku koji se postiže u cikličkim voltamogramima u rasponu napona od -1 do +1 V.
- kapacitivno ponašanje vidljivo je i na Bode-ovim i Nyquistovim prikazima gdje se uočava linearna ovisnost apsolutne vrijednosti impedancije o frekvenciji, dok fazni kut postiže vrijednost između 70° i 85° .
- Nakon 1000, odnosno 20000 (za GC2) izmjerenih ciklusa kontinuiranog punjenja/pražnjenja konstantnom strujom od 20 mA, testirani kondenzatori pokazali su postojanost i reproducibilnost.
- Ispitana svojstva konstruiranih kondenzatora, specifični kapacitet, specifična energija i snaga te unutarnji otpor, značajno ovise o sastavnim elementima kondenzatora.
- Najbolji rezultati dobiveni su kod kondenzatora koji se sastoji od podloge od staklastog ugljika te celuloznog separatora i s većom masom korištenog aktivnog ugljika. Specifični kapacitet u tom slučaju iznosio je ($42,46 \text{ Fg}^{-1}$ prije i $39,92 \text{ Fg}^{-1}$ poslije), energija ($21,23 \text{ Wsg}^{-1}$ prije i $19,96 \text{ Wsg}^{-1}$ poslije) i snaga ($7,58 \text{ Wg}^{-1}$ prije, $7,13 \text{ Wg}^{-1}$ poslije), a unutarnji otpor najmanji je od svih ispitanih kondenzatora i iznosi $2,46 \Omega$ prije i $3,60 \Omega$ poslije 1000 ciklusa. Iz rezultata je vidljivo da se parametri ovog kondenzatora jako malo promijene nakon 1000 ciklusa punjenja/pražnjenja.

7. ZAHVALA

Zahvaljujem se prof. dr. sc. Zoranu Mandiću, mentoru i voditelju, na odabranoj temi koja je predstavljala izazov od trenutka zadavanja, stručnoj pomoći i podršci tijekom rada. Bez njegovih korisnih savjeta i objašnjenja ovaj bi rad bio nezamisliv.

Zahvaljujem se, također, svim asistentima i docentima koji su na bilo kakav način pomogli pri izradi ovog rada, te ostalim članovima Zavoda za elektrokemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije na ugodnom radnom okruženju.

Zahvaljujem se svojoj obitelji i prijateljima na podršci i strpljenju tijekom izrade ovog rada.

8. LITERATURA

1. Andrew Burke, Ultracapacitors: why, how, and where is the technology, *Journal of Power Sources* 91 2000
2. R. Kořtz, M. Carlen, Principles and applications of electrochemical capacitors, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 2483–2498
3. Dušan Vujević, Superkondenzatori, *Energija* (0013-7448) 1 2003
4. Petar Kulišić, Vjera Lopac, Elektromagnetske pojave i struktura tvari, Školska knjiga Zagreb, 2003.
5. www.wikipedia.org/wiki/Električni_kondenzator (19.04.2011.)
6. Ivica Aviani, Institut za fiziku, Energija- nove mogućnosti, (draft verzija 1, za internu upotrebu
7. H.E. Becker, U.S. Patent 2 800 616 (to General Electric) (1957).
8. Robert A. Huggins, Supercapacitors and electrochemical pulse sources, *Solid State* 134 (2000)
9. B.E. Conway, Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications, New York, 2006.
10. Elzbieta Frackowiak, Francois Beguin, Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors, *Carbon* 39 (2001) 937-950
11. L. Bonnefoi, P. Simon, Electrode compositil for carbon power supercapacitors, *Journal of Power Sources* 80 (1999) 149-155
12. Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, Electrochemical methods: Fundamentals and Applications, 2nd ed., Wiley, 2001, New York
13. I.Piljac: Elektroanalitičke metode, RMC, Zagreb, 1995.
14. Carl H. Hamann, A. Hamnett W. Vielstich, Electrochemistry, Wiley, 1988, New York
15. Andrew Burke, Marshall Miller, Testing of electrochemical capacitors: capacitance, resistance, energy density and power capability, *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 7538-7546

9. SAŽETAK

Helena Vučić

RAZVOJ I ODREĐIVANJE SVOJSTAVA ELEKTROKEMIJSKIH SUPERKONDENZATORA ZA PRIMJENU U „PAMETNIM MREŽAMA“ I ELEKTRIČNIM VOZILIMA

U ovom radu konstruirani su elektrokemijski superkondenzatori na temelju električnog dvosloja. Kao aktivni elektroodni materijal korišten je aktivni ugljik visoke međufazne površine od 1600 m²/g a kao podloge upotrebljeni su grafit, staklasti ugljik i aluminij. Kao elektrolit služila je 0.5 M otopina Na₂SO₄ a celulozna membrana ili membrana od poli(akrilamida) imali su ulogu separatora. Priređeni kondenzatori testirani su metodama cikličke voltametrije, elektrokemijske impedancijske spektroskopije te metodom kontinuiranog pražnjenja/punjenja konstantnom strujom. Rezultati pokazuju da karakteristike priređenih kondenzatora (specifični kapacitet, specifična energija i snaga te unutarnji otpor) značajno ovise o sastavnim elementima kondenzatora. Najbolji rezultati su dobiveni kod kondenzatora koji se sastoji od podloge od staklastog ugljika te celuloznog separatora i s većom masom korištenog aktivnog ugljika. Specifični kapacitet u tom slučaju je iznosio 42,46 Fg⁻¹ a specifična energija 21,23 Wsg⁻¹, snaga 7,58 Wg⁻¹. Ove vrijednosti kao i mali unutarnji otpor od 2,46 Ω potvrđuju mogućnosti primjene ovih kondenzatora u zahtjevnim primjenama kao što su električna vozila.

Ključne riječi: elektrokemijski superkondenzatori, aktivni ugljik, elektrokemijska impedancijska spektroskopija, ciklička voltametrija

10. SUMMARY

Helena Vučić

DEVELOPMENT AND TESTING OF ELECTROCHEMICAL SUPERCAPACITORS FOR USE IN "SMART GRIDS" AND ELECTRIC VEHICLES

In this work electrochemical double-layer supercapacitors were designed and constructed. Active carbon of high interfacial surface area ($1600 \text{ m}^2/\text{g}$) was used as active electrode material. Graphite, glassy carbon or aluminium served as current collectors. Either cellulose or poly(acryl-amide)membrane was impregnated with $0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ solution and used as a separator. Electrochemical behaviour of constructed supercapacitors were investigated by cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy as well as a constant current charge/discharge. The obtained results showed that the properties of supercapacitors (specific capacitance, specific energy and power, internal resistance) considerably depend on the type and the method of supercapacitor manufacture. The best properties were observed with the supercapacitor made of glassy carbon as current collector, cellulose separator and higher mass of active carbon on electrodes. In that case the specific capacitance of $42,46 \text{ Fg}^{-1}$ was obtained. The specific energy was $21,23 \text{ Wsg}^{-1}$, power $7,58 \text{ Wsg}^{-1}$ and internal resistance $2,46 \Omega$. These results confirm the suitability of this type of supercapacitors in the high power applications such as electric vehicles.

Key words: *electrochemical supercapacitors, active carbon, electrochemical impedance spectroscopy, cyclic voltammetry*

11. ŽIVOTOPIS

Helena Vučić rođena je 02. prosinca 1988. godine u Puli. Osnovnu školu Ivan Batelić pohađala je u Raši. 2003. godine upisala je Opću gimnaziju Mate Blažina u Labinu, i maturirala s odličnim uspjehom 2007. kao najbolja u generaciji. Sudjelovala je na brojnim natjecanjima (geografija, matematika, kemija, fizika, debata), međunarodnom ekipnom natjecanju iz matematike (Pula, 2007.), i smotrama poput znanstvenog stvaralaštva Vip Eureka (Zagreb, 2006.), a pohađala je i Summer School of Science (S3) (Višnjan, 2004.).

Nakon završene srednje škole, 2007. godine upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, smjer Primijenjene kemije. Obranom završnog rada na temu "Priprava novih potencijalnih antitumorski aktivnih tvari iz reda benzo[b]tiofena" 2010. godine završava preddiplomski studij s prosjekom ocjena 4,8. Nastavlja diplomski studij na istom smjeru, modul Specifični materijali i napredna tehnologija. Tijekom studiranja bila je demonstrator na vježbama iz kolegija Analitička kemija, a stručnu praksu obavljala je u tvornici vapna ITV-Murexin i Vodovodu Labin. Dobitnica je Rockwoolove stipendije 2009. godine, koja se dodjeljuje najboljim studentima Istarske županije.

