

PA 18252



UNIVERZITET U BEORADU  
ELEKTROTEHNIČKI FAKULTET

**Mr Zoran Stević**

**KONDENZATORI VRLO VELIKE  
KAPACITIVNOSTI NA BAZI SULFIDA  
BAKRA**

- DOKTORSKA DISERTACIJA -



**Članovi komisije**

Prof. Dr Zoran Stojiljković, mentor

Prof. Dr Mirjana Rajčić Vujasinović

Prof. Dr Jovan Radunović

Prof. Dr Rifat Ramović

Prof. Dr Zvonimir Stanković

Prof. Dr Miodrag Zlatanović

BEOGRAD, Februara 2004.

UNIVERZITET U BEOGRADU  
ELEKTROTEHNIČKI FAKULTET

Dr. Zoran Stojković

KONDENZATONI VRLIO VEĹIKE  
KAPACITIVNOSTI NA BAZI SULFIDA  
BAJERA

- DOKTORSKA DISERTACIJA -



Članovi komisije

- Prof. Dr. Zoran Stojković, mentor
- Prof. Dr. Mićuna Rajčić Vujsanović
- Prof. Dr. Jovan Radunović
- Prof. Dr. Katica Ramanović
- Prof. Dr. Zvonimir Stanković
- Prof. Dr. Miroslav Članović

## **KONDENZATORI VRLO VELIKE KAPACITIVNOSTI NA BAZI SULFIDA BAKRA**

### Izvod

Ova disertacija predstavlja doprinos razvoju superkondenzatora novog tipa zasnovanog na prirodnim sulfidima bakra. Ispitivanje superkondenzatora (zbog velikih kapacitivnosti, odnosno vremenskih konstanti) zahteva znatnu modifikaciju i prilagođavanje klasičnih elektrohemijskih metoda i instrumentalne tehnike. U okviru disertacije urađena je matematička analiza kojom su definisani parametri eksperimentalnih metoda, kako sedam modifikovanih standardnih, tako i dve nove Dirakove naponske i nagibne strujne. Hardver i softver nepochodan za njihovu realizaciju predstavlja značajan deo ove disertacije. Metode su najpre proverene na posebno konstruisanom fizičkom modelu električnom kolu sa komercijalnim superkondenzatorom od 1,5F, kao i simulacijom na računaru. Sve metode su primenjene pri razvoju novog tipa superkondenzatora na bazi prirodnih minerala bakra kovelina (CuS) i halkozina (Cu<sub>2</sub>S). Maksimalna dobijena kapacitivnost na halkozinu bila je oko 100F/cm<sup>2</sup>. Na kraju je realizovan i ispitan protip superkondenzatora sa halkozinom kao aktivnim elektrodnim materijalom.

## **КОНДЕНСАТОРЫ СВЕРХ БОЛЬШИХ ЕМКОСТЕЙ, ВЫПОЛНЕННЫЕ НА БАЗЕ СУЛЬФИДА МЕДИ**

### **SUPERCAPACITORS BASED ON COPPER SULFIDES**

#### Abstract

In this dissertation contribution is given in the development of a new kind of supercapacitors based on copper sulfide minerals. Examination of supercapacitors needs considerable modification of standard electrochemical methods and techniques because of the big time constants as a consequence of enormous high capacitancies. Parameters for modified electrochemical methods were obtained by mathematical analysis of such systems. Also, two new methods have been established Dirack voltage pulse and linear sweep amperometry. Hardware and software for seven modified standard and two newly developed methods are an important part of the dissertation. The methods are firstly verified on specially constructed physical model of electrical circuit containing one 1,5F supercapacitor, and by simulation on PC. All methods and instrumental techniques were applied to develop a new kind of supercapacitors based on natural copper minerals covellite (CuS) and chalcocite (Cu<sub>2</sub>S). Maximum capacitance obtained on chalcocite was about 100 F/cm<sup>2</sup>. Finally, a prototype of supercapacitor with chalcocite as an active electrode material was realized.

## ZAHVALNOST

Veliku tehničku pomoć pri izradi disertacije pružilo je više ustanova, a pre svih Tehnički fakultet u Boru, Institut za bakar Bor, Elektrotehnički fakultet u Beogradu i Institut 'Vinča', te se ovom prilikom zahvaljujem rukovodstvu i poštovanim kolegicama i kolegama koji su se potrudili da rad bude što bolji.

Neizmernu zahvalnost dugujem prof. Mirjani Rajčić Vujasinović, prof. Zoranu Stojiljkoviću i prof. Jovanu Radunoviću za bdenje nad mojim problemima i dilemama.

Porodici pored zahvalnosti za učinjeno sa njihove strane dugujem i izvinjenje za neučinjeno i učinjeno sa moje strane.

Veliko hvala svima onima koji su se interesovali, pomagali koliko su mogli, ili bar nisu kočili koliko su mogli.

Zoran Stević

# SADRŽAJ

UVOD .....	1
1. SISTEMI ZA SKLADIŠTENJE ELEKTRIČNE ENERGIJE .....	4
1.1. Kondenzatori .....	4
1.2. Superkondenzatori .....	6
1.3. Upravočni pregled superkondenzatora i drugih sistema za skladištenje električne energije .....	7
2. PRINCIPI I VRSTE SUPERKONDENZATORA .....	9
2.1. Dvoapostojni superkondenzatori .....	9
2.2. Pseudokondenzatori .....	11
3. PRIMENA SUPERKONDENZATORA .....	12
4. SULFID BAKRA KAO ELEKTRODNI MATERIJAL ZA SUPERKONDENZATORE .....	15
4.1. Struktura i osobine sulfidnih minerala bakra .....	15
4.2. Elektrodni potencijali sulfidnih minerala bakra .....	18
5. METODE ISPITIVANJA SUPERKONDENZATORA .....	23
5.1. Galvanostatska metoda .....	24
5.2. Dirakova naponska ekscitacija .....	28
5.3. Dirakova strujna ekscitacija .....	30
5.4. Nagibna strujna ekscitacija .....	30
5.5. Nagibna naponska ekscitacija .....	33
5.6. Potenciostatska metoda .....	35
5.7. Ciklična voltametrija .....	37
5.8. Impedantna metoda .....	39
5.9. Karakterizacija električnog materijala .....	44
6. INSTRUMENTALNA TEHNIKA – HARDVER .....	45
6.1. AD konverzija .....	45
6.2. Merni instrumenti .....	46
7. INSTRUMENTALNA TEHNIKA – SOFTVER .....	51
7.1. Mjerenje potencijala .....	51
7.2. Galvanostatska metoda .....	54
7.3. Dirakova naponska ekscitacija .....	56
7.4. Nagibna strujna ekscitacija .....	57
7.5. Potenciostatska metoda .....	59

UM CARUJE ..

DOK NE ABDICIRA

Z.S

# SADRŽAJ

UVOD	3
1 SISTEMI ZA SKLADIŠTENJE ELEKTRIČNE ENERGIJE	4
1.1 Kondenzatori.	4
1.2. Superkondenzatori	6
1.3 Uporedni pregled superkondenzatora i drugih sistema za skladištenje električne energije	7
2. PRINCIPI I VRSTE SUPERKONDENZATORA.	9
2.1 Dvojnjoslojni superkondenzatori.	9
2.2. Pseudokondenzatori.	11
3 PRIMENA SUPERKONDENZATORA.	12
4. SULFIDI BAKRA KAO ELEKTRODNI MATERIJAL ZA SUPERKONDENZATORE.	15
4.1 Strukture i osobine sulfidnih minerala bakra.	15
4.2. Elektroodni potencijali sulfidnih minerala bakra	18
5 METODE ISPITIVANJA SUPERKONDENZATORA.	23
5.1 Galvanostatska metoda.	24
5.2. Dirakova naponska ekscitacija.	28
5.3 Dirakova strujna ekscitacija.	30
5.4. Nagibna strujna ekscitacija.	30
5.5 Nagibna naponska ekscitacija	33
5.6. Potenciostatska metoda.	35
5.7 Ciklična voltometrija.	37
5.8. Impedantna metoda.	39
5.9 Karakterizacija elektroodnog materijala.	44
6. INSTRUMENTALNA TEHNIKA – HARDVER.	45
6.1 AD konverzija.	45
6.2. Merni interfejs.	46
7 INSTRUMENTALNA TEHNIKA – SOFTVER.	51
7.1 Merenje potencijala	51
7.2. Galvanostatska metoda.	54
7.3 Dirakova naponska ekscitacija.	56
7.4. Nagibna strujna ekscitacija.	57
7.5 Potenciostatska metoda.	59

7.6.	Ciklična voltometrija.	.61
7.7	Impedantna metoda.	.63
8.	EKSPERIMENTALNI DEO.	.66
8.1	Karakterizacija elektrodnog materijala.	.66
8.2.	Ispitna elektrohemijska ćelija.	70
8.3	Priprema eksperimenta.	71
8.4.	Galvanostatska ispitivanja.	71
8.5.	Ciklična voltometrija.	76
8.6.	Potenciostatska ispitivanja.	78
8.7	Impedantna metoda.	88
8.8.	Dirakova naponska ekscitacija.	90
8.9	Nagibna strujna ekscitacija.	92
8.10.	Provera rezultata simulacijom u ORCAD-u.	93
8.11	Uporedni pregled metoda.	.95
8.12.	Izbor radne i kontraelektrode, elektrolita i optimizacija sistema	96
8.13	Izrada i ispitivanje prototipa.	96
	ZAKLJUČAK	101
	LITERATURA.	102

## U V O D

Iako prvi patent koji se odnosi na kondenzatore vrlo velike kapacitivnosti potiče još iz 1957 godine, a zaštićen je od strane Bekera [1], tek nešto više od jedne decenije nauka sistematski ispituje elektrohemijske sisteme koji iskazuju ekstremno velike vrednosti kapacitivnosti (reda  $F/cm^2$ ), što je ranije bilo nedostižno. Zbog takvog kvantnog skoka novi tip kondenzatora danas se najčešće naziva superkondenzatorima. Prva istraživanja pokazala su neslućene mogućnosti superkondenzatora i trasirala novi pravac razvoja sistema za skladištenje električne energije.

Ova disertacija predstavlja pokušaj doprinosa razvoju superkondenzatora novog tipa zasnovanog na prirodnim sulfidima bakra, a pošto ispitivanje superkondenzatora (zbog velikih kapacitivnosti, odnosno vremenskih konstanti) zahteva znatnu modifikaciju i prilagođavanje klasičnih elektrohemijskih metoda i instrumentalne tehnike, u okviru disertacije urađena je i matematička analiza kojom su definisani parametri eksperimentalnih metoda i urađen hardver i softver neophodan za njihovu realizaciju. Posebno treba istaći problem impedantne metode kod koje je donja granična učestanost reda  $\mu Hz$  kod ovakvih sistema, što se može postići samo digitalnom sintetizacijom signala, odnosno primenom računara, kako je i urađeno.

Suštinski, disertacija se sastoji iz četiri dela: uvodnog, analitičkog, instrumentalnog i eksperimentalnog. Sadrži uvod, osam poglavlja, zaključak i spisak literature.



# 1. SISTEMI ZA SKLADIŠTENJE ELEKTRIČNE ENERGIJE

Standardni sistemi za skladištenje električne energije su kondenzatori i akumulatorske baterije. U poslednje vreme sve veću pažnju privlače superkondenzatori kao kvalitativno nova vrsta kondenzatora i gorive ćelije kao izvori električne energije [2-20] Ovdje će biti dati osnovni pojmovi i principi rada kondenzatora i superkondenzatora.

## 1.1 KONDENZATORI

Kondenzator predstavlja sistem od najmanje dva provodna tela razdvojena dielektrikom, koji ima sposobnost akumulacije električne energije [21,22] Osnovni parametri kondenzatora su nazivna kapacitivnost, nazivni napon i faktor gubitaka  $tg \delta$  ili, ređe, struja curenja [23,24,25]

Kapacitivnost kondenzatora po definiciji je  $C=Q/U$  pri čemu je kapacitivnost  $C$  u faradima, količina naelektrisanja  $Q$  u kulonima i napon  $U$  u voltima. Za linearne komponente (što je najčešći slučaj) kapacitivnost ne zavisi od količine naelektrisanja niti od napona, već od geometrijskih parametara i vrste dielektrika. Tako se kod ravnog pločastog kondenzatora površine ploča  $S$  na rastojanju  $l$  kapacitivnost računa kao

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{S}{l}$$

gde je  $\varepsilon_0$  dielektrična konstanta vakuuma ( $\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12}$  F/m), a  $\varepsilon_r$  relativna dielektrična konstanta upotrebljenog dielektrika.

*Tabela 1.1.1 Vrednosti relativnih dielektričnih konstanti i  $tg \delta$  nekih dielektrika pri  $T = 20^\circ C$*

MATERIJAL	$\varepsilon_r$	$tg \delta \times 10^4$
Vakuum	1	0
Suv vazduh	1.00059	0
Kondenz.miner.ulje	2.2	1-5 (pri 1MHz)
Polipropilen	2.2	5-10 (pri 1MHz)
Sintetički parafin	2.3	3-7 (pri 1MHz)
Vazelin	2.3	3-5 (pri 1MHz)
Parafin iz nafte	2.4	6-16 (pri 1MHz)
Polistirol	2.4-2.6	$\leq 2$ (pri 50Hz)
Polikarbonat	2.8	$\leq 10$ (pri 50Hz)
Poliester	3.25	$\leq 20$ (pri 50Hz)

Hartija	3.4-5.5	30-60 (pri 50Hz)
Metalizirana hartija	3.5-4.0	50-150 (pri 1KHz)
Sint.ulje (piranol)	5	5-10 (pri 1MHz)
Hlornaftalin	5.6	5-20 (pri 1MHz)
Staklo	4	4-10 (pri 1MHz)
Liskun	6.8-7.5	0.5-2 (pri 50Hz)
Oksid aluminijuma	8.5-10	500-1000 (pri 1KHz)
Oksid tantala	25-27	500 (pri 1KHz)
Alkohol	35	
Kondenza	35-80	1-2 (pri 1MHz)
Voda	80	
Rutil	110	
Kerakond	200	150 (pri 1MHz)
Suprakond	1800	150 (pri 1MHz)
Ultrakond	4000	150 (pri 1MHz)
Keramika tipa I (na bazi titanata i magnezijuma ili kalcijuma)	5-470	10-20 (pri 1MHz)
Keramika tipa II (na bazi titanata i cirkonijuma, barijuma ili stroncijuma)	700-15000	50-200 (pri 1MHz)

Polazeći od vrednosti  $\epsilon_r$  za realno dostupne materijale (tab.1 1 1) [21] očigledno je da je za velike kapacitivnosti potrebno imati veliku površinu  $S$  i jako malu debljinu dielektrika  $l$ . Pošto je površina ograničena gabaritima komponente, a debljina ne može težiti nuli zbog probojnog napona i tehnologije proizvodnje, jako velikim kapacitivnostima smatraju se vrednosti od nekoliko mF

Nazivni napon  $U_n$  predstavlja maksimalni napon pri kome kondenzator može pouzdano i trajno da radi. On je 1,5 do 3 puta (zavisno od tipa) manji od ispitnog napona kojim se kratkotrajno testiraju kondenzatori. U slučaju znatnog prekoračenja nazivnog i dostizanja probojnog napona  $U_p$  dolazi do proboja dielektrika. Na vrednost probojnog napona znatno utiče temperatura [23]

Faktor gubitaka u dielektriku, odnosno tangens ugla gubitaka ( $tg \delta$ ) govori o nesavršenosti dielektrika i definiše se kao odnos konduktivne i kapacitivne struje pri nominalnom naponu i zadatoj frekvenciji.

$$tg \delta = \frac{I_R}{I_C}$$

Konduktivna struja  $I_R$  naziva se još i strujom curenja i kod dobrih kondenzatora njena vrednost je reda nA s tim što je jako zavisna od temperature i učestanosti [21, 22, 23]

Akumulirana električna energija računa se iz izraza.

$$W_C = \frac{1}{2} C U_C^2$$

pa je zbog male kapacitivnosti  $C$  ona jako mala pri normalnom naponu  $U_C$

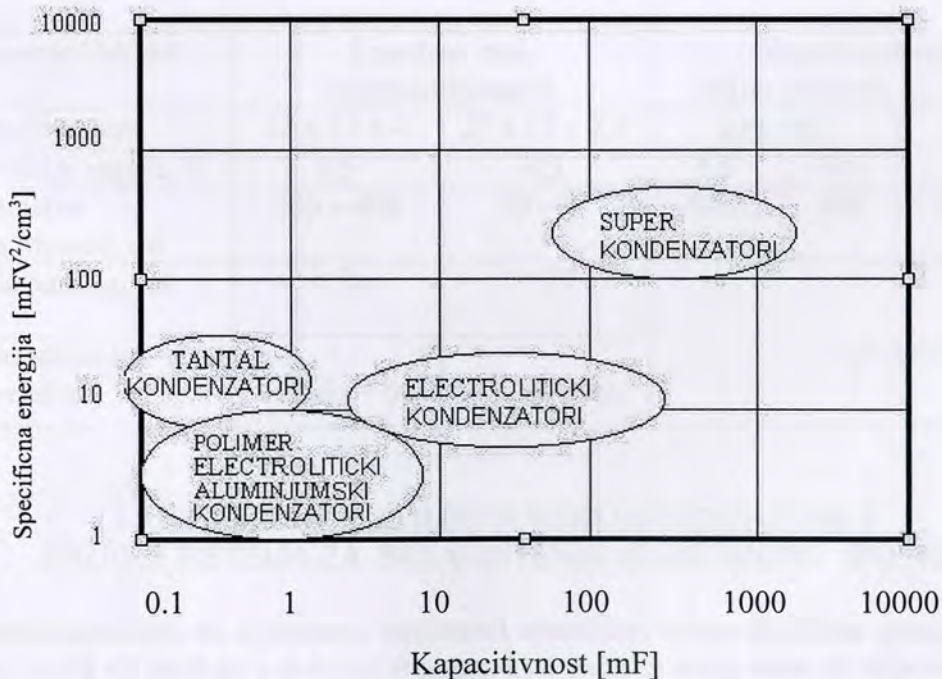
Broj ciklusa punjenja i pražnjenja je kod kondenzatora praktično neograničen (reda  $10^8$ ), što je velika prednost u odnosu na akumulatorske baterije (reda  $10^3$ ).

Ostali parametri kao što su faktor pouzdanosti, redna otpornost, redna induktivnost, temperaturni koeficijent kapacitivnosti i podnosiva impulsna struja ređe dolaze do izražaja, pa ovde neće biti posebno razmatrani.

## 1.2. SUPERKONDENZATORI

U novije vreme razvojem novih materijala i tehnologija dostignute su jako velike razvijene površine i jako mala međuelektrodna rastojanja. Time se postižu ekstremno velike kapacitivnosti (nekoliko redova veličine većih od standardnih kondenzatora) pa se takvi sistemi nazivaju superkondenzatorima (*supercapacitors* ili, ređe, *ultracapacitors*) [1]

Kapacitivnost ovakvih kondenzatora dostiže više farada po kubnom centimetru, pa se zahvaljujući tome, prave baterije kondenzatora od više stotina farada. Na slici 1.2.1 prikazana je oblast koju pokrivaju superkondenzatori na dijagramu specifična snaga – kapacitivnost [ 2 ]



**Slika 1 2.1 - Dijagram specifična snaga – kapacitivnost za različite tipove kondenzatora**

Nominalni napon jedne ćelije je zbog njegove prirode dosta nizak (red volta), pa se za dostizanje potrebnih (standardnih) napona primenjuje redno vezivanje ćelija.

Faktor gubitaka, odnosno struja curenja je kritičan parametar koji karakteriše kvalitet superkondenzatora. Kod komercijalnih superkondenzatora struja curenja pri nominalnom naponu dostiže više desetina  $\mu\text{A}$ , pa je pojava samopražnjenja jako izražena. To je veliki nedostatak u odnosu na kondenzatore i akumulatore.

Akumulirana električna energija računa se kao i kod klasičnih kondenzatora. Zbog velike kapacitivnosti ta energija je daleko veća kod superkondenzatora, ali je ograničavajući faktor radni napon koji je kod njih dosta manji. Zato je količina akumulirane energije u odnosu na akumulatore i dalje mnogo manja.

Broj ciklusa punjenja i pražnjenja je kod superkondenzatora praktično neograničen (reda  $10^8$ ), kao i kod klasičnih kondenzatora, što je velika prednost u odnosu na akumulatorske baterije (reda  $10^3$ ).

Redna otpornost je kod superkondenzatora daleko važniji parametar nego kod običnih kondenzatora zbog velikih struja. Osim gubitaka, ovaj parametar određuje i brzinu punjenja i pražnjenja, odnosno raspoloživu snagu. U tom pogledu superkondenzatori su u velikoj prednosti u odnosu na akumulatore.

Ostali parametri kao što su faktor pouzdanosti, redna induktivnost, temperaturni koeficijent kapacitivnosti, ređe dolaze do izražaja, pa ovde neće biti posebno razmatrani.

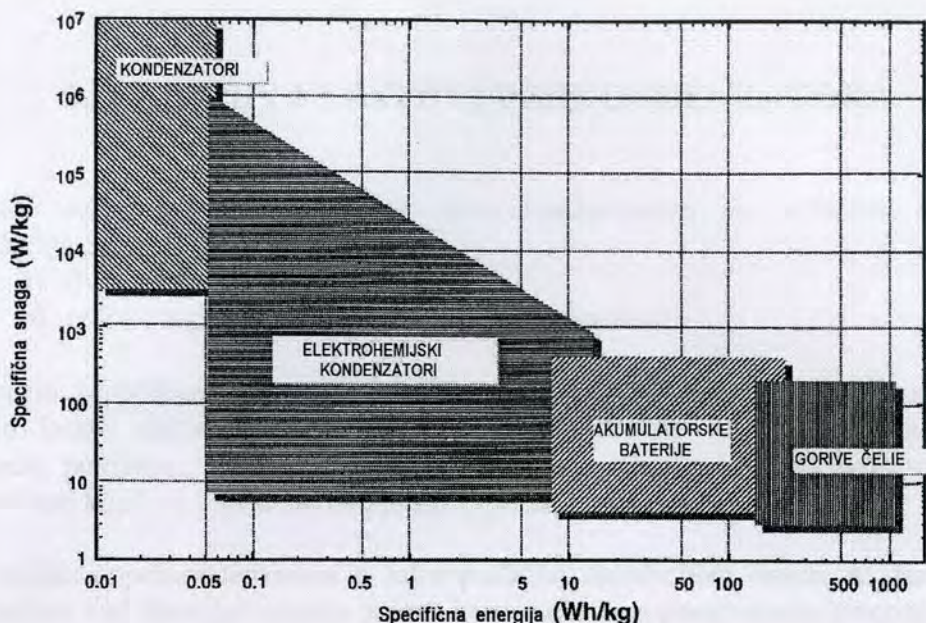
*Tabela 1 2.1 Neki važniji parametri različitih tipova superkondenzatora*

Parametar / Model	Impulsni brzi superkondenzatori		Superkondenzatori za.			
			trajnu primenu		rezervu	
Dimenzije, mm	55 x 35 x 4	27 x 17 x 2,0	$\phi 24 / h5$		$\phi 21 / h15$	
Nominalni napon, V	4,5	4,5	3,6	5,5	3,6	5,5
Nominalna kapacitivnost, mF	200 – 400	50 – 80	1000	400	2400	1000
Struja curenja, $\mu\text{A}$	< 50	< 20	< 3			
Radna/skladišna temperatura, ° C	- 20 do + 60	- 20 do + 60	- 25 do + 70			

### 1.3 UPOREDNI PREGLED SUPERKONDENZATORA I DRUGIH SISTEMA ZA SKLADIŠTENJE ELEKTRIČNE ENERGIJE

Superkondenzatori na dijagramu zavisnosti specifične snage (količine energije koju uređaj može da emituje u jedinici vremena i po jedinici svoje mase ili zapremine) od specifične energije (količine energije koju uređaj može da oda ili primi po jedinici svoje mase ili zapremine) za tipične uređaje za konverziju i skladištenje energije popunjavaju jednu široku do sada nepopunjenu oblast između akumulatorskih baterija i konvencionalnih kondenzatora (slika 1.3 1) [2,26,27,28] I sa aspekta specifične energije i sa aspekta specifične snage ova oblast pokriva područje od nekoliko redova veličine.





**Slika 1 3.1 - Dijagram oblasti za različite uređaje za skladištenje i konverziju energije**

Baterije i niskotemperaturne gorive ćelije su tipični uređaji male specifične snage, dok konvencionalni kondenzatori mogu imati specifičnu snagu iznad  $1\text{MW}/\text{dm}^3$ , ali pri veoma niskoj specifičnoj energiji. Elektrohemijski kondenzatori poboljšavaju karakteristike baterija u pogledu specifične snage ili poboljšavaju osobine kondenzatora u pogledu specifične energije kada se kombinuju sa njima.

U tabeli 1.3 1 paralelno su prikazane neke najvažnije karakteristike klasičnih kondenzatora, superkondenzatora i akumulatora. Podaci jasno pokazuju osobine koje superkondenzatore čine podesnim za namene u kojima je potrebna kombinacija velike specifične energije i velike specifične snage. Takođe, kod superkondenzatora je zadžano pozitivno svojstvo klasičnih kondenzatora da mogu ostvariti skoro neograničen broj ciklusa punjenja i pražnjenja.

**Tabela 1 3.1 Osnovne karakteristike kondenzatora, superkondenzatora i akumulatora**

Osobina	Klasični kondenzator	Superkondenzator	Akumulator
Vreme pražnjenja	$\mu\text{s} - \text{ms}$	$\text{ms} - \text{nedelje}$	min - meseci
Vreme punjenja	$\mu\text{s} - \text{ms}$	$\text{ms} - \text{minuti}$	sati
Specifična energija	$< 0,01 \text{ Wh}/\text{dm}^3$	$0,5 - 5 \text{ Wh}/\text{dm}^3$	$< 500 \text{ Wh}/\text{dm}^3$
Specifična snaga	$> 10^4 \text{ W}/\text{dm}^3$	$(1-3) 10^3 \text{ W}/\text{dm}^3$	$< 500 \text{ W}/\text{dm}^3$
Broj ciklusa	$10^6 - 10^8$ (neograničeno)	$10^6 - 10^8$	200 - 1000

## 2. PRINCIPI I VRSTE SUPERKONDENZATORA

Trenutno se u svetu ispituju dve vrste kondenzatora sa različitim načinima skladištenja energije [1,27,28]

- a) dvojnjoslojni superkondenzatori
- b) redoks superkondenzatori (pseudokondenzatori)

Kod prvih kapacitivnost je elektrostatička po svojoj prirodi, pri čemu je rastojanje između kvazi elektroda ekstremno malo, a elektrodni materijali imaju visoko razvijenu površinu. Tipičan primer predstavljaju faradejski neaktivni ugljenični prahovi kod kojih su ostvarene obe pretpostavke [29-58]

Kod redoks superkondenzatora u toku prolaska elektriciteta dolazi do faradejskih procesa kao kod baterija i nastaje pojava koja je nazvana pseudokapacitivnošću. Zbog toga se ova vrsta superkondenzatora naziva i pseudokondenzatorima. Ovakva podela ostvarila bi se i kada bi bila izvedena na osnovu toga da li se koncentracija elektrolita menja prilikom punjenja i pražnjenja. Tako se kod dvojnjoslojnih kondenzatora koncentracija elektrolita smanjuje pri punjenju.

Maksimalna specifična energija ovog tipa kondenzatora zavisice ne samo od specifične kapacitivnosti i radnog napona, već i od koncentracije soli u elektrolitu. Kod pseudokondenzatora sa elektrodama od oksida metala koncentracija elektrolita ostaje konstantna prilikom punjenja i pražnjenja. Maksimalna specifična energija ograničena je uglavnom specifičnom kapacitivnošću i radnim naponom. Osim oksida metala kod pseudokondenzatora kao elektrodni materijal mogu biti korišćeni i provodni polimeri [59-111]

U literaturi se mogu pronaći podele superkondenzatora i prema vrsti elektrodnog materijala, prema konstrukciji, pa i prema vrsti elektrolita [110,111]. Najnovija literatura tretira i takozvane kombinovane superkondenzatore [106,107] kod kojih su iskorišćeni i pojava pseudokapacitivnosti i fenomen dvojnog sloja, kao i razvijena elektrodna površina.

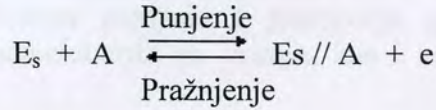
Prilikom ispitivanja ponašanja sulfidnih minerala bakra pri anodnoj polarizaciji rađeno je i modelovanje ovih reakcija [6] i utvrđeno je da ekvivalentno električno kolo mora da sadrži i vrlo velike kapacitivnosti reda veličine  $1 \text{ F/cm}^2$  što ukazuje na mogućnost primene sulfidnih minerala bakra kao potencijalnog materijala za elektrode elektrohemijskih superkondenzatora [6,112-123]

### 2.1 DVOJNOSLOJNI SUPERKONDENZATORI

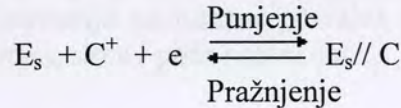
Sam naziv elektrohemijski dvojnjoslojni kondenzatori opisuje osnovni princip skladištenja energije kod takvih kondenzatora. U najopštijem slučaju, međutim, postoje i dodatni efekti koji doprinose pojavi velikih kapacitivnosti. U principu, skladištenje energije kod dvojnjoslojnih kondenzatora je rezultat razdvajanja naelektrisanja na graničnoj površini između elektrode kao elektronskog provodnika i

elektrolita kao jonskog provodnika elektriciteta. Kapacitivnost koja nastaje na toj granočnoj površini naziva se kapacitivnošću dvojnog sloja. Zahvaljujući velikoj specifičnoj površini aktivni ugalj je jedan od najboljih primera materijala za dvojnjoslojne kondenzatore. Elektrohemijski procesi koji se odigravaju na dvojnjoslojnom kondenzatoru mogu biti opisani na sledeći način [124]

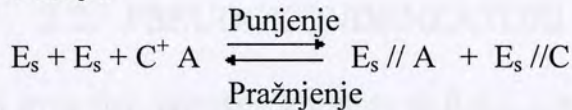
Pozitivna elektroda.



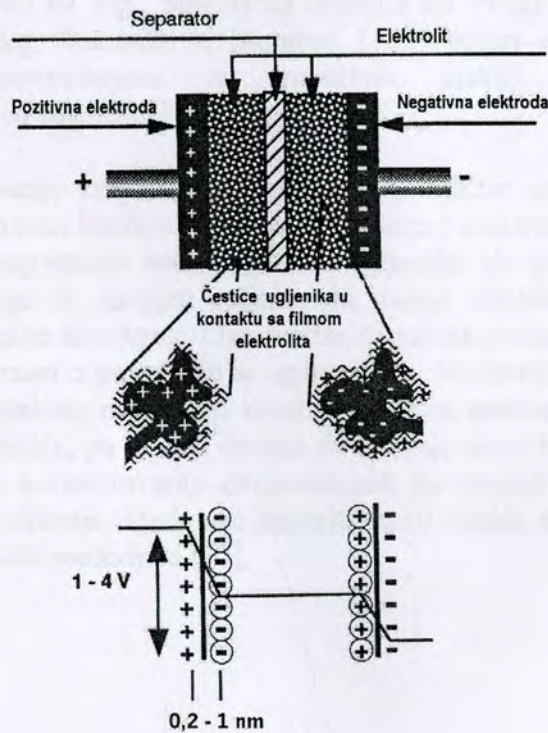
Negativna elektroda:



Pri čemu je ukupna reakcija:



Gde  $E_s$  predstavlja površinu ugljenične elektrode, // predstavlja dvojni sloj u kojem se akumulira naelektrisanje na dvema stranama tog sloja, dok  $C^+$  i  $A^-$  predstavljaju katjonsku i anjonsku vrstu koje su prisutne u elektrolitu. Iz gore napisanih jednačina sledi da u toku punjenja elektroni bivaju potiskivani od pozitivne ka negativnoj



Slika 2.1 1 - Osnovna ćelija dvojnjoslojnog kondenzatora i ilustracija pada potencijala na granici elektroda/elektrolit

elektrodi od strane spoljašnjeg izvora, dok se pozitivni i negativni joni istovremeno razdvajaju i kreću prema površini elektroda. Za vreme pražnjenja kroz potrošač elektroni se kreću od negativne prema pozitivnoj elektrodi, a joni se oslobađaju sa elektrodnih površina i vraćaju nazad u elektrolit. Kao što se vidi iz ukupne reakcije, so ( $C^+A^-$ ) iz elektrolita se troši tokom punjenja, tako da se elektrolit može smatrati aktivnim materijalom. Tokom punjenja i pražnjenja gustina naelektrisanja na graničnoj površini elektroda-elektrolit se menja, kao i koncentracija i provodnost elektrolita.

Na slici 2.1 1 prikazana je šema osnovne ćelije jednog simetričnog dvojnog kondenzatora kao i ilustracija međufazne površine na kojoj dolazi do uspostavljanja elektrohemijskog dvojnog sloja i pada potencijala.

## 2.2. PSEUDOKONDENZATORI

Tipični predstavnici ovog tipa superkondenzatora su  $RuO_2$ ,  $Co_3O_4$ , i  $IrO_2$  u vodenim rastvorima kiselina. Ispitivanja ovih materijala metodom ciklične voltometrije pokazala su izuzetno kapacitivno ponašanje, koje se ne može objasniti samo kapacitivnošću dvojnog sloja [91, 124] Najnovija istraživanja u ovoj oblasti fokusirana su na razvoj superkondenzatora baziranih na brzim reverzibilnim faradejskim reakcijama. Kod ovih superkondenzatora ostvarene su specifične kapacitivnosti od 50 do 64 F/g, specifična energija od 25 do 40 kJ/kg i specifična snaga 4 do 17 kW/kg. Izuzetno, u literaturi [125] autori saopštavaju da su na rutenijumdioksidu sintetisanom na relativno niskoj temperaturi dobili pseudokapacitivnosti od čak 750 F/g.

Pseudokondenzatori imaju znatno veće vrednosti specifične energije u poređenju sa ugljeničnim dvojnog slojnim kondenzatorima. Osim toga i električna provodnost oksida metala ( $RuO_2$ ) je mnogostruko veća nego kod ugljenika što sve zajedno dovodi do veće specifične snage ili, drugim rečima, do manje vrednosti RC (otpornost kapacitivnost) vremenske konstante. Ove prednosti pseudokondenzatora umanjene su njihovom visokom cenom u poređenju sa ugljenikom. Međutim, prednosti ostvarene sa ugljeničnim materijalima mogu biti kombinovane sa prednostima postignutim sa oksidima prelaznih metala, pa je ovo dovelo do razvoja nove klase elektrohemijških kondenzatora. Razvoj kombinovanih dvojnog slojnih faradejskih pseudokondenzatora imao bi za rezultat korišćenje faradejske kapacitivnosti oksida metala i kapacitivnosti dvojnog sloja ugljeničnih materijala [77]



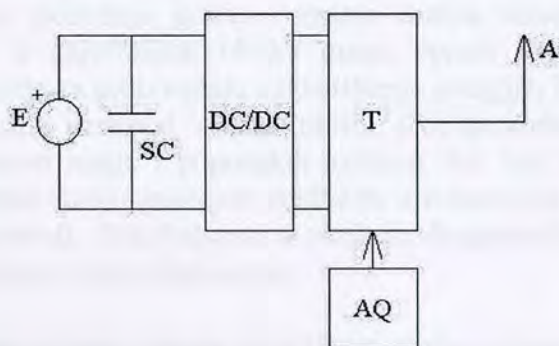


### 3. PRIMENA SUPERKONDENZATORA

Sa stanovišta primene razlikuju se četiri grupe superkondenzatora. Zavisno od mesta primene različite karakteristike superkondenzatora dolaze manje ili više do izražaja. Neke su od presudnog značaja za izbor kondenzatora, a neke mogu biti bez značaja.

U prvu grupu spadaju kondenzatori za napajanje elektronskih potrošača male snage i veoma niskog napona (CMOS memorije, satovi, mikrokontroleri, integralni senzori itd.). Oni se najčešće izvode kao jedna minijaturna ćelija velike kapacitivnosti. Presudnu ulogu kod izbora imaju napon ćelije, kapacitivnost i struja samopražnjenja. Unutrašnja (redna) otpornost je od malog značaja [126-128]

Primer primene superkondenzatora kod meteorološke stanice u kombinaciji sa solarnim ćelijama dat je na sl. 3 1



**Slika 3.1 – Primer primene superkondenzatora kod meteorološke stanice:**

**E – solarna baterija; T – radio predajnik; SC – superkondenzator  
AQ – prikupljeni podaci; DC/DC – pretvarač DC napona**

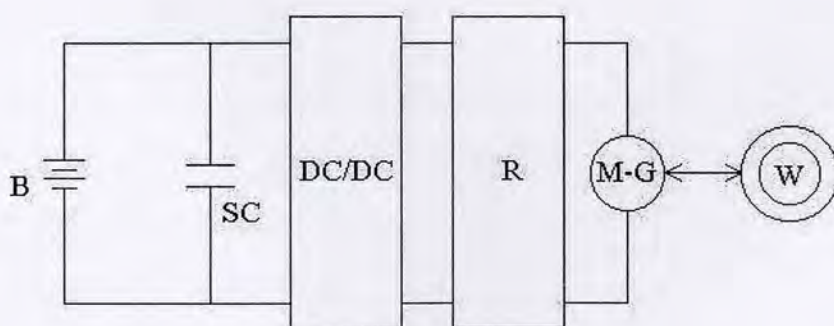
Drugu grupu čine filter kondenzatori za dobijanje «idealno» isfiltriranih jednosmernih napona. Pored velike kapacitivnosti kod njih je od značaja napon ćelije, a najčešće je neophodno redno vezivanje ćelija kako bi se postigao potreban radni napon. Struja samopražnjenja i redna otpornost su praktično bez značaja [129]

Treća grupa superkondenzatora nalazi, a u budućnosti će imati sve veću primenu u sklopovima energetske elektronike srednje snage, gde služe kao rezervoari električne energije u prelaznom režimu. Postoji realna mogućnost da uskoro zamene glomazne induktivite, koji su uz to i veliki izvori elektromagnetnih smetnji. Kod takve primene superkondenzator mora imati i veliku kapacitivnost i relativno veliki radni napon (što podrazumeva redno vezivanje ćelija i sve probleme vezane za to). Unutrašnja otpornost mora biti dosta mala, a struja curenja nije od većeg značaja [129-134]

Najstroži zahtevi postavljaju se kod kondenzatora četvrte grupe koji se primenjuju u elektro-vuču, odnosno vozilima budućnosti [28,131,136-141]. Uveliko se rade baterije kapacitivnosti više stotina farada i sa radnim naponom od više stotina volti. Pored velike kapacitivnosti i relativno visokog radnog napona ovi kondenzatori moraju imati veliku specifičnu energiju i snagu (zbog ograničenog prostora u vozilu). Po specifičnoj snazi oni su u velikoj prednosti u odnosu na akumulatorske baterije, ali su zato neuporedivo slabiji u pogledu specifične energije. Zato je idealna kombinacija paralelna veza akumulatorskih i kondenzatorskih baterija. U ustaljenom režimu (normalnoj vuči) motor vozila se napaja iz aku-baterije, a pri naglom ubrzanju iz superkondenzatora. Posebno je važna činjenica da se pri naglom kočenju sva mehanička energija može vratiti sistemu pretvaranjem u električnu samo uz prisustvo superkondenzatora sa velikom specifičnom snagom. Iz navedenih razloga unutrašnja otpornost ovakvih superkondenzatora mora biti izuzetno mala. Struja curenja nije od bitnog značaja. Vozila sa ovakvim pogonom ipak još nisu u širokoj upotrebi za šta sigurno postoje razlozi pre svega ekonomske prirode.

Vozila sa električnim pogonom predstavljala bi jedan od najznačajnijih ekoloških napredaka imajući u vidu rasprostranjenost ove vrste kontaminacije prirode. U poslednje vreme u svetu postoji povećano interesovanje za takozvana hibridna vozila koja bi imala manju potrošnju goriva i znatno manju emisiju štetnih produkata. Hibridna vozila se u najopštijem obliku mogu opisati kao vozila koje koriste kombinaciju tehnologija za proizvodnju i skladištenje energije. Razmatraju se dva tipa ovih vozila – takozvani paralelni i redni hibridi. Kod paralelnih postoji mehanička veza između generatora snage i pogonskih točkova dok kod rednih takva veza ne postoji. Serijski hibridi imaju značajne prednosti u odnosu na paralelne zbog svoje mehaničke jednostavnosti, fleksibilnosti u pogledu dizajniranja i mogućnosti da se jednostavno inkorporiraju nove tehnologije.

Na slici 3.2 prikazana je šema jednog električnog vozila u kome se superkondenzator koristi za skladištenje energije i takozvano regenerativno kočenje.



**Slika 3. 2 - Šema električnog pogona vozila sa superkondenzatorom sa mogućnošću korišćenja energije kočenja**

**B – izvor jednosmernog napona, SC - superkondenzator; DC/DC – konvertor jednosmernog napona; R – regulator; M-G – motor – generator (zavisno od režima rada); W – pogonski točkovi**

Kritičnu komponentu kod svakog hibridnog ili čisto električnog vozila predstavlja skladištenje energije. Moguća rešenja predstavljaju akumulatori, superkondenzatori, leteći zamajci, hidraulični uređaji i novi specijalni materijali za magacioniranje vodonika [19]. O akumulatorima je već rečeno da postoji problem specifične snage. Leteći zamajac je još u razvoju kao i magacioniranje energije uz pomoć vodonika te zahtevaju značajna tehnološka unapređenja pre nego što bi se primenili. Superkondenzatori danas predstavljaju jednu raspoloživu tehnologiju koja može da obezbedi veliku snagu (preko 1 kW/kg) i veliki broj ciklusa po razumnoj ceni. Superkondenzatori imaju i druge osobine koje ih čine privlačnim u hibridnim vozilima kao što je mogućnost potpunog korišćenja energije kočenja (takozvano regenerativno kočenje) čime se povećava energetska efikasnost, nikakvo posebno održavanje nije potrebno, veliko je iskorišćenje električne energije, mala toksičnost i lako odlaganje po prestanku korišćenja.

Najnovija istraživanja daju nove mogućnosti primene kao što su optička modulacija [142], RF uređaji [26,143,144], nužno svetlo [130] itd.

## 4. SULFIDI BAKRA KAO ELEKTRODNI MATERIJAL ZA SUPERKONDENZATORE

### 4.1 STRUKTURA I OSOBINE SULFIDNIH MINERALA BAKRA

#### 4.1.1. Kovelin

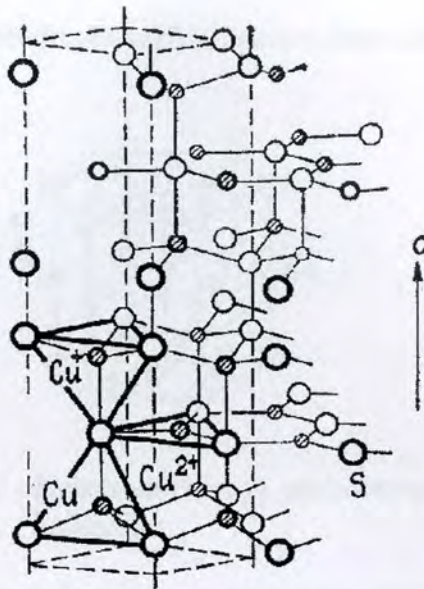
Kovelin je sulfidni mineral bakra hemijski vrlo blizak jedinjenju  $\text{CuS}$ , s tim što je eksperimentalno ustanovljena mogućnost odstupanja od stehiometrije u oblasti od  $\text{CuS}$  do  $\text{Cu}_{1,1}\text{S}$ , tako da se sadržaj bakra kreće oko 66,5 %. Ime je dobio prema italijanskom mineralogu devetnaestog veka Koveliju, koji ga je otkrio u magmi vulkana Vezuv. Obično se javlja u obliku ljuspica u asocijacijama sa drugim sulfidnim mineralima dajući im plavičast izgled, mada može da se nađe i u obliku krupnih veoma lepih indigo-plavih kristala, kao što je slučaj sa hidrotermalnim žilama rudnika bakra Bor [145]

Osim običnog kovelina, u prirodi a i kao rezultat elektrohemijske oksidacije halkozina, pojavljuje se takozvani *kovelin koji ostaje plav*. Ovaj kovelin ima sastav  $\text{Cu}_{1,14}\text{S}$  do  $\text{Cu}_{1,4}\text{S}$ . Ime mu potiče otuda što zadržava svoju indigo-plavu boju i u polarizovanoj svetlosti mikroskopa, dok obični kovelin menja boju. U suvim uslovima iznad  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  on se raspada na obični kovelin i digenit  $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ . Obični kovelin se razlaže na  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$  gubeći deo svog sumpora [146]

Kovelin je poluprovodnik p tipa, što je pokazano termoelektričnom probom, a potvrđeno na uzorku prirodnog kovelina iz borskog rudnog ležišta pomoću fotoelektričnog efekta [145]. Mada se radi o poluprovodničkom mineralu, utvrđeno je da ima vrlo malu specifičnu otpornost reda veličine  $10^{-6}\ \Omega\text{m}$  [147]. Otpornost kovelina opada sa snižavanjem temperature dostižući rezidualnu vrednost koja zavisi od čistoće uzorka. Sintetički čisti  $\text{CuS}$  postaje superprovodan na  $1,66\text{ K}$ . Prema ovome, kovelin je tipičan metal [147]

Rastvorljivost kovelina u hladnoj vodi iznosi približno  $1\ 10^{-20}\ \text{kg/m}^3$  (praktično je nerastvoran).  $\text{CuS}$  se ne rastvara ni u alkalijama, etil-alkoholu i kiselinama, izuzev azotne kiseline, kalijum cijanida i vruće koncentrovane sumporne kiseline. Mineral kovelin je vrlo postojan i u prirodnim uslovima. Ovakvu svoju stabilnost, kao i lepu indigo-plavu boju, duguje uslovima pod kojima je nastao, jer je jedinjenje  $\text{CuS}$  koje se dobija iz rastvora crne boje i vrlo brzo oksidiše na vazduhu [145]

Kovelin kristališe heksagonalno, a kristalohemijsku formulu treba pisati kao  $2\text{CuS}\cdot\text{Cu}_4(\text{S}_2)_2$ , a može da se pojavi i u monokličnom obliku. Heksagonalni kovelin ima složenu slojevitú strukturu, kao što je prikazano na slici 4.1.1. Joni  $\text{Cu}^{2+}$  leže unutar trouglova  $3\text{S}^{2-}$  na jednoj od njegovih strana. Takvi trouglovi vezani su jedni sa drugima zajedničkim jonima  $\text{S}^{2-}$  u horizontalne slojeve. Isti ti anjoni čine vrhove tetraedara  $\text{CuS}_4$  sa  $\text{Cu}^+$  jonima u centru. Jedan sloj  $\text{CuS}_3$  tetraedara sa slojevima  $\text{CuS}_4$  tetraedara, raspoređenim ispod i iznad njega, obrazuju pakovanja vezana jonima  $\text{S}_2^{2-}$ . Ovi joni  $\text{S}_2^{2-}$  predstavljaju, ustvari, parove jona  $\text{S}^{2-}$  sa pljosni tetraedara koje leže jedne naspram drugih. Parametri rešetke iznose  $a_0 = 0,3972 \pm 0,0001\ \text{nm}$ ,  $c_0 = 1,6344 \pm 0,01\ \text{nm}$  [148]



*Slika 4.1 1 - Struktura kovelina*

Rastojanja između dva jezgra atoma sumpora unutar jednog sloja iznose 0,375 nm i 0,380 nm i nešto su veća od jonskog poluprečnika koji iznosi 0.368 nm, tako da se ne može očekivati da oni znatno dele svoje valentne elektrone. Nasuprot tome, rastojanje S-S između dva sloja je tako malo da se mora pretpostaviti postojanje jake kovalentne veze. To rastojanje iznosi 0,209 nm i manje je čak od rastojanja S-S kod pirita. Zbog toga su bazne ravni kovelina dobro povezane i slojevi ne klize i ne odronjavaju se kao kod grafita i molibdenita.

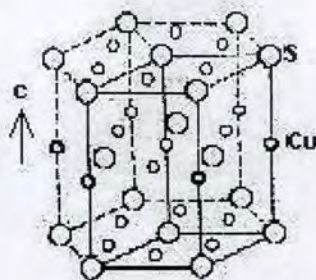
Ako se zanemari kovalentna veza između bakra i sumpora, jonska konfiguracija bi bila  $\text{Cu}_3^+\text{S}^{2-}(\text{S}_2)^{2-}$ . Jon  $\text{Cu}^+$  ima popunjene 3d orbitale, dok  $\text{S}^{2-}$  ima popunjene 3p orbitale. Najviše popunjene orbitale su razvezujuće pn. Može se zapaziti da pretpostavljena jonska konfiguracija nije električno neutralna; postoji višak jednog negativnog elementarnog naelektrisanja na  $3\text{CuS}$ . Da bi kristal postao električno neutralan, jedan elektron na  $3\text{CuS}$  mora biti izbačen iz konfiguracije poslednje ljuske. Ove šupljine su nosioci naelektrisanja koji daju kovelinu visoku električnu provodljivost.

Rastojanja Cu-S od 0,219 nm, 0,230 nm i 0,234 nm sva su mnogo manja od zbira jonskih poluprečnika koji iznosi 0,280 nm. Ona su pre uporediva sa Cu-S rastojanjima kod minerala kao što su bornit i halkopirit za koje se pretpostavlja da su kovalentni zbog njihove velike sličnosti sa strukturom dijamanta. Zbog toga izgleda da postoji određena kovalentnost između Cu i S. Energetski procep kod kovelina iznosi približno 1 eV, što je približno isto kao i kod halkozina  $\text{Cu}_2\text{S}$  [145]

#### 4.1.2. Halkozin

Hemijski sastav minerala halkozina je teorijski 79,86% Cu i 20,14% S, što odgovara jedinjenju  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Od ovako visokog sadržaja bakra potiče i ime ovog minerala (grčki halkos znači bakar). U prirodnom halkozinu se često pojavljuje višak sumpora koji

potiče od izomorfno pomešanih drugih sulfida bakra a često ima i nešto železa, srebra pa i kobalta, nikla ili arsena



*Slika 4.1 2 - Kristalna rešetka niskotemperaturnog halkozina*

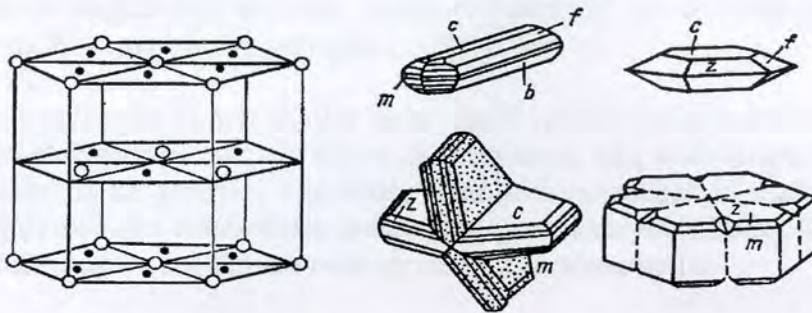
Halkozin je vrlo važna ruda bakra jer se na nekim mestima razvio u velikim količinama, naravno zajedno sa drugim rudama bakra, najčešće sa kovelinom i drugim sekundarnim mineralima. U Srbiji se nalazi izmešan u znatnoj količini sa drugim mineralima bakra i piritom u Boru, Krivelju, Metovnici, Markovom kamenu itd.

Kao i kovelin, i halkozin se najčešće pojavljuje u zonama sekundarnog obogaćivanja minerala zamenjujući osnovne sulfide kao što su pirit, halkopirit, sfalerit, galenit i drugi. Halkozin se u ovim zonama taloži redukcijom rastvora bakar sulfata koji silazi iz zona oksidacije. Pojavljuje se i kao primarni hidrotermalni produkt i u redukcionim sedimentnim ležištima. Kao i kovelin, i halkozin se lako oksidiše obrazujući različite okside bakra, karbonate i druge sekundarne minerale bakra.

U prirodi se nalazi nekoliko minerala sličnih po sastavu  $\text{Cu}_2\text{S}$ , pa se pod halkozinom često podrazumeva grupa minerala i čvrstih rastvora koji čine, pored samog stehiometrijskog halkozina -  $\text{Cu}_2\text{S}$ , još i đurleit -  $\text{Cu}_{1,96}\text{S}$ , digenit -  $\text{Cu}_{1,80}\text{S}$  i anilit -  $\text{Cu}_{1,75}\text{S}$ . Niskotemperaturni halkozin je ortorombičan (ustvari monokliničan, prema Evansu), dok je visokotemperaturni ili  $\beta$ -halkozin heksagonalan. Temperatura prelaza je  $103^\circ\text{C}$ . Đurleit je stabilan samo iznad  $92^\circ\text{C}$  [149,150]

Mineral halkozin ima olovno sivu boju i ogreb. Na svežem prelomu ili prerezu pokazuje metalni sjaj, ali stajanjem brzo potamni dobijajući mutnu crnu boju, a ponekad i plavu i zelenu. Tvrdoća halkozina iznosi 2,5 do 3 a gustina 5500 do 5800  $\text{kg/m}^3$  Rastvara se u azotnoj kiselini izlučujući elementarni sumpor [151]

Halkozin je vrlo dobar, ali promenljiv provodnik. Merenja obavljena na uzorcima gde je halkozin odvojen od đurleita i digenita pokazala su da halkozin ima specifičnu otpornost od  $6 \cdot 10^{-4}$  do  $3 \cdot 10^{-3} \Omega\text{m}$ , za razliku od starijih merenja koja su dala drugačije vrednosti zbog prisustva ovih minerala. Niskotemperaturni halkozin je uvek poluprovodnik p tipa, što su pokazala merenja na sintetičkim uzorcima. Visokotemperaturni heksagonalni halkozin ima znatnu jonsku provodljivost zbog pokretljivosti  $\text{Cu}^+$  jona.



**Slika 4.1 3 - Elementarna ćelija visokotemperaturnog halkozina i kristalni oblici pojavljivanja halkozina u prirodi**

Niskotemperaturni halkozin (ispod 103 °C) kristališe rombično pri čemu je  $a_0 = 1,192$  nm,  $b_0 = 2,733$  nm i  $c_0 = 1,344$  nm (sl. 4.1.2). Heksagonalna modifikacija koja se pojavljuje iznad 103 °C ima parametre  $a_0 = 0,390$  nm,  $c_0 = 0,669$  nm. Halkozin se obično pojavljuje kao masivan. Na slici 4.1.3 prikazana je kristalna rešetka visokotemperaturnog (heksagonalnog) halkozina i oblici kristala u kojima se on pojavljuje u prirodi [152,153]

Strukturu visokotemperaturnog halkozina odredili su Venč (Wuench) i Berger (Buerger) 1963 i Sadanaga 1965 godine. Atomi bakra su raspoređeni prilično kontinualno, ali su skoncentrisani bliže trougaonim površinama tetraedarskih šupljina. U niskotemperaturnom halkozinu svaki atom bakra je u trougaonoj koordinaciji sa određenim pomeranjem prema tetraedarskom prostoru.

#### 4.2. ELEKTRODNI POTENCIJALI SULFIDNIH MINERALA BAKRA

Kao polazna osnova za izbor elektrodnog materijala i elektrolita korišćene su poznate elektrohemijske osobine sulfide bakra [145]

Skok potencijala na granici električnog provodnika i jonske sredine predstavlja elektrodni potencijal tog provodnika u datoj sredini. On je posledica izmene naelektrisanja kroz međufaznu graničnu površinu i uspostavljanja elektrohemijskog dvojnog sloja u međufaznoj oblasti.

Pojam ravnotežnog elektrodnog potencijala odgovara potencijalu elektrode na kojoj se odigrava samo jedna reverzibilna elektroдна reakcija pri ravnotežnim uslovima, tako da su brzine anodne i katodne reakcije jednake. Taj potencijal se može izračunati iz termodinamičkih podataka.

Pošto osnovne reakcije koje se odigravaju na elektrodama od prirodnih sulfidnih materijala imaju za jedan od produkata u oksidacionom, odnosno anodnom smeru, elementarni sumpor, to su ove reakcije ireverzibilne. Pored toga, na elektrodi se, zavisno od sastava rastvora, verovatno, odigravaju i druge reakcije, pa se ne može

govoriti o pravom ravnotežnom potencijalu. Veličina koja u se ovom slučaju meri najčešće je poznata pod nazivom “mirujući potencijal” (u engleskim tekstovima – *rest potential* ili - *open circuit potential*).

Mirujući potencijal je reverzibilan samo ako svi elektrodni procesi koji se dešavaju na površini elektrode ne menjaju sistem sa vremenom. Ako se dešava neka promena, bilo i rastvoru ili na površini elektrode, mirujući potencijal je mešoviti potencijal i pojavljuje se neka neodređena promena u odnosu na reverzibilni potencijal, koji bi inače bilo moguće koristiti za termodinamička izračunavanja.

Od električne provodljivosti minerala veoma mnogo zavisi vreme uspostavljanja stabilne vrednosti potencijala. Minerali koji imaju elektronsku provodnost vrlo brzo uspostavljaju stabilnu vrednost potencijala, koja se dobro reprodukuje. Slabo provodni minerali sa jako izraženim poluprovodničkim osobinama imaju nestabilnu vrednost potencijala koja se sa vremenom jako menja.

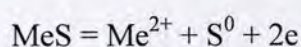
Elektrodni potencijali složenih hemijskih jedinjenja kakva su sulfidni minerali bakra koji poseduju elektronsku provodljivost, ali su i poluprovodnici, slabo su proučeni i objašnjeni. Za elektrohemijske osobine sulfidnih minerala najpre su se zainteresovali geolozi koji su zapazili prirodnu pojavu električnog polja na mestima sulfidnih rudnih nalazišta [152]. Sulfidno rudno ležište se zajedno sa okolinom posmatra kao galvanski element, pri čemu je katoda sulfid sa višim, anoda sulfid sa nižim elektrodnim potencijalom, a okolina jonski provodnik.

Proučavanje elektrodnih potencijala sulfidnih minerala predstavlja termodinamičku osnovu za upoznavanje njihovog ponašanja u različitim elektrolitima. Najpre su sulfidi metala, slično metalima, poređeni u elektrohemijski niz prema potencijalima u morskoj vodi, zatim u destilisanom vodi, pa u različitim rastvorima i, najzad, na osnovu potencijala u rastvorima koji sadrže katjone metala koji sadrži i sulfid. U destilisanom vodi potencijal minerala se ispostavlja u toku nekoliko časova. Uspostavljanje stabilne vrednosti potencijala ponekad zahteva dosta vremena čak i kada se radi o rastvorima koji sadrže odgovarajuće jone – produkte reakcije [153]

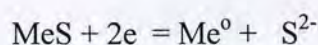
Vrednosti potencijala sulfidnih minerala zavise od niza činilaca, od kojih su najznačajniji.

- priroda minerala,
- stanje površine, kristalna struktura minerala i tip kristalne plošni na površini,
- priroda i koncentracija jona u rastvoru,
- priroda i koncentracija rastvorenih gasova u rastvoru i različitih supstanci koje ne disociraju na jone.

Elektrodni potencijal sulfida u kiselom sredini određen je reakcijom oksidacije:



i zavisi od koncentracije jona metala u rastvoru, a u alkalnoj sredini reakcijom redukcije:





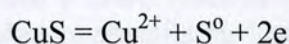
i zavisi od koncentracije jona  $S^{2-}$  i  $HS^-$ . U neutralnim sredinama potencijali sulfida su određeni vrednošću pH koja, sa svoje strane, određuje koncentraciju i odnos jona metala i sumpora u rastvoru [145]

#### 4.2.1. Kovelin

Kovelin je sekundarni mineral, a nastajanje sekundarnih minerala odvija se na račun razlike elektrodnih potencijala prirodnih ruda. Tako pirit ( $FeS_2$ ), u rastvoru bakarsulfata biva zamenjen kovelinom ( $CuS$ ) i halkozinom ( $Cu_2S$ ), halkopirit ( $CuFeS_2$ ) i galenit ( $PbS$ ) se pretvaraju u halkozin, a bornit ( $Cu_3FeS_3$ ) se lako preobražava u kovelin.

Prirodni kovelin, kao i svi drugi minerali, najčešće iako prividno veoma čist, sadrži određene primese (obično druge minerale bakra i sulfidne minerale gvožđa), pa se zato određene osobine prirodnih sulfidnih minerala razlikuju kada uzorci potiču iz različitih ležišta.

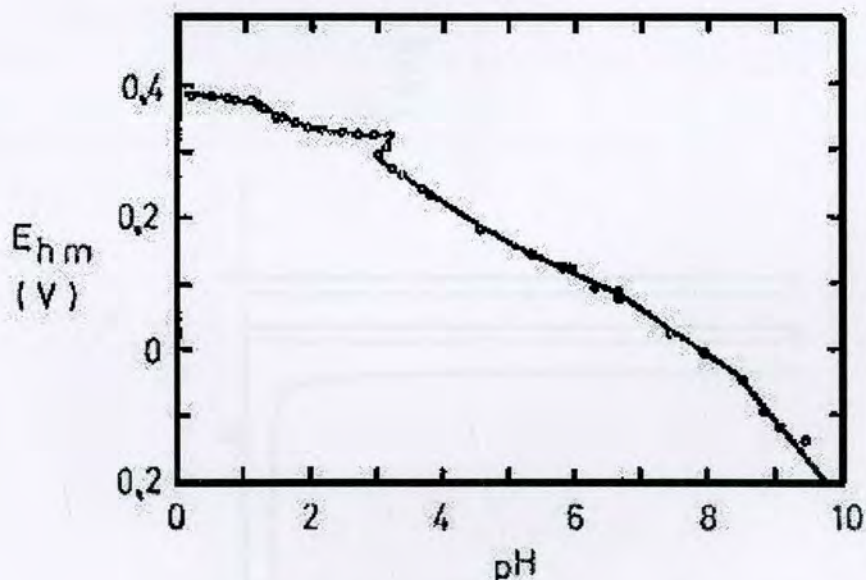
Reakciji.



odgovara vrednost elektrodnog potencijala data izrazom.

$$E_h = 0,590 + 0,030 \log a_{Cu^{2+}}$$

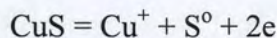
Rezultat merenja potencijala suspenzije kovelina u sulfatnim rastvorima različitih pH vrednosti koji sadrže  $0,1 \text{ mol/dm}^3$   $Cu^{2+}$  jona prikazan je na slici 4.2.1.



Slika 4.2.1 - Elektrodni potencijal kovelina u zavisnosti od pH vrednosti na  $90^\circ C$

Na Tehničkom fakultetu u Boru [121-123] su urađena detaljna merenja potencijala na uzorcima vrlo čistog masivnog prirodnog kovelina iz borskog rudnog ležišta.

Kada su u rastvoru prisutni kupri joni, osnovna elektodna reakcija koja se uspostavlja na prirodnom kovelinu je:

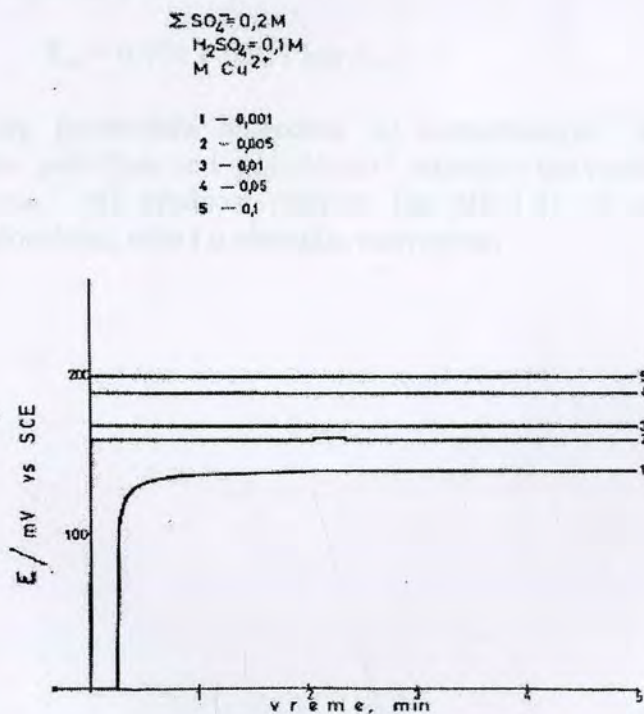


i njoj odgovara Nernstova zavisnost elektodnog potencijala od koncentracije ili aktivnosti kupri jona u rastvoru.

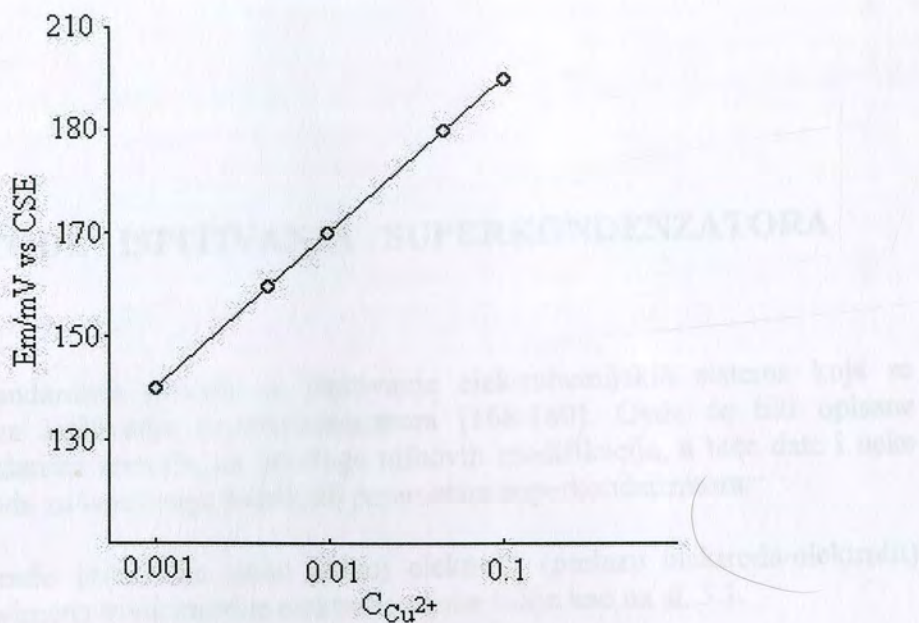
#### 4.2.2. Halkozin

Jedinjenje  $\text{Cu}_2\text{S}$  pojavljuje se i kao takozvani beli mat u procesu pirometalurškog dobijanja bakra, pa su neki radovi tretirali i elektrohemijsko ponašanje ovog materijala [145]

Na Tehničkom fakultetu u Boru sistematska ispitivanja elektrohemijskog ponašanja sulfidnih minerala bakra obuhvatila su i merenja na prirodnom halkozinu. Mirujući potencijal se na halkozinu uspostavlja skoro trenutno pri uronjavanju elektrode u rastvor elektrolita. To je ilustrovano na slici 4.2.2 na primeru sulfatnih rastvora sa različitim sadržajem kupri jona. Već ovo ponašanje ukazuje na veliku sličnost halkozina sa metalima.



Slika 4.2.2 - Uspostavljanje mirujućeg potencijala halkozina u sulfatnim rastvorima sa različitim sadržajem kupri jona



**Slika 4.2.3 - Zavisnost mirujućeg potencijala halkozina od koncentracije kupri jona u rastvoru**

Na osnovu podataka o mirujućim potencijalima konstruisan je dijagram zavisnosti potencijala halkozina od logaritma koncentracije kupri jona prikazan na slici 4.2.3. Dobijena je prava linija čija je jednačina:

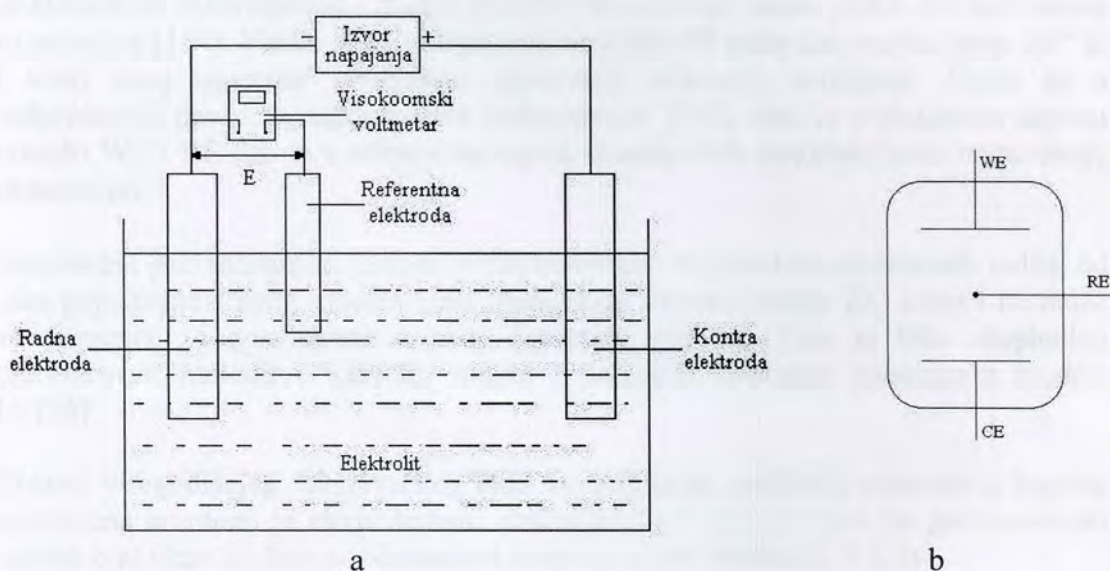
$$E_m = 0,474 + 0,031 \log c_{Cu^{2+}}$$

Zavisnost mirujućeg potencijala halkozina od koncentracije kupri jona istog (Nernstovog) oblika pojavljuje se i u hloridnim i nitratnim rastvorima. Bez obzira na prisustvo kupri jona, pH vrednost rastvora (za  $pH < 3,5$ ) ne utiče na mirujućí potencijal kako u hloridnim, tako i u nitratnim rastvorima.

## 5. METODE ISPITIVANJA SUPERKONDENZATORA

Postoji niz standardnih metoda za ispitivanje elektrohemijskih sistema koje se primenjuju i za ispitivanje superkondenzatora [168-180] Ovde će biti opisane najvažnije standardne metode, uz predloge njihovih modifikacija, a biće date i neke pogodnije metode za ispitivanje pojedinih parametara superkondenzatora.

Kako bi se pratio proces na samo jednoj elektrodi (prelazu elektroda-elektrolit) uobičajena je primena troelektrodne elektrohemijske ćelije kao na sl. 5 1

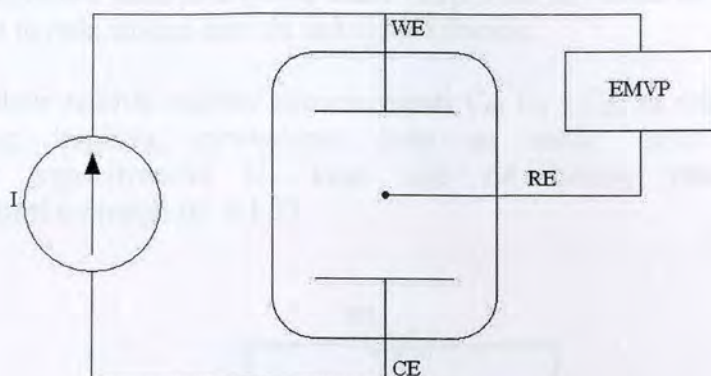


Slika 5.1 - Troelektrodna elektrohemijska ćelija  
a) skica      b) oznaka u šemama

Ćelija se napaja preko radne (WE) i kontra elektrode (CE), a potencijal radne elektrode meri se u odnosu na referentnu (RE). Kao referentna u ovakvim sistemima najčešće se koristi kalomelska elektroda. Radna elektroda izrađena je od materijala čije se ponašanje u datom elektrolitu ispituje, a kontra elektroda je od platine ili drugog provodnog materijala koji je nerastvorljiv u toj sredini.

## 5.1 GALVANOSTATSKA METODA

Kod galvanostatske metode ekscitacija elektrohemijskog sistema je strujni impuls konstantnog intenziteta ( $I$ ) i zadatog trajanja (sl. 5.1.1) [160-163]

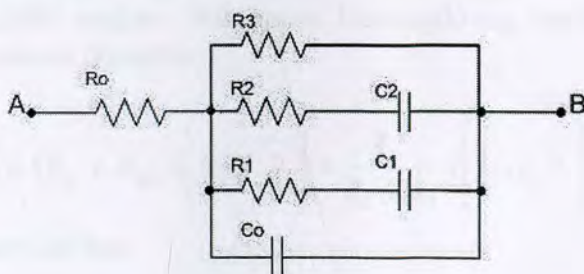


Slika 5.1.1 - Principijelna šema galvanostatskog postupka

Odziv, odnosno napon između radne (WE) i referentne elektrode (RE) prati se na elektronskom milivoltmeru i pisaču (EMVP) ili u novije vreme preko AD konvertora na računaru [154]. Važno je da ulazna otpornost EMVP bude jako velika (reda  $10^{12} \Omega$  i više) zbog ogromne unutrašnje otpornosti referentne elektrode. Često se u elektrohemiji navedeni napon naziva nadnaponom [155] (radi se o dodatnom naponu između WE i RE datom u odnosu na napon između ovih elektroda kada nema struje ekscitacije).

Standardna galvanostatska metoda prilikom obrade rezultata eksperimenata polazi od jako pojednostavljenog modela elektrohemijskog sistema (redno RC kolo) i ne može se primeniti za posmatrane u ovoj disertaciji sisteme. Zato je bilo neophodno modifikovati metodu i usavršiti model i postupak dobijanja parametara modela [6,156]

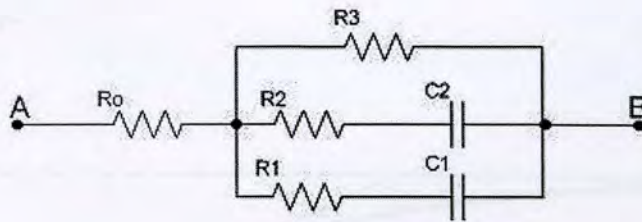
Tokom višegodišnjeg istraživačkog rada na ponašanju sulfidnih minerala u kiselim rastvorima utvrđeno je ekvivalentno električno kolo čiji je odziv na galvanostatski impuls praktično isti kao za posmatrani elektrohemijski sistem (sl. 5.1.2) [6,22,124,134,163,196,199,201,205-223].



Slika 5.1.2 - Ekvivalentno električno kolo za posmatranu klasu elektrohemijskih sistema

Otpornost  $R_0$  fizički odgovara otpornosti elektrolita i elektrodnog materijala i njena vrednost je reda veličine oma. Kapacitivnost  $C_0$  (red veličine  $\mu\text{F}$ ) odgovara dvojnomo sloju koji se formira na strani elektrolita. Otpornosti  $R_1$  i  $R_2$  (red veličine desetina oma) vezane su za spore procese adsorpcije i difuzije, kao i kapacitivnosti  $C_1$  (mF) i  $C_2$  (F).  $R_3$  je otpornost samopražnjenja, dakle recipročno povezana sa strujom curenja. Njena vrednost je reda stotina oma do nekoliko kilooma.

Uzimajući u obzir redove veličine kapacitivnosti  $C_0$ ,  $C_1$  i  $C_2$ , za sekundno područje galvanostatskog impulsa, ekvivalentno kolo se može nešto pojednostaviti izostavljanjem kapacitivnosti  $C_0$  koja nije od bitnog značaja kada su superkondenzatori u pitanju (sl. 5 1.3).



Slika 5 1 3 - Pojednostavljeno ekvivalentno električno kolo

Kompleksna slika nadnapona  $\eta$ , odnosno napona  $U_{AB}$  biće:

$$\eta(S) = U_{AB}(S) = I(S) Z_{AB}(S) = \frac{I}{S} Z_{AB}(S)$$

$$\eta(S) = R_0 I S + I \frac{S^2 R_1 R_2 R_3 C_1 C_2 + S(R_1 R_3 C_1 + R_2 R_3 C_2) + R_3}{S(S^2((R_1 + R_2)C_1 C_2 R_3 + R_1 R_2 C_1 C_2) + S((C_1 + C_2)R_3 + R_1 C_1 + R_2 C_2) + 1)}$$

Dobijeni izraz je dosta složen, ali se može znatno pojednostaviti uz pretpostavku  $C_2 \gg C_1$ , što je fizički realno. Primenom Hevisajdovog razvitka [159] dobija se nadnapon u vremenskom domenu:

$$\eta(t) = (R_0 + R_{23})I \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_1}}\right) + \frac{R_3^2}{R_2 + R_3} I \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_2}}\right)$$

ili u nešto drugačijem obliku.

$$\eta(t) = (R_0 + R_{23})I \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_1}}\right) + (R_3 - R_{23})I \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_2}}\right)$$

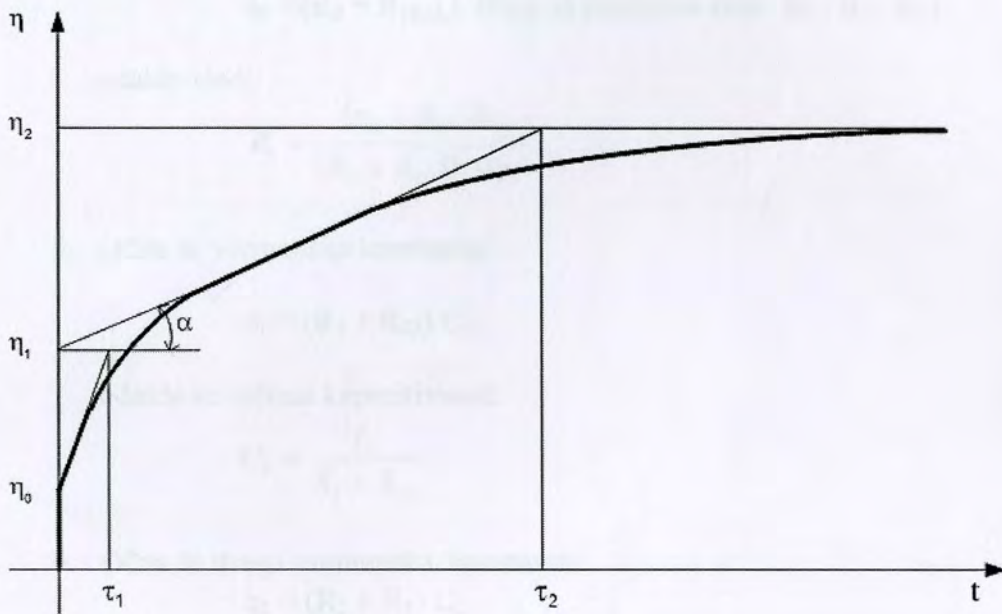
pri čemu su.

$$R_{23} = \frac{R_2 R_3}{R_2 + R_3} \quad (\text{paralelna veza } R_2 \text{ i } R_3)$$

$$\tau_1 = (R_1 + R_{23})C_1 \quad (\text{vremenska konstanta prve faze})$$

$$\tau_2 = (R_2 + R_3)C_2 \quad (\text{vremenska konstanta druge faze})$$

Tipičan izgled galvanostatske krive sa karakterističnim podacima iz kojih se mogu izračunati praktično svi parametri ekvivalentnog električnog kola dat je na sl.5.1.4



**Slika 5.1.4 - Tipična galvanostatska kriva za posmatrane elektrohemijske sisteme**

Ako se snimi kompletna galvanostatska kriva (za vreme trajanja impulsa veće od  $4 \tau_2$  kako bi se postigao stacionarni nivo  $\eta_2$ , što je dosta dugo vreme – reda hiljada sekundi), postupak dobijanja parametara kola bio bi sledeći.

- 1 Procena vrednosti  $R_0$  u odnosu na ostale otpornosti. Ako se oceni da se ne može zanemariti neophodno je izvršiti dodatni galvanostatski eksperiment sa istim intenzitetom struje, ali trajanjem reda  $\mu s$ . Tada će odsečak na  $\eta$  osi biti.

$$\eta_{00} = R_0 I \quad (C_0 \text{ je u kratkom spoju za tako kratko vreme)}$$

odakle sledi.

$$R_0 = \frac{\eta_{00}}{I}$$

2. Sa dijagrama (sl.5 1.4) se očita:

$$\eta_2 = (R_0 + R_3) I$$

odakle je:  $R_3 = \frac{\eta_2}{I} - R_0$

3 Očita se  $\eta_1 = (R_0 + R_{23}) I$

pa je:  $R_2 = \frac{R_3(\eta_1 - R_0 I)}{(R_0 + R_3)I - \eta_1}$

4. Očita se:

$$\eta_0 = (R_0 + R_{123}) I \quad (R_{123} \text{ je paralelna veza } R_1, R_2, R_3)$$

odakle sledi.

$$R_1 = \frac{(\eta_0 - R_0 I)R_{23}}{(R_0 + R_{23})I - \eta_0}$$

5 Očita se vremenska konstanta:

$$\tau_1 = (R_1 + R_{23}) C_1$$

odakle se računa kapacitivnost:

$$C_1 = \frac{\tau_1}{R_1 + R_{23}}$$

6. Očita se druga vremenska konstanta.

$$\tau_2 = (R_2 + R_3) C_2$$

Pa se  $C_2$  računa kao:

$$C_2 = \frac{\tau_2}{R_2 + R_3}$$

Ovde treba napomenuti da se  $C_2$ , kao najvažniji parametar kola kada su superkondenzatori u pitanju, može odrediti i iz kraćeg galvanostatskog impulsa iz nagiba linearnog dela galvanostatske krive. Jedini je problem što se na neki drugi način prethodno mora odrediti otpornost  $R_3$  (potenciostatskom ili nekom drugom metodom). Za utvrđeno  $R_3$  i izračunato  $R_2$  prema tački 3 ove metode može se odrediti  $C_2$  iz:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{R_3^2}{(R_2 + R_3)^2} \frac{I}{C_2} \Rightarrow C_2 = \frac{R_3^2 I}{(R_2 + R_3)^2 \operatorname{tg} \alpha}$$

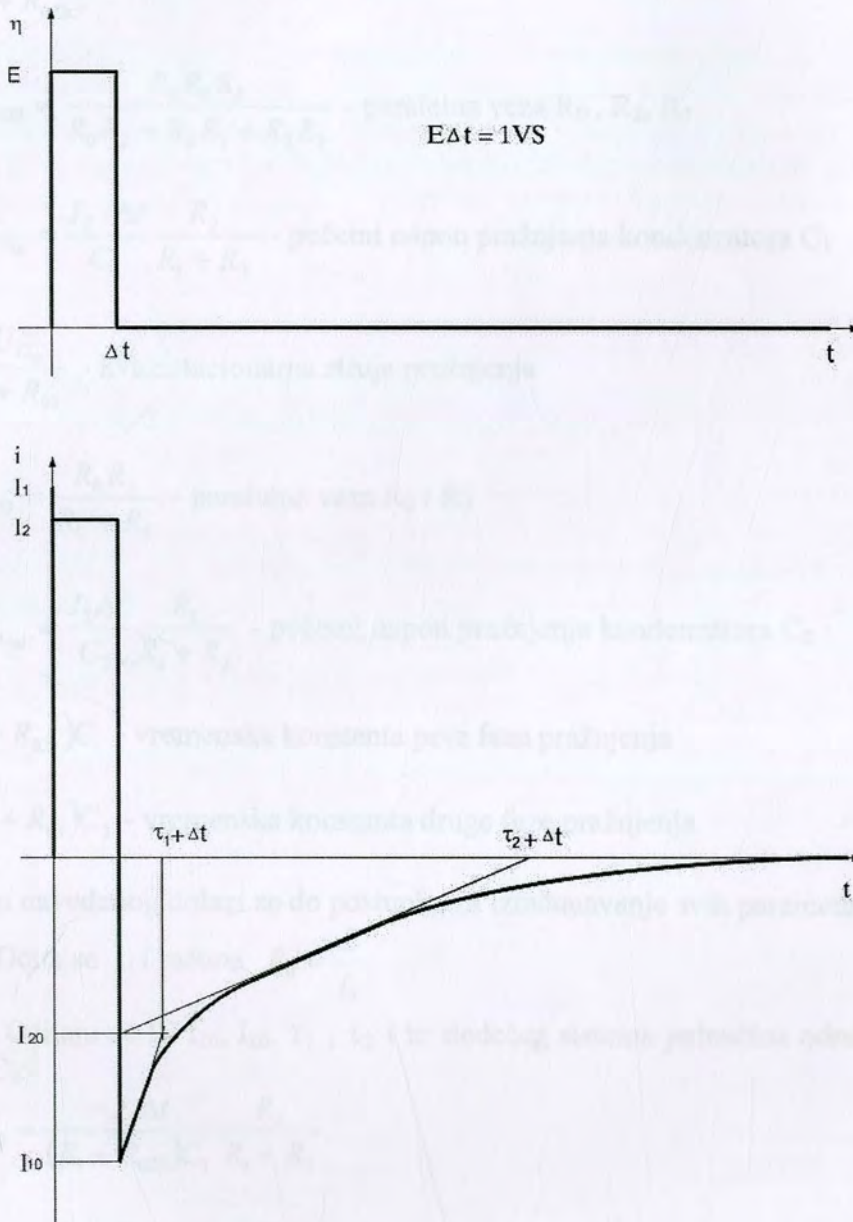
gde je  $\operatorname{tg} \alpha$  (sl.5 1.4.) nagib linearnog dela galvanostatske krive, odnosno brojna vrednost izvoda  $\frac{d\eta}{dt}$  u toj oblasti izražena u V/s.



## 5.2. DIRAKOVA NAPONSKA EKSCITACIJA

Za pretpostavljeno ekvivalentno električno kolo posmatranog elektrohemijskog sistema (sl. 5.1.3) i kratak naponski impuls analiza prelaznog režima pokazuje da se pojedini parametri sistema mogu odrediti brže i jednostavnije u odnosu na druge metode.

Ako je ekscitacija kola relativno kratak naponski impuls (reda 0,1 s za ovakve sisteme), odziv sistema (struja u ovom slučaju) biće kao na sl. 5.2.1



Slika 5.2.1 - Ekscitacija i odziv kola

Ovde su.

$$I_1 = \frac{E}{R_0} - \text{početna struja punjenja}$$

$$I_2 = \frac{E}{R_0 + R_{123}} - \text{kvazistacionarna struja punjenja}$$

$$I_{10} = \frac{-U_{C_{10}}}{R_1 + R_{023}} - \text{početna struja pražnjenja}$$

$$R_{023} = \frac{R_0 R_2 R_3}{R_0 R_2 + R_0 R_3 + R_2 R_3} - \text{paralelna veza } R_0, R_2, R_3$$

$$U_{C_{10}} = \frac{I_2 \Delta t}{C_1} \frac{R_2}{R_1 + R_2} - \text{početni napon pražnjenja kondenzatora } C_1$$

$$I_{20} = \frac{-U_{C_{20}}}{R_2 + R_{03}} - \text{kvazistacionarna struja pražnjenja}$$

$$R_{03} = \frac{R_0 R_3}{R_0 + R_3} - \text{paralelna veza } R_0 \text{ i } R_3$$

$$U_{C_{20}} = \frac{I_2 \Delta t}{C_2} \frac{R_1}{R_1 + R_2} - \text{početni napon pražnjenja kondenzatora } C_2$$

$$\tau_1 = (R_1 + R_{023})C_1 - \text{vremenska konstanta prve faze pražnjenja}$$

$$\tau_2 = (R_2 + R_{03})C_2 - \text{vremenska konstanta druge faze pražnjenja}$$

Na osnovu navedenog dolazi se do postupka za izračunavanje svih parametara kola.

1 Očita se  $I_1$  i računa  $R_0 = \frac{E}{I_1}$

2. Očitaju se  $I_2, I_{10}, I_{20}, \tau_1, \tau_2$  i iz sledećeg sistema jednačina odrede  $R_1, R_2, R_3, C_1$  i  $C_2$ .

$$I_{10} = \frac{-I_2 \Delta t}{(R_1 + R_{023})C_1} \frac{R_2}{R_1 + R_2}$$

$$I_{20} = \frac{-I_2 \Delta t}{(R_2 + R_{03})C_2} \frac{R_1}{R_1 + R_2}$$

$$R_{123} = \frac{E}{I_2} - R_0$$

$$\tau_1 = (R_1 + R_{023})C_1$$

$$\tau_2 = (R_2 + R_{03})C_2$$

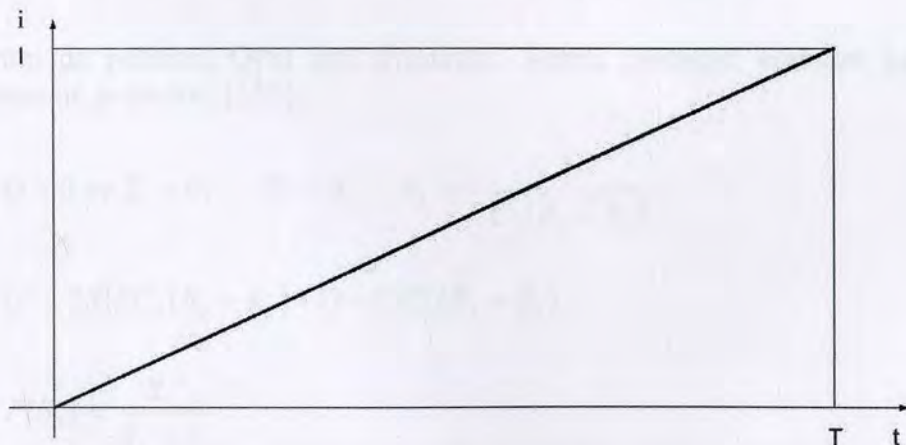
Treba primetiti da je vremenska konstanta  $\tau_2$  daleko manja od  $\tau_1$  kod galvanostatske metode, tako da se kraćim eksperimentom (uz manju destrukciju elektrode) dolazi do parametara sistema.

### 5.3 DIRAKOVA STRUJNA EKSCITACIJA

Slično naponskoj, moguće je primeniti strujnu ekscitaciju kratkim (Dirakovim) impulsom i pratiti odziv (nadnapon  $\eta$ ) u vremenskom domenu. Međutim, analiza prelaznog režima za usvojeni model pokazuje da se dobijaju praktično iste vremenske konstante prve i druge faze pražnjenja, kao kod galvanostatske metode pri punjenju. Uz to izraz za nadnapon u drugoj fazi je znatno složeniji, tako da ova metoda ne daje nikakva poboljšanja. Naprotiv, bila bi složenija i manje tačna.

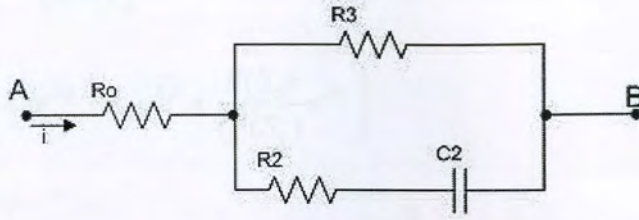
### 5.4. NAGIBNA STRUJNA EKSCITACIJA

U ovom slučaju je kao ekscitacija primenjena linearna promena struje u vremenu (sl. 5.4.1), a kao odziv posmatran je nadnapon  $\eta$  pri punjenju. Dubljom analizom utvrđeno je da ova metoda jasnije razdvaja prvu i drugu fazu punjenja (odnosno  $C_1$  i  $C_2$ ), pa je zato pogodnija za pouzdanije određivanje najvažnijih parametara superkondenzatora, a pre svega  $C_2$ . Zato će ovde biti prikazana analiza druge faze punjenja, odnosno segmenta iz koga će biti određeni važni parametri superkondenzatora.



Slika 5.4.1 - Dijagram linearno promenljive strujne ekscitacije

Za posmatranu fazu punjenja ekvivalentno kolo sistema svodi se na ono sa slike 5.4.2.



Slika 5.4.2 - Ekvivalentno kolo za drugu fazu punjenja

Izraz za struju u vremenskom i kompleksnom domenu biće:

$$i = \frac{I}{T} t \quad h(t) \qquad I(S) = \frac{I}{S^2 T}$$

Impedanca kola je

$$Z = R_0 + \frac{R_3 \left( R_2 + \frac{1}{SC_2} \right)}{R_3 + R_2 + \frac{1}{SC_2}} = \frac{S(R_0 R_2 + R_0 R_3 + R_2 R_3) C_2 + R_0 + R_3}{S(R_2 + R_3) C_2 + 1}$$

Kompleksni lik nadnapona je:

$$\eta(S) = U_{AB}(S) = I(S) Z = \frac{I}{T} \frac{SC_2(R_0 R_2 + R_0 R_3 + R_2 R_3) + R_0 + R_3}{S^2(SC_2(R_2 + R_3) + 1)} = k \frac{P(S)}{Q(S)}$$

S obzirom da polinom  $Q(S)$  ima dvostruki koren, postupak inverzne Laplasove transformacije je sledeći [159]

$$Q = 0 \Rightarrow S_1 = 0; \quad S_2 = 0; \quad S_3 = -\frac{1}{C_2(R_2 + R_3)}$$

$$Q' = 2S(SC_2(R_2 + R_3) + 1) + S^2 C_2(R_2 + R_3)$$

$$P(S_3) = \frac{R_3^2}{R_2 + R_3}$$

$$Q'(S_3) = \frac{1}{C_2(R_2 + R_3)}$$

$$K_1 = S^2 \frac{P(S_1)}{Q(S_1)} = R_0 + R_3$$

$$K_2 = \frac{d}{ds} \left[ s^2 \frac{P(S_2)}{Q(S_2)} \right] = -R_3^2 C_2$$

$$\eta(t) = \frac{I}{T} \left( k_1 t e^{s_1 t} + k_2 e^{s_2 t} + \frac{P(S_3)}{Q'(S_3)} e^{s_3 t} \right)$$

$$\eta(t) = \frac{I}{T} \left( (R_0 + R_3)t - R_3^2 C_2 + R_3^2 C_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} \right)$$

gde je  $\tau_2 = (R_2 + R_3)C_2$  vremenska konstanta druge faze punjenja.

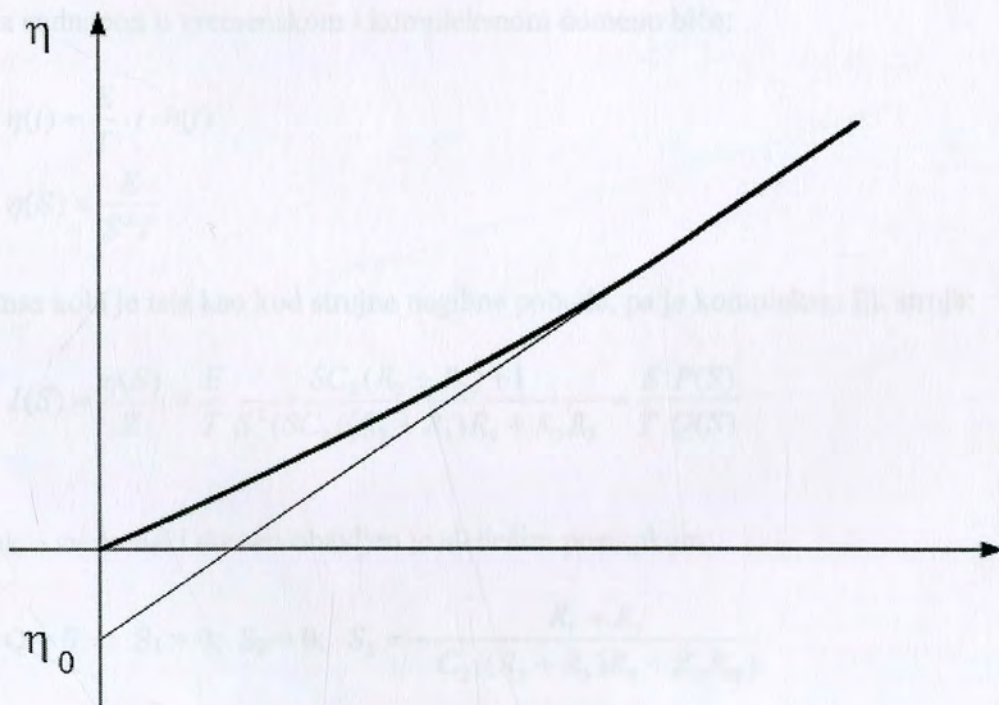
Izraz za nadnapon u vremenskom domenu grafički je prikazan na sl. 5.3.3. Jednačina asimptote za prikazani grafik dobija se iz:

$$\eta(t)_{t \rightarrow \infty} = \frac{I}{T} \left( (R_0 + R_3)t - R_3^2 C_2 \right)$$

Odakle se dobijaju odsečak na ordinati i nagib prave:

$$\eta_0 = \frac{I}{T} R_3^2 C_2$$

$$k = \frac{I}{T} (R_0 + R_3)$$

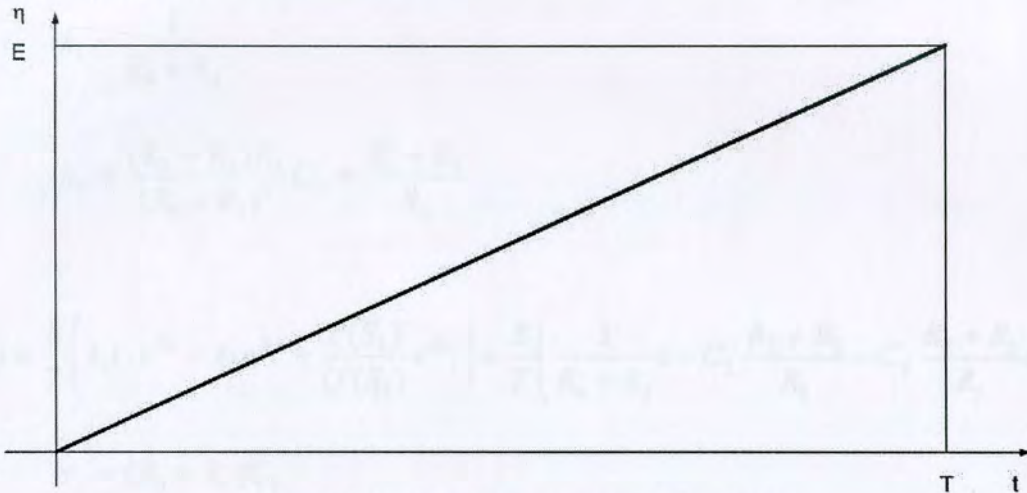


Slika 5.4.3 - Dijagram nadnapona

Očitavanjem  $\eta_0$  i  $k$  sa dijagrama i uvrštavanjem u poslednje dve jednačine, mogu se odrediti  $R_3$  i  $C_2$ , uz pretpostavku da je  $R_0$  određeno nekom drugom metodom, ili je zanemarljivo u odnosu na  $R_3$ .

## 5.5 NAGIBNA NAPONSKA EKSCITACIJA

Pobuda sistema je nagibna naponska funkcija kao na slici 5.5 1, a posmatra se struja u vremenu kao odziv



Slika 5 5.1 - Nagibna naponska funkcija

I kod ove metode biće razmotrena samo druga faza punjenja, pa je ekvivalentno kolo pojednostavljeno kao na slici (5.4.2).

Izrazi za nadnapon u vremenskom i kompleksnom domenu biće:

$$\eta(t) = \frac{E}{T} t \quad h(t)$$

$$\eta(S) = \frac{E}{S^2 T}$$

Impedansa kola je ista kao kod strujne nagibne pobude, pa je kompleksni lik struje:

$$I(S) = \frac{\eta(S)}{Z} = \frac{E}{T} \frac{SC_2(R_2 + R_3) + 1}{S^2(SC_2((R_2 + R_3)R_0 + R_2R_3))} = \frac{E}{T} \frac{P(S)}{Q(S)}$$

Povratak u vremenski domen obavljen je sledećim postupkom.

$$Q = 0 \Rightarrow S_1 = 0; \quad S_2 = 0; \quad S_3 = -\frac{R_0 + R_3}{C_2((R_2 + R_3)R_0 + R_2R_3)}$$

Najčešće je  $R_0 \ll R_2 \ll R_3$ , pa je

$$Q_3 \approx -\frac{1}{(R_0 + R_2)C_2}$$

$$Q' = 2S(SC_2((R_2 + R_3 + R_2R_3)R_0 + R_0 + R_3) + S^2C_2((R_2 + R_3)R_0 + R_2R_3)$$

$$P(S_3) = -\frac{R_3}{R_2}$$

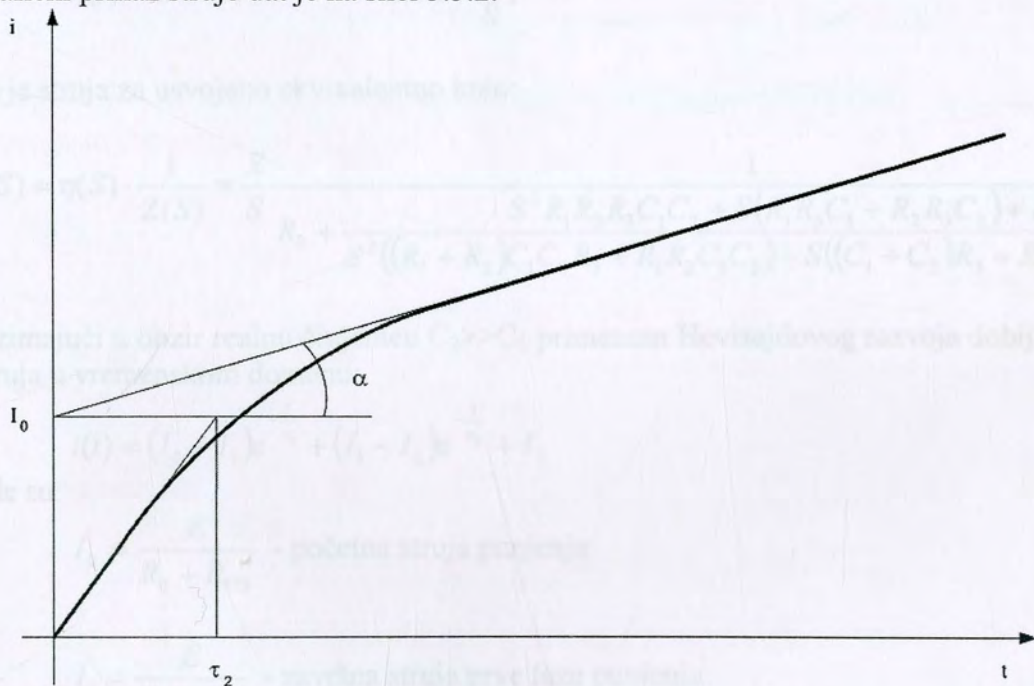
$$k_1 = \frac{1}{R_0 + R_3}$$

$$k_2 = \frac{(R_2 + R_3)R_3}{(R_0 + R_3)^2} C_2 \approx \frac{R_2 + R_3}{R_3}$$

$$i(t) = \frac{E}{T} \left( k_1 t e^{s_1 t} + k_2 e^{s_2 t} + \frac{P(S_3)}{Q'(S_3)} e^{s_3 t} \right) = \frac{E}{T} \left( \frac{1}{R_0 + R_3} t + C_2 \frac{R_2 + R_3}{R_3} - C_2 \frac{R_2 + R_3}{R_3} e^{-\frac{t}{\tau_2}} \right)$$

$$\tau_2 = (R_0 + R_2)C_2$$

Grafički prikaz struje dat je na slici 5.5.2.



Slika 5.5.2 - Grafik struje odziva

Očitavanjem  $tg\alpha$ ,  $I_0$  i  $\tau_2$  (uz ranije određen ili procenjen parametar  $R_0$ ) računa se parametar  $R_3$ :

$$R_3 = \frac{E}{T \operatorname{tg}\alpha} - R_0, \quad \operatorname{tg}\alpha = \frac{\Delta I}{\Delta t} \quad (\text{linearni deo krive})$$

Iz sistema jednačina

$$I_0 = \frac{(R_2 + R_3)}{R_3} C_2$$

$$\tau_2 = (R_0 + R_2) C_2$$

računaju se  $R_2$  i  $C_2$ .

Na taj način određeni su najvažniji parametri superkondenzatora, a da pri tome eksperiment kratko traje, a destrukcija elektrode je mala.

## 5.6. POTENCIOSTATSKA METODA

Kod ove metode pobuda je konstantni nadnapon, a kao odziv prati se promena struje u vremenu, pa se zato metoda često naziva i hronoamperometrijom.

Napon i njegov kompleksni lik biće:

$$\eta(t) = E h(t), \quad \eta(S) = \frac{E}{S},$$

pa je struja za usvojeno ekvivalentno kolo:

$$i(S) = \eta(S) \frac{1}{Z(S)} = \frac{E}{S} \frac{1}{R_0 + \frac{1}{S^2 R_1 R_2 R_3 C_1 C_2 + S(R_1 R_3 C_1 + R_2 R_3 C_2) + R_3} + \frac{1}{S^2((R_1 + R_2)C_1 C_2 R_3 + R_1 R_2 C_1 C_2) + S((C_1 + C_2)R_3 + R_1 C_1 + R_2 C_2) + 1}}$$

Uzimajući u obzir realnu činjenicu  $C_2 \gg C_1$  primenom Hevisajdovog razvoja dobija se struja u vremenskom domenu.

$$i(t) = (I_0 - I_1)e^{-\frac{t}{\tau_1}} + (I_1 - I_2)e^{-\frac{t}{\tau_2}} + I_2$$

gde su.

$$I_0 = \frac{E}{R_0 + R_{123}} \quad \text{- početna struja punjenja}$$

$$I_1 = \frac{E}{R_0 + R_{23}} \quad \text{- završna struja prve faze punjenja}$$

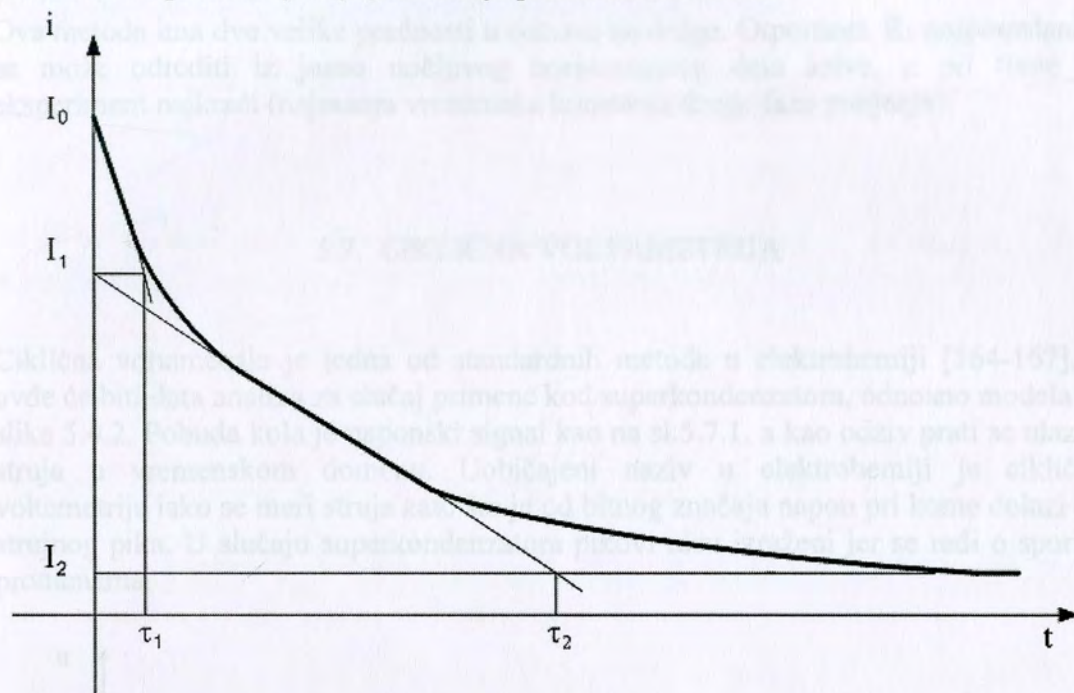
$$I_2 = \frac{E}{R_0 + R_3} \quad \text{- završna struja punjenja}$$



$$\tau_1 = (R_0 + R_1)C_1 - \text{vremenska konstanta prve faze}$$

$$\tau_2 = (R_0 + R_2)C_2 - \text{vremenska konstanta druge faze}$$

Na slici 5.6.1 prikazan je dijagram struje prema datom izrazu.



Slika 5.6.1 Dijagram struje pri potenciostatskoj ekscitaciji

Na osnovu eksperimentalno dobijenog dijagrama struje, posle očitavanja  $I_0$ ,  $I_1$ ,  $I_2$ ,  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  mogu se odrediti parametri kola.

$$R_3 = \frac{E}{I_2} - R_0$$

$$R_{23} = \frac{E}{I_1} - R_0$$

$$R_2 = \frac{R_{23}R_3}{R_3 - R_{23}}$$

$$R_{123} = \frac{E}{I_0} - R_0$$

$$R_1 = \frac{R_{123}R_3}{R_1 - R_{123}}$$

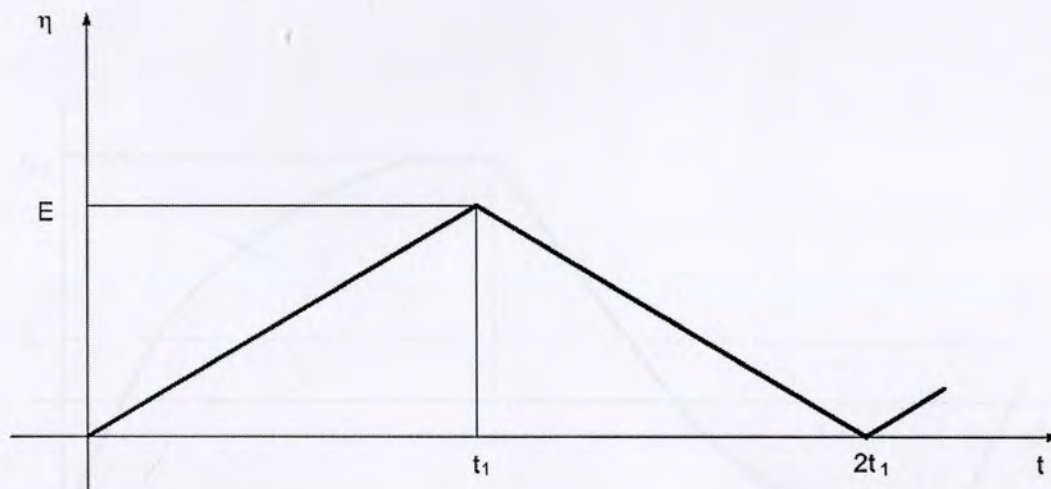
$$C_1 = \frac{\tau_1}{R_0 + R_1}$$

$$C_2 = \frac{\tau_2}{R_0 + R_2}$$

Ova metoda ima dve velike prednosti u odnosu na druge. Otpornost  $R_3$  najpouzdanije se može odrediti iz jasno uočljivog horizontalnog dela krive, a pri tome je eksperiment najkraći (najmanja vremenska konstanta druge faze punjenja).

## 5.7 CIKLIČNA VOLTAMETRIJA

Ciklična voltametrija je jedna od standardnih metoda u elektrohemiji [164-167], a ovde će biti data analiza za slučaj primene kod superkondenzatora, odnosno modela sa slike 5.4.2. Pobuda kola je naponski signal kao na sl. 5.7.1, a kao odziv prati se ulazna struja u vremenskom domenu. Uobičajeni naziv u elektrohemiji je ciklična voltametrija iako se meri struja zato što je od bitnog značaja napon pri kome dolazi do strujnog pika. U slučaju superkondenzatora pikovi nisu izraženi jer se radi o sporim promenama.



Slika 5.7.1 - Signal pobude kod ciklične voltametrije

Napon ekscitacije može se predstaviti analitički kao:

$$\eta(t) = \frac{E_m}{t_1} t \quad \text{za rastući deo (faza punjenja)}$$

$$\eta(t) = 2E_m - \frac{E_m}{t_1} t \quad \text{za opadajući deo (faza pražnjenja)}$$

Uz realnu pretpostavku  $R_0 \ll R_3$  i dodatni uslov  $t_1 > 4\tau_2$  ( $\tau_2 = R_2 C_2$  – vremenska konstanta) postupkom koji je sličan onom za naponsku nagibnu funkciju dolazi se do pojednostavljenih izraza za struju u vremenskom domenu u kvazistacionarnom režimu.

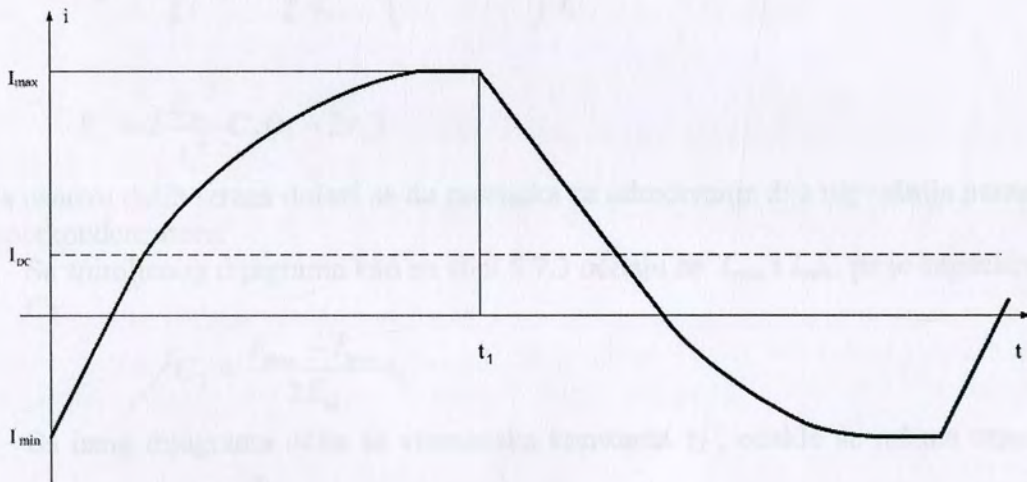
$$i(t) = \frac{E_m}{t_1} C_2 \left( 1 - 2e^{-\frac{t}{\tau_2}} \right) + \frac{E_m}{2R_3} \quad \text{faza punjenja}$$

$$i(t) = \frac{E_m}{t_1} C_2 \left( 2e^{-\frac{t}{\tau_2}} - 1 \right) + \frac{E_m}{2R_3} \quad \text{faza pražnjenja.}$$

Pri tome se vreme meri od početka svake faze. Očigledno se radi o složenom obliku struje u vremenu sa eksponencijalnom promenom naizmenične komponente i DC komponentom čiji je nivo  $I_{DC} = \frac{E_m}{2R_3}$ , pa je:

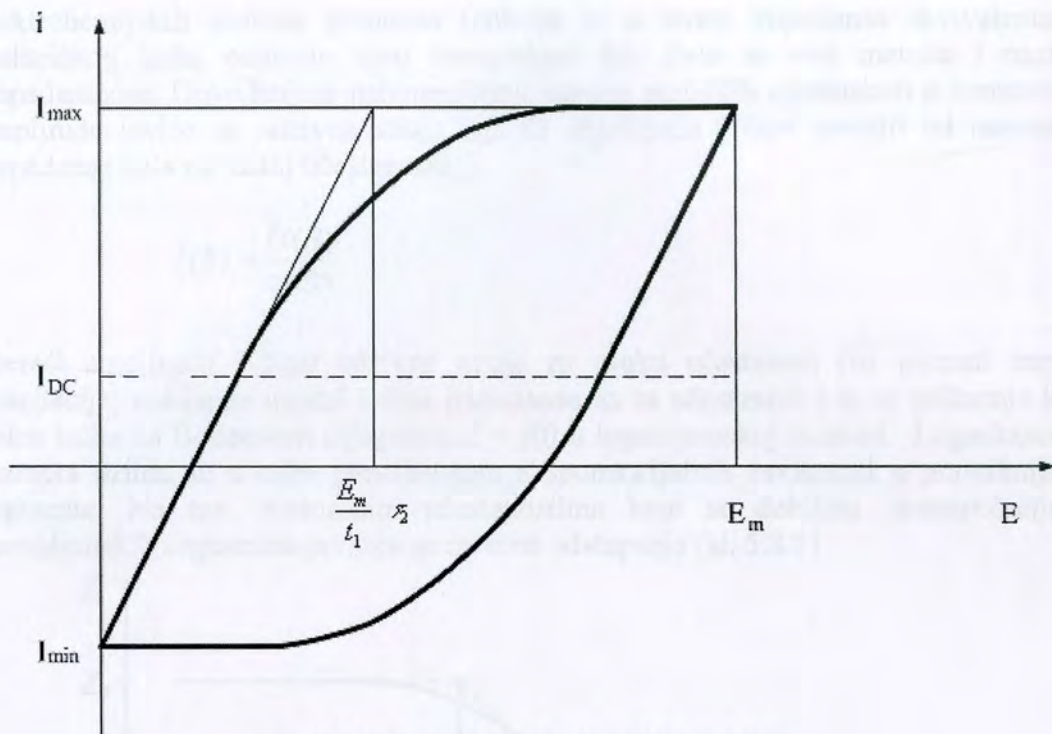
$$I_{\max} = \frac{E_m}{2R_3} + \frac{E_m}{t_1} C_2, \quad I_{\min} = \frac{E_m}{2R_3} - \frac{E_m}{t_1} C_2$$

$$\frac{I_{\max} - I_{\min}}{2} = \frac{E_m}{t_1} C_2$$



Slika 5.7 2 - Odzivna struja sistema

Najčešće se kod ove metode struja prikazuje u funkciji pobudnog napona, pa se dobija grafik kao na slici 5 7.3



Slika 5.7 3 – Ciklični voltamogram

Površina prikazane petlje (po prirodi je to električna snaga) biće:

$$S_p = 2 \int_0^{E_m} i d\eta = 2 \int_0^{t_1} \frac{E_m}{t_1} C_2 \left( 1 - 2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} \right) \frac{E_m}{t_1} dt$$

$$S_p = 2 \frac{E_m^2}{t_1^2} C_2 (t_1 - 2\tau_2)$$

Na osnovu datih izraza dolazi se do postupka za određivanje dva najvažnija parametra superkondenzatora.

- 1 Sa snimljenog dijagrama kao na slici 5 7.3 očitaju se  $I_{max}$  i  $I_{min}$ , pa je kapacitivnost  $C_2$ :

$$C_2 = \frac{I_{max} - I_{min}}{2E_m} t_1$$

2. Sa istog dijagrama očita se vremenska konstanta  $\tau_2$ , odakle se računa otpornost

$$R_2 = \frac{\tau_2}{C_2}$$

Treba napomenuti, da se  $C_2$  može odrediti i iz izraza za površinu petlje koji je nešto složeniji, ali približno važi i ako se eksperiment ne vodi do dostizanja  $I_{max}$ , odnosno kraće traje.

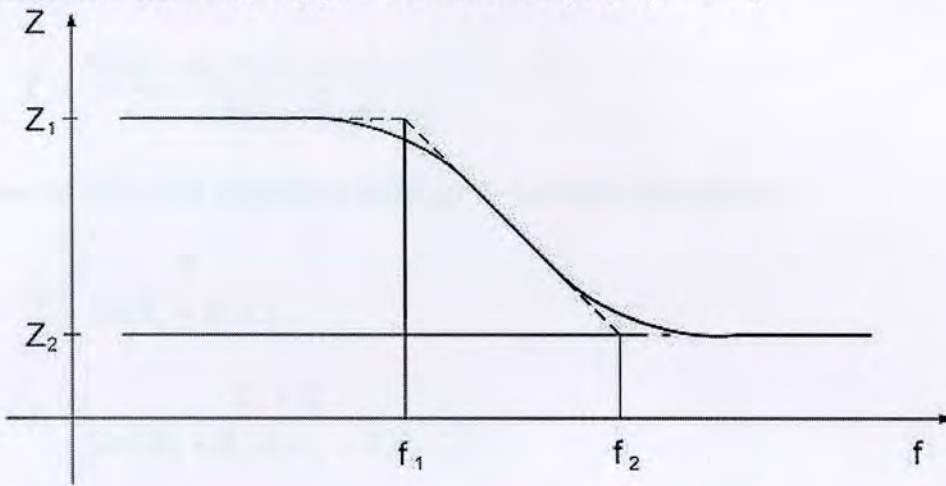
## 5.8. IMPEDANTNA METODA

Svaki sistem može se posmatrati u frekventnom domenu tako što se po apscisi prikazuje učestanost u logaritamskoj razmeri, a po ordinati modul i/ili faza prenosne funkcije, takođe u logaritamskoj razmeri (Bodeov dijagram) [159,161-201]. Kod

elektrohemijskih sistema prenosna funkcija je u stvari impedansa ekvivalentnog električnog kola, odnosno njen kompleksni lik. Zato se ova metoda i naziva impedantnom. Dovođenjem naizmeničnog napona različitih učestanosti a konstantne amplitude javiće se odzivna struja čija će amplituda i faza zavisiti od napona i impedanse kola na datoj učestanosti.

$$I(S) = \frac{U(S)}{Z(S)}$$

Mereći amplitudu i fazu odzivne struje za svaku učestanost (uz poznati napon eksitacije) dobija se modul i faza impedanse za tu učestanost i to se prikazuje kao jedna tačka na Bodeovom dijagramu  $Z = f(f)$  u logarotamskoj razmeri. Logaritamska razmera uzima se u cilju preslikavanja eksponencijalnih zavisnosti u pravolinijske segmente. Na tzv prelomnim učestanostima koje se dobijaju ekstrapolacijom pravolinijskih segmenata javljaju se izvesna odstupanja (sl. 5.8.1).



Slika 5.8.1 – Bodeov dijagram impedanse

Očitavanjem visina platoa i prelomnih učestanosti mogu se odrediti svi parametri kola za koje je snimljen Bodeov dijagram.

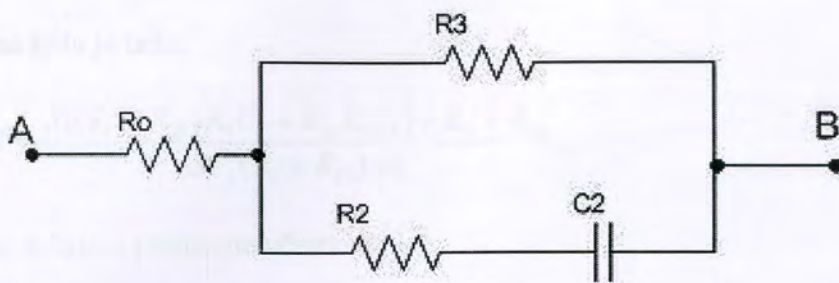
Za usvojeno ekvivalentno kolo (slika 5.1.2) u opštem slučaju dobija se složen i nepregledan izraz za impedansu, pa se ovde pribeglo postupnom rešavanju po opsezima učestanosti znajući prirodu procesa, odnosno redove veličine parametara kola.

Na jako niskim učestanostima (reda  $\mu\text{Hz}$ ) svi kondenzatori su neprovodni pa se impedansa kola svodi na rednu vezu  $R_0$  i  $R_3$ :

$$Z_1 = R_0 + R_3,$$

što predstavlja prvi (najviši) plato na slici 5.8.5

Na učestanostima reda  $\text{mHz}$  kondenzator  $C_2$  provodi, dok  $C_1$  i  $C_0$  i dalje predstavljaju praktično beskonačnu otpornost, pa je ekvivalentno kolo dato na slici 5.8.2



Slika 5.8.2 - Ekvivaletno kolo za drugi opseg učestanosti

Impedansa kola biće:

$$Z = \frac{S((R_2 + R_3)R_0C_2 + R_2R_3C_2) + R_0 + R_3}{S(R_2 + R_3)C_2 + 1}$$

Iz uslova za nulu i pol impedanse dobijaju se prelomne učestanosti.

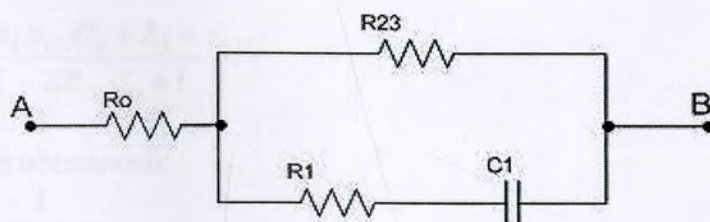
$$f_1 = \frac{1}{2\pi(R_2 + R_3)C_2}$$

$$f_2 = \frac{R_0 + R_3}{2\pi((R_2 + R_3)R_0C_2 + R_2R_3C_2)}$$

Na nešto višim učestanostima (red desetina *mHz*)  $C_2$  postaje kratak spoj, a  $C_0$  i  $C_1$  su i dalje u prekidu, pa je nivo novog platoa:

$$Z_2 = R_0 + R_{23} \quad \left( R_{23} = \frac{R_2R_3}{R_2 + R_3} \right)$$

Na učestanostima reda stotina *mHz*  $C_1$  počinje da provodi,  $C_0$  je i dalje u prekidu, a  $C_2$  je kratak spoj, pa ekvivalentno kolo izgleda kao na slici 5.8.3



Slika 5.8.3 - Ekvivalentno kolo za četvrti opseg učestanosti.

Impedansa kola je tada.

$$Z = \frac{S((R_1 + R_{23})R_0C_1 + R_{23}R_1C_1) + R_0 + R_{23}}{SC_1(R_1 + R_{23}) + 1}$$

Odakle se dobijaju prelomne učestanosti.

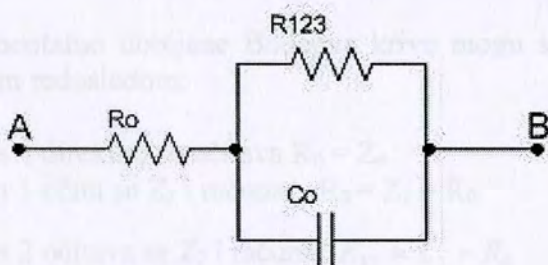
$$f_3 = \frac{1}{2\pi(R_1 + R_{23})C_1}$$

$$f_4 = \frac{R_0 + R_{23}}{2\pi((R_1 + R_{23})R_0C_1 + R_1R_{23}C_1)}$$

Sledeći plato dobija se na učestanosti višim od 1 Hz kada kondenzator  $C_1$  postaje kratak spoj kao i  $C_2$ , a  $C_0$  još ne provodi, pa je:

$$Z_3 = R_0 + R_{123} \quad (R_{123} \text{ je paralelna veza } R_1, R_2 \text{ i } R_3)$$

Na relativno visokim učestanostima (reda kHz)  $C_0$  počinje da provodi, dok su  $C_1$  i  $C_2$  u kratkom spoju, pa ekvivalentno kolo izgleda kao na slici 5.8.4.



Slika 5.8.4 - Ekvivalentno kolo za šesti opseg učestanosti.

Impedansa datog kola je:

$$Z = \frac{SR_0R_{123}C_0 + R_0 + R_{123}}{SR_{123}C_0 + 1}$$

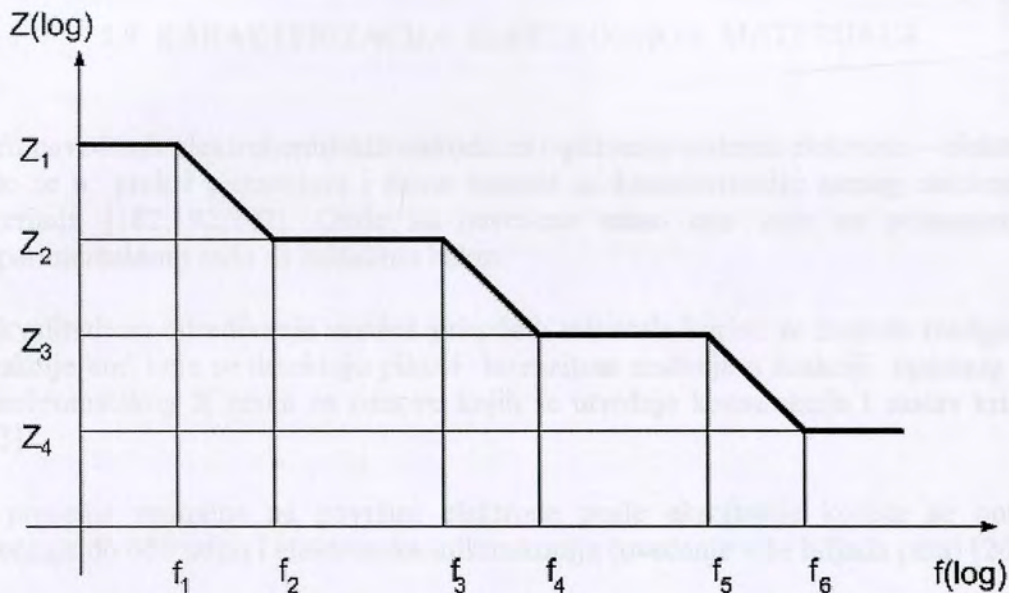
pa su prelomne učestanosti.

$$f_5 = \frac{1}{2\pi R_{123}C_0}$$

$$f_6 = \frac{R_0 + R_{123}}{2\pi R_0 R_{123} C_0}$$

I na kraju, najniži plato dobija se na višim učestanostima (reda desetina kHz) kada je i  $C_0$  u kratkom spoju, pa je:

$$Z_4 = R_0$$



Slika 5 8.5 - Bodeov dijagram za usvojeno ekvivalentno kolo.

Dakle, sa eksperimentalno dobijene Bodeove krive mogu se odrediti svi parametri sistema i to sledećim redosledom.

- 1 Iz platoa 4 direktno se očitava  $R_0 = Z_4$
2. Iz platoa 1 očitava se  $Z_1$  i računa.  $R_3 = Z_1 - R_0$
- 3 Iz platoa 2 očitava se  $Z_2$  i računa.  $R_{23} = Z_2 - R_0$   $R_2 = \frac{R_{23} R_3}{R_3 - R_{23}}$
4. Iz platoa 3 očitava se  $Z_3$  i računa:  $R_{123} = Z_3 - R_0$   $R_1 = \frac{R_{123} R_{23}}{R_{23} - R_{123}}$
- 5 Očitava se prelom na učestanost  $f_1$  i izračuna kapacitivnost  $C_2$ :
 
$$C_2 = \frac{1}{2\pi f_1 (R_2 + R_3)}$$
6. Očitava se  $f_3$  i računa  $C_1$ 

$$C_1 = \frac{1}{2\pi f_3 (R_1 + R_{23})}$$
- 7 Očitava se  $f_5$  i računa  $C_0$ 

$$C_0 = \frac{1}{2\pi f_5 R_{123}}$$



Potrebno je naglasiti da ova metoda jako dobro i slikovito opisuje sistem, ali je veliki nedostatak rad sa jako niskim učestanostima (red  $\mu\text{Hz}$ ), što iziskuje specijalnu opremu i dugo trajanje eksperimenta. Prvi problem rešava se primenom računara, a drugi (eventualno) polaskom od prelomne učestanosti  $f_2$  (znatno više), s tim što je tada nužno drugom metodom (na primer potenciostatskom) odrediti  $R_3$ .

## 5.9 KARAKTERIZACIJA ELEKTRODNOG MATERIJALA

Osim navedenih elektrohemijskih metoda za ispitivanje sistema elektroda – elektrolit, često se u praksi primenjuju i razne metode za karakterizaciju samog elektrodnog materijala [182,192,202] Ovde su navedene samo one koje su primenjene u eksperimentalnom radu sa sulfidima bakra.

Za kvalitativno određivanje sastava prirodnih minerala koristi se metoda rendgenske difrakcije kod koje se detektuju pikovi intenziteta zračenja u funkciji upadnog ugla monohromatskog X zraka na osnovu kojih se utvrđuje konstrukcija i sastav kristala [203]

Za praćenje promena na površini elektrode posle ekscitacije koriste se optička (uvećanje do 600 puta) i elektronska mikroskopija (uvećanje više hiljada puta) [204]

Otpornost tela elektrode (reda oma) može se sa dovoljno tačnosti meriti običnim om-metrom.

## 6. INSTRUMENTALNA TEHNIKA HARDVER

Za generisanje signala i praćenje odziva elektrohemijskog sistema razvijen je merno-upravljački sistem na bazi PC Pentijum 1 računara. Hardverski deo pored računara obuhvata komercijalni AD-DA konvertor i spoljašnji interfejs za obradu analognih signala i oni će biti posebno opisani [224, 225-240]

### 6.1 AD-DA KONVERZIJA

Upotrebljen je komercijalno dostupan AD-DA konvertor Burr-Brown PCI-20428 W [241] Njegove najvažnije karakteristike za ovu primenu su.

Broj ulaznih analognih kanala (AI)	8/16 (jednopolno)
Broj izlaznih analognih kanala (AO)	2
Opseg I/O napona	$\pm 5$ ili $\pm 10$ V
Broj bitova AD konverzije	12
Broj bitova DA konverzije	12
Nelinearnost pojačanja	0,024 %
Pojačanje (programabilno)	1,10 ili 100

Pored navedenih analognih kanala ploča ima i digitalne ulaze i izlaze, generator četvrtki i šesnaestbitni brojač. Raspored I/O pinova na 50-pinskom konektoru dat je u tabeli 6.1 1

Tabela 6.1 1 Raspored I/O pinova upotrebljenog AD-DA konvertora

Pin	Signal	Pin	Signal	Pin	Signal	Pin	Signal
1	AI0	14	AI12	27	DI0	40	DO5
2	AI8	15	AGND	28	DI1	41	DO6
3	AGND	16	AI13	29	DI2	42	DO7
4	AI9	17	AI5	30	DI3	43	CLK
5	AI1	18	AGND	31	DI4	44	GATE
6	AGND	19	AI6	32	DI5	45	OUT
7	AI2	20	AI14	33	DI6	46	AIRG
8	AI10	21	AO0 *	34	DI7	47	EXTIN
9	AGND	22	AI15	35	DO0	48	+5V
10	AI11	23	AI7	36	DO1	49	DGND
11	AI3	24	AGND	37	DO2	50	DGND
12	AGND	25	AO1 *	38	DO3		
13	AI4	26	+5V	39	DO4		

Džamperima je podešen opseg  $\pm 10$  V i za ulazne i za izlazne napone. Drugi džamperi ostavljeni su u fabričkom položaju. Uz pomoć 5½ cifarnog voltmetra PRIMA B7-21A ploča je baždarena za izabrani opseg, a zatim je korišćenjem pratećeg softvera ceo sistem testiran i podešen. Uočen je veliki nedostatak ploče da po uključenju (bez inicijalizacije) na DA izlazima postavlja -10 V, što može uništiti priključenu

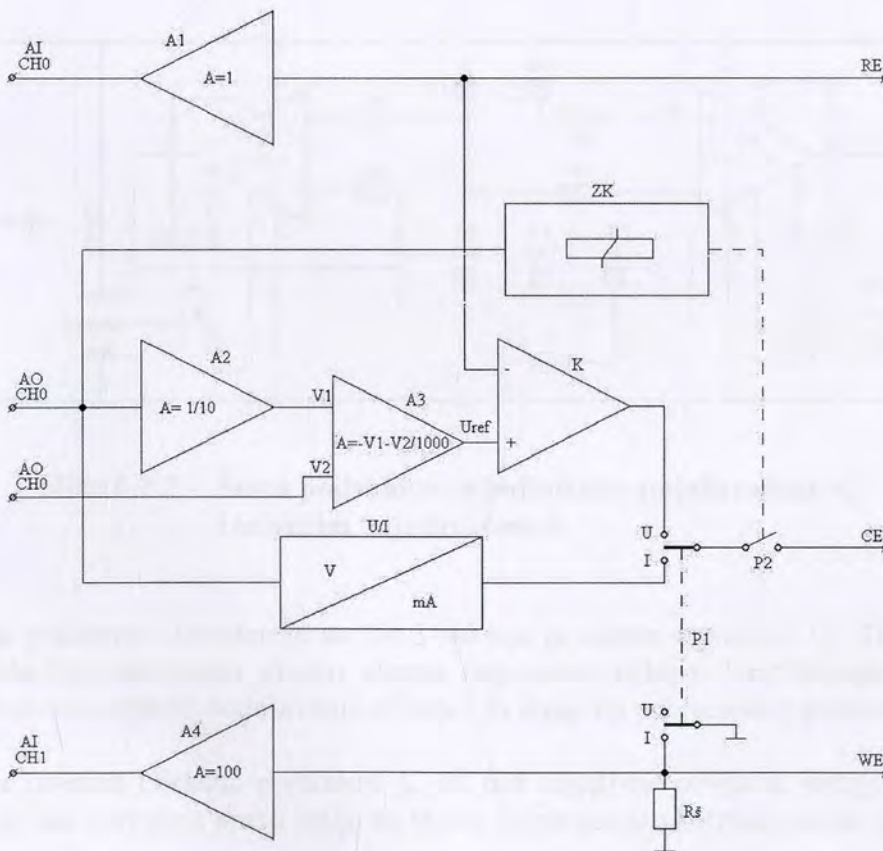
elektroniku ili samu ploču. Zato je u sklopu spoljašnjeg interfejsa ugrađeno zaštitno kolo koje isključuje izlaz kod pojave 10 V na DA kanalu.

## 6.2. MERNI INTERFEJS

Za potrebe naponskih i strujnih ispitivanja elektrohemijskih sistema bilo je neophodno dizajnirati sklop sa sledećim karakteristikama.

- ◆ dva upravljačka naponska ulaza  $\pm 10$  V
- ◆ jedan merni strujni ulaz  $\pm 20$  mA
- ◆ jedan naponski izlaz  $\pm 10$  V za ulaznu struju  $\pm 20$  mA
- ◆ jedan naponski izlaz za praćenje referentnog potencijala
- ◆ otpornost ulaza za referentnu elektrodu veća od  $10^{12} \Omega$
- ◆ jedan troelektrodni izlaz za elektrohemijsku ćeliju sa ručnim izborom.
  - naponski u opsegu  $\pm 1$  V sa mogućnošću superponiranja malog signala u opsegu  $\pm 10$  mV
  - strujni u opsegu  $\pm 10$  mA

Navedeni zahtevi ostvareni su sklopom čija je blok šema data na sl. 6.2.1



Slika 6.2.1 Blok šema interfejsa

Zadati oblik naponskog signala dovodi se sa analognog izlaza kanal 0 (AO - CH0) na oslabljivač  $A_2$  i posle deljenja sa 10 sabira sa drugim upravljačkim naponom (AO

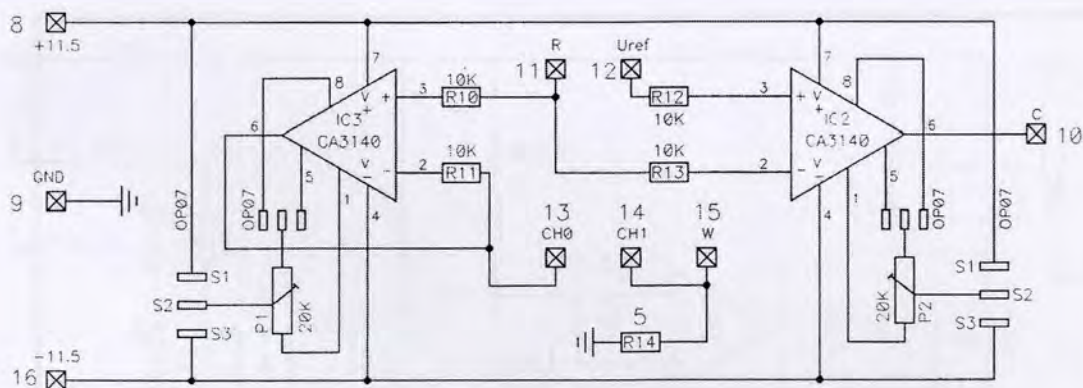
CH1) oslabljenim 1000 puta, tako da se na izlazu sabirača  $A_3$  formira  $U_{ref} = -V_1 V_2/1000 = -V_{CH0} \cdot 10 \cdot V_{CH1}/1000$  čime se postiže mogućnost izlaza  $\pm 1$  V sa superponiranim  $\pm 10$  mV (za upravljačke napone  $\pm 10$ V). Izlazni pojačavač – komparator K postavlja taj isti napon na svom izlazu u odnosu na referentnu elektrodu (RE). Radna elektroda (WE) je praktično uzemljena (preko mernog otpornika Rš), pa se zato kontraelektroda (CE) negativno polariše kada se želi pozitivna polarizacija radne u odnosu na kontra elektrodu.

Zaštitno kolo (ZK) prati napon na AO-CH0 i drži isključen kontakt relea ( $P_2$ ) do inicijalizacije AD-DA ploče i uspostavljanja radnog režima.

Za slučaj strujnog režima predviđen je konvertor (U/I) čiji odnos 1mA/1V obezbeđuje izlaznu struju  $\pm 10$  mA za upravljački napon  $\pm 10$ V. Izbor režima vrši se ručno preklopnikom P1

Podsklopovi opisane blok šeme standardno su izvedeni, uz posebnu pažnju posvećenu ulaznoj otpornosti priključka RE.

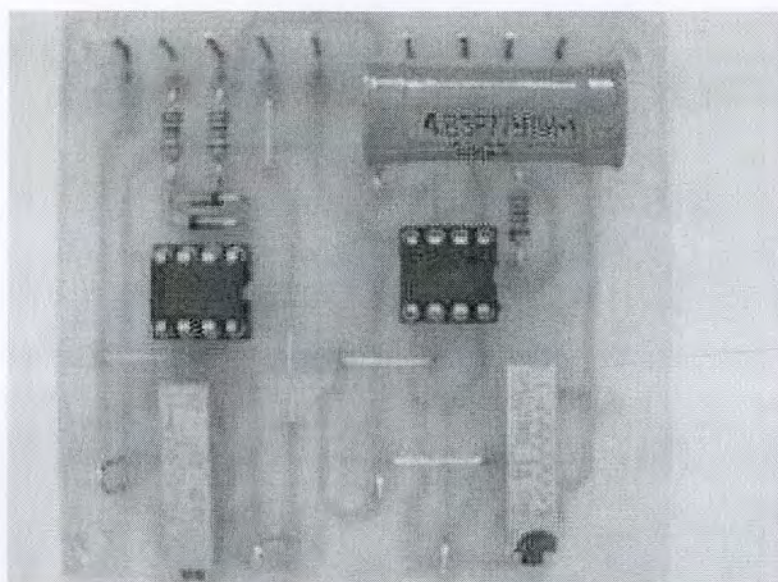
Za postizanje velike ulazne otpornosti pojačavači A1 i K posebno su izvedeni na jednoj odvojenoj pločici, a upotrebljeni su operacioni pojačavači sa velikom ulaznom otpornošću. Šema tog sklopa data je na sl. 6.2.2., a fizički izgled na sl. 6.2.3



**Slika 6.2.2 Šema podsklopa sa jediničnim pojačavačem A1 i izlaznim pojačavačem K**

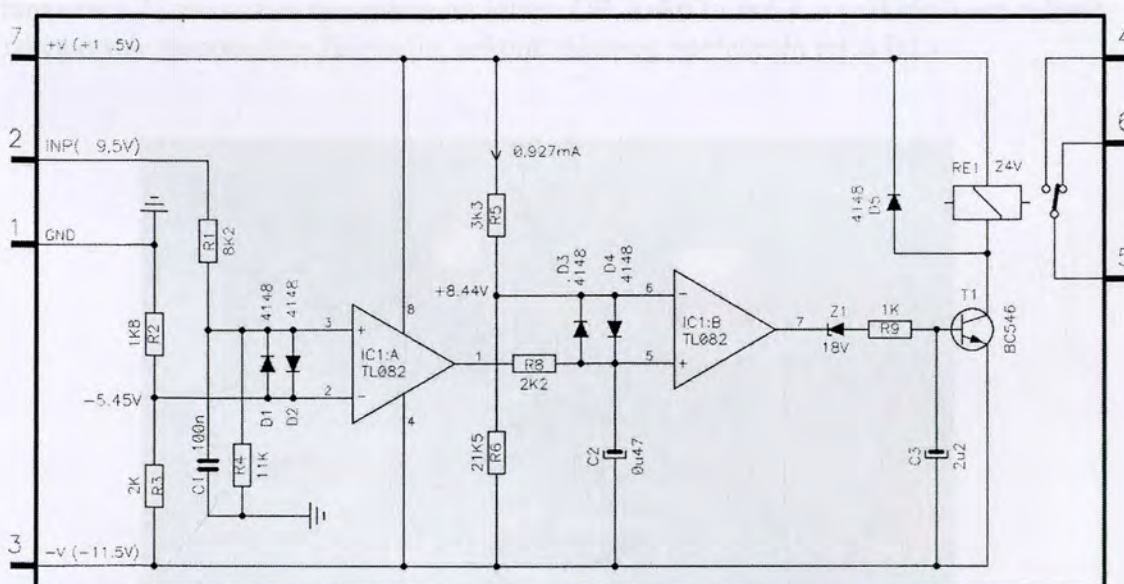
Jedinični pojačavač izveden je sa CA 3140 čija je ulazna otpornost 1,5 TΩ tipično, što obezbeđuje zahtevanu visoku ulaznu impedansu sklopa. Kratkospojnicima (S) predviđene su varijante podešavanja offseta i za drugi tip operacionog pojačavača.

Slično je izveden i izlazni pojačavač K, ali bez negativne povratne sprege na ploči, tako da se ona ostvaruje preko ćelije na izlazu i time postiže potenciostatski režim.



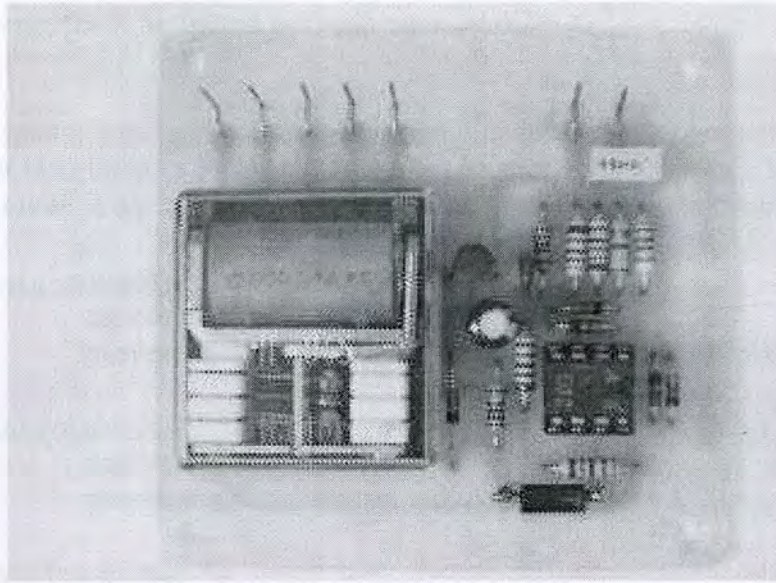
Slika 6.2.3 Fotografija modula sa pojačavačima A1 i K

Na sl. 6.2.4. data je šema, a na sl. 6.2.5 fizički izgled zaštitnog kola (ZK)



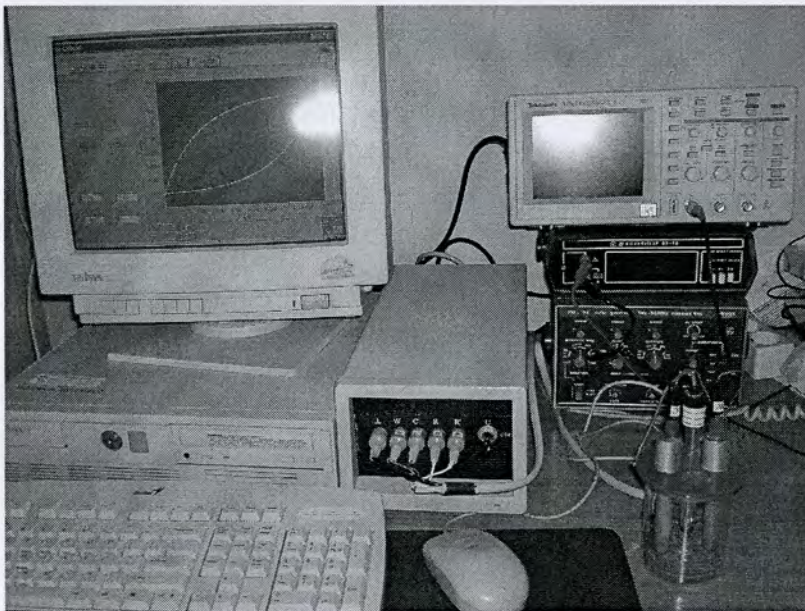
Slika 6.2.4 – Šema zaštitnog kola

OP TL082 u spoju komparatora prati napon na ulazu INP i u slučaju da je on negativniji od 9,5 V na izlazu će biti negativan napon, što će sledeći komparator preneti na svoj izlaz, te će tranzistor T1 biti zakočen i rele RE 1 neće biti aktiviran. Time će izlaz prema ćeliji biti isključen sve dok napon na INP ulazu ne dobije zadatu višu vrednost, odnosno dok se AD-DA ploča ne inicijalizuje. Tada prvi komparator na svom izlazu postavlja visok pozitivan nivo napona, puni kondenzator C<sub>2</sub> koji sa otpornikom R<sub>8</sub> ostvaruje kašnjenje kako bi se izbeglo oscilovanje.



*Slika 6.2.5* **Fotografija zaštitnog modula**

Kada napon na  $C_2$  postigne 8,44 V izlaz drugog komparatora postaje jako pozitivan i  $T_1$  će provesti, odnosno uključiti rele. Dioda  $Z_1$  obezbeđuje potpunu zakočenost tranzistora  $T_1$  pri nižim naponima na izlazu OP, kako bi radio u prekidačkom režimu (izbegavanje nepotrebne disipacije, nekontrolisanog povlačenja relea itd.).



*Slika 6.2.6* – **Sistem za elektrohemijaska ispitivanja**

S obzirom da se radi o merenju malih napona i struja, kod izrade ovakvog sklopa i postavljanja celog sistema mora se voditi računa o oklapanju, dobrom uzemljenju, filtraciji i međusobnom položaju podsklopova. Zato je sistem dobro uzemljen, moduli

interfejsa spakovani su u metalnu kutiju, a veza između uređaja i ćelije ostvarena je specijalnim mernim oklopljenim provodnicima (sl.6.2.6.).

Pojedinačni moduli i sklop u celini ispitivani su i podešavani uz pomoć laboratorijskih 5½ cifarskih instrumenata PRIMA B7-21A (voltmetar + ampermetar), PRIMA B7-38 (voltmetar). Ovde je dat kraći pregled najvažnijih provera i podešavanja.

#### Jedinični pojačavač

- podešen offset
- provereno  $A=1$  sa  $1k\Omega$  na izlazu za više vrednosti ulaznog napona

#### Izlazni pojačavač K

- podešen offset
- proveren potenciostatski rad u opsegu 0 do  $\pm 1$  V

#### Aktivni oslabljivač $A_2$

- podešen offset
- podešeno slabljenje 1/10
- proverena linearnost

#### Strujni izvor

- podešeno  $I = 0$  za  $U_{ul} = 0$
- podešeno 1mA/ 1V
- proverena maksimalna otpornost na izlazu za deklarirani opseg struje ( $R_{max} = 900 \Omega$  za  $\pm 10$ mA)

#### Pojačavač $A_4$

- podešen offset
- podešen odnos 500 mV 1 mA
- proverena linearnost

#### Sabirač $A_3$

- podešen offset
- podešeno slabljenje  $V_2/ 1000$
- proverena linearnost
- provereno superponiranje malog signala

#### Zaštitno kolo

- podešen napon uključenja
- provereno delovanje zaštite

Pored navedenih vršene su i druge provere (temperaturna stabilnost, imunost na smetnje itd). Interfejs i ceo sistem se stabilno ponašaju, a greška merenja uglavnom je ispod 0,2 % zavisno od uslova.

## 7. INSTRUMENTALNA TEHNIKA – SOFTVER

Platforma za pisanje aplikacija za predviđene merne metode bio je paket LabVIEW 6.1 (National Instruments) [241-249], koji važi za visoki standard u svetu merne tehnike i virtuelnih instrumenata. Za vezu sa AD-DA konvertorom, odnosno spoljašnjim svetom korišćena je Master Link kolekcija drajvera koja se dobija uz konvertor PC1 2048W [241]. Instalacijom ta dva paketa i AD-DA ploče dobija se moćan razvojni sistem za merenje, upravljanje i obradu signala (virtuelni instrumenti). Paketi su predviđeni za profesionalnu upotrebu, tako da je neophodno dosta vremena utrošiti na obuku za njihovo korišćenje.

LabVIEW je baziran na principu virtuelnih instrumenata i, naravno, sa grafičkim korisničkim interfejsom. To znači da programer aplikacije bira ponuđene "instrumente" za ulaz, obradu i izlaz signala, a takođe i za grafičke prikaze za snimanje rezultata. Paket sadrži ulazne jedinice sa izborom pojačanja, digitalne filtre, limitere, "prozore" učestanosti, generatore standardnih oblika napona, analizator spektra, FFT (brza Furijeova transformacija), aritmetičke operacije, integrator, diferencijator, komparatore, vremenska kašnjenja i mnoge druge blokove (virtuelne instrumente).

Grafički korisnički interfejs ima dva prozora

- Kontrolna tabla za kontrolu i praćenje procesa (korisnik aplikacije koristi taj prozor)
- Šema aplikacije prikazuje upotrebljene virtuelne instrumente, veze između njih, tok signala i detekciju grešaka.

U daljem tekstu biće opisane aplikacije za postavljene elektrohemijske metode.

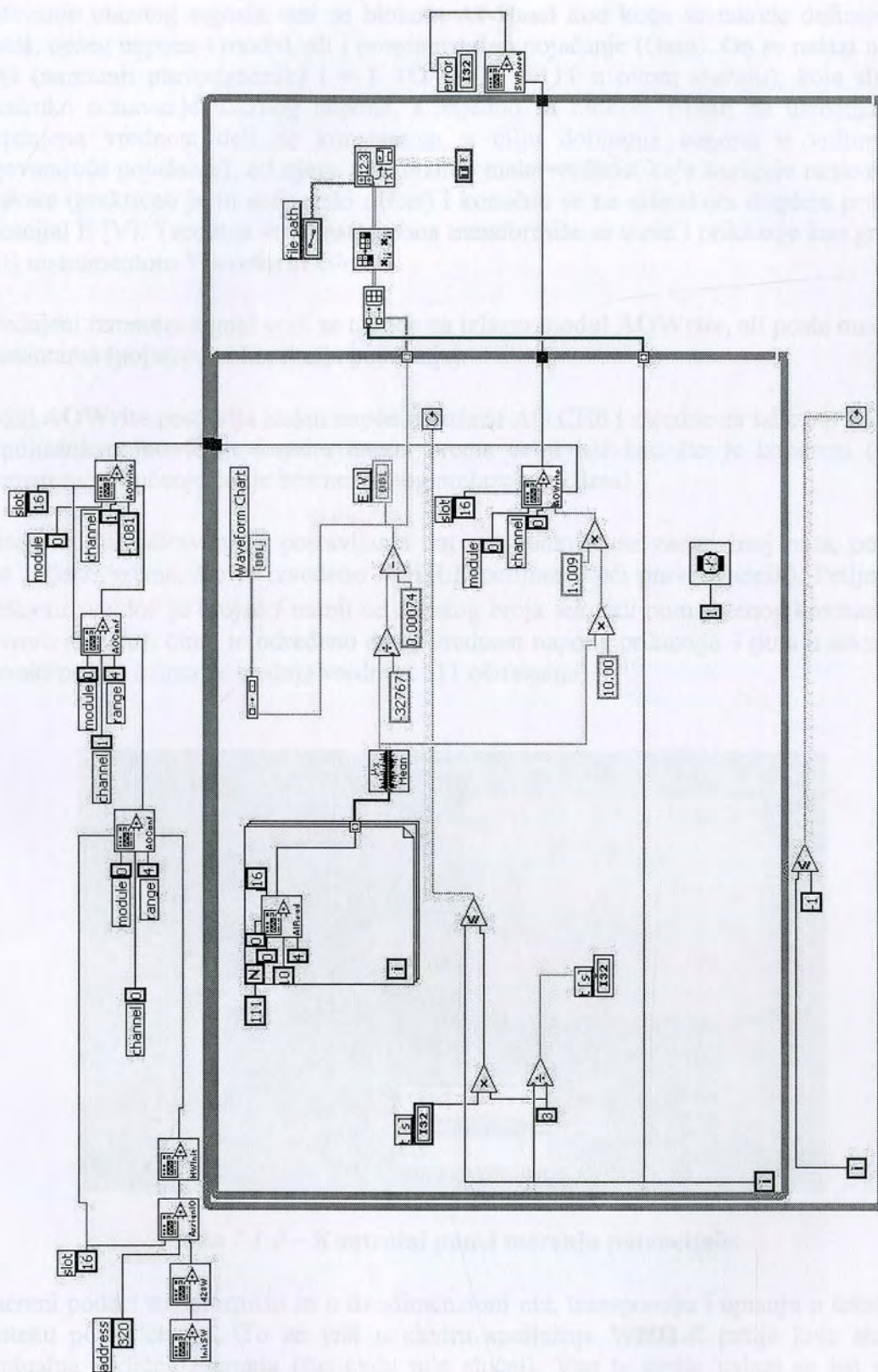
### 7.1 MERENJE POTENCIJALA

Za merenje potencijala radne elektrode, odnosno napona u odnosu na referentnu elektrodu urađena je aplikacija sa jednim ulaznim kanalom (AI CH0). Predviđeno je da ćelija, odnosno kontraelektroda, bude isključena sa napajanja za vreme merenja potencijala, pa je zato na izlazu za kontraelektrodu (AO CH0) postavljen napon jednak izmerenom ulaznom kako bi se izbegao prelazni režim kod uključanja ćelije.

Na šemi aplikacije (sl. 7.1.1) u delu inicijalizacije upotrebljeni su sledeći blokovi

- Init SW** softverska inicijalizacija
- 428W** inicijalizacija ploče
- AssignIO** naznačenje ulaza i izlaza
- HW Init** hardverska inicijalizacija
- Slot** – izbor slot-a adrese ploče
- Address** izbor adrese u okviru slot-a
- AO Conf** konfiguracija izlaza
- Channel** broj kanala
- Module** broj modula
- Range** – opseg napona (= 4 za  $\pm 10$  V)





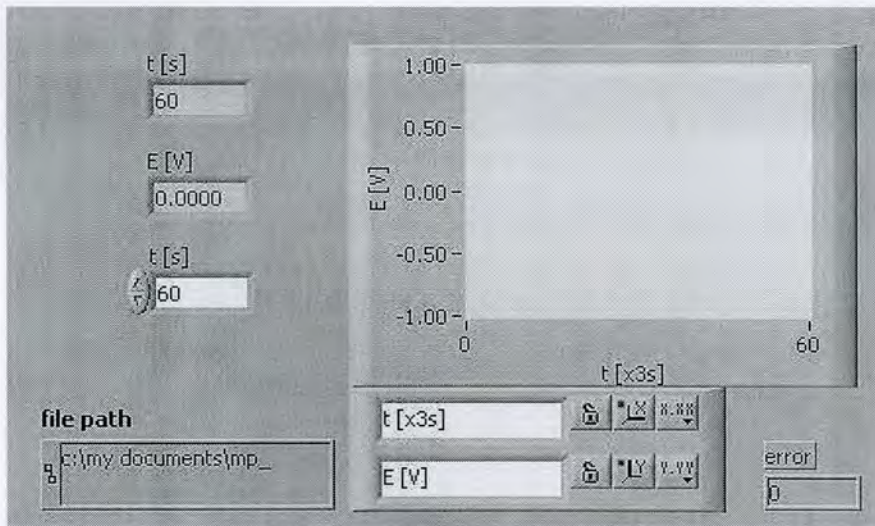
Slika 7 1 1 - Dijagram aplikacije za merenje potencijala

Očitavanje ulaznog signala vrši se blokom **AI Read** kod koga se takođe definišu broj kanala, opseg napona i modul, ali i programabilno pojačanje (Gain). On se nalazi u **FOR** petlji (najmanji pravougaonik)  $i = 1$  TO  $N$  ( $N = 111$  u ovom slučaju), koja služi za višestruko očitavanje ulaznog napona, a zajedno sa blokom **Mean** za usrednjavanje. Usrednjena vrednost deli se konstantom u cilju dobijanja napona u voltima (za odgovarajuće pojačanje), od njega se oduzima mala vrednost koja koriguje nesavršenost hardvera (praktično je to softverski offset) i konačno se na cifarskom displeju prikazuje potencijal  $E$  [V]. Trenutna vrednost napona transformiše se u niz i prikazuje kao grafik  $E = f(t)$  instrumentom **Waveform Chart**.

Usrednjeni izmereni signal vodi se takođe na izlazni modul **AOWrite**, ali posle množenja konstantama (pojačanje i korekcija pojačanja).

Modul **AOWrite** postavlja zadati napon na izlazu AO CH0 i zajedno sa izlazom AO CH1 u spoljašnjem interfejsu formira napon prema ćeliji isti kao što je izmereni (uređaj spreman za uključenje ćelije bez neželjnog prelaznog režima).

Opisani ciklus očitavanja i postavljanja napona ponavlja se zadati broj puta, odnosno traje željeno vreme, što je izvedeno **WHILE** petljom (veći pravougaonik). Petlja će se izvršavati sve dok je brojač  $i$  manji od zadatog broja sekundi pomnoženog konstantom 3 (u ovom slučaju), čime je određeno da se vrednost napona prikazuje 3 puta u sekundi (a za svaki prikaz uzima se srednja vrednost 111 očitavanja).



Slika 7 1 2 Kontrolni panel merenja potencijala

Izmereni podaci transformišu se u dvodimenzioni niz, transponuju i upisuju u tekstualnu datoteku po kolonama. To se vrši u okviru spoljašnje **WHILE** petlje koja služi za eventualna ciklična merenja (što ovde nije slučaj). Van te petlje nalazi se još modul **SWReset** za softversko resetovanje na kraju merenja i indikator greške (**error**). Na slici 7 1.2. prikazan je kontrolni panel sa kontrolama (trajanje merenja  $t$  [s] i **file path**),

indikatorima (trenutno vreme  $t$  [s] , izmereni napon  $E$  [V] i indikator greške **error**) i grafikom  $E = f(t)$ .

## 7.2. GALVANOSTATSKA METODA

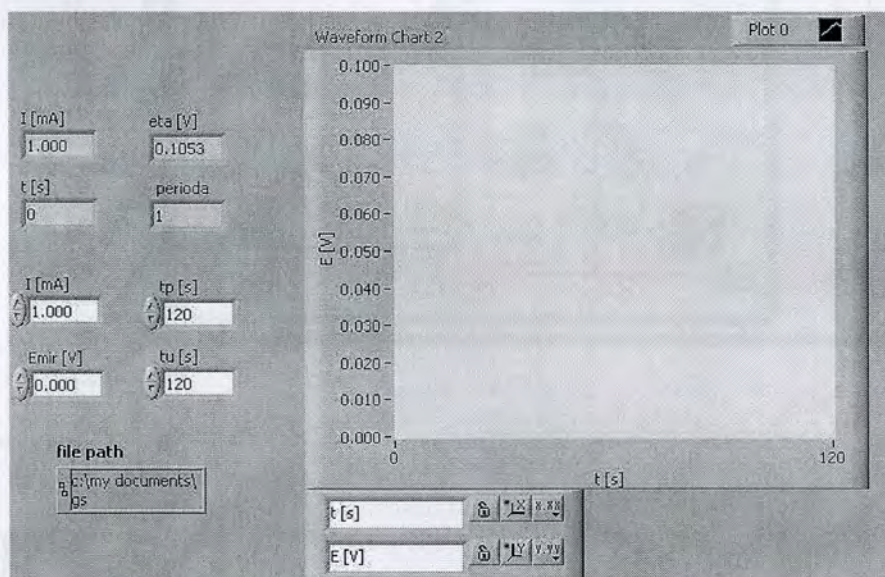
Sekvence inicijalizacije i upisa u datoteku su kod svih metoda slične kao u odeljku 7.1 pa dalje neće biti razmatrane.

Očitavanje napona vrši se na kanalu AI CH0 i posle usrednjavanja, korigovanja i umanjenja za uneti mirujući napon ( $E_{\text{mir}}$  [V]) dobija se nadnapon kao odziv na galvanostatsku ekscitaciju. On se prikazuje na indikatoru **eta** [V] i na dijagramu u funkciji vremena.

Intenzitet struje zadaje se naponom na izlazu bloka **AOWrite** u odnosu  $1 \text{ V} = 1 \text{ mA}$ . Konvertor napona u struju hardverski je rešen u okviru spoljašnjeg interfejsa.

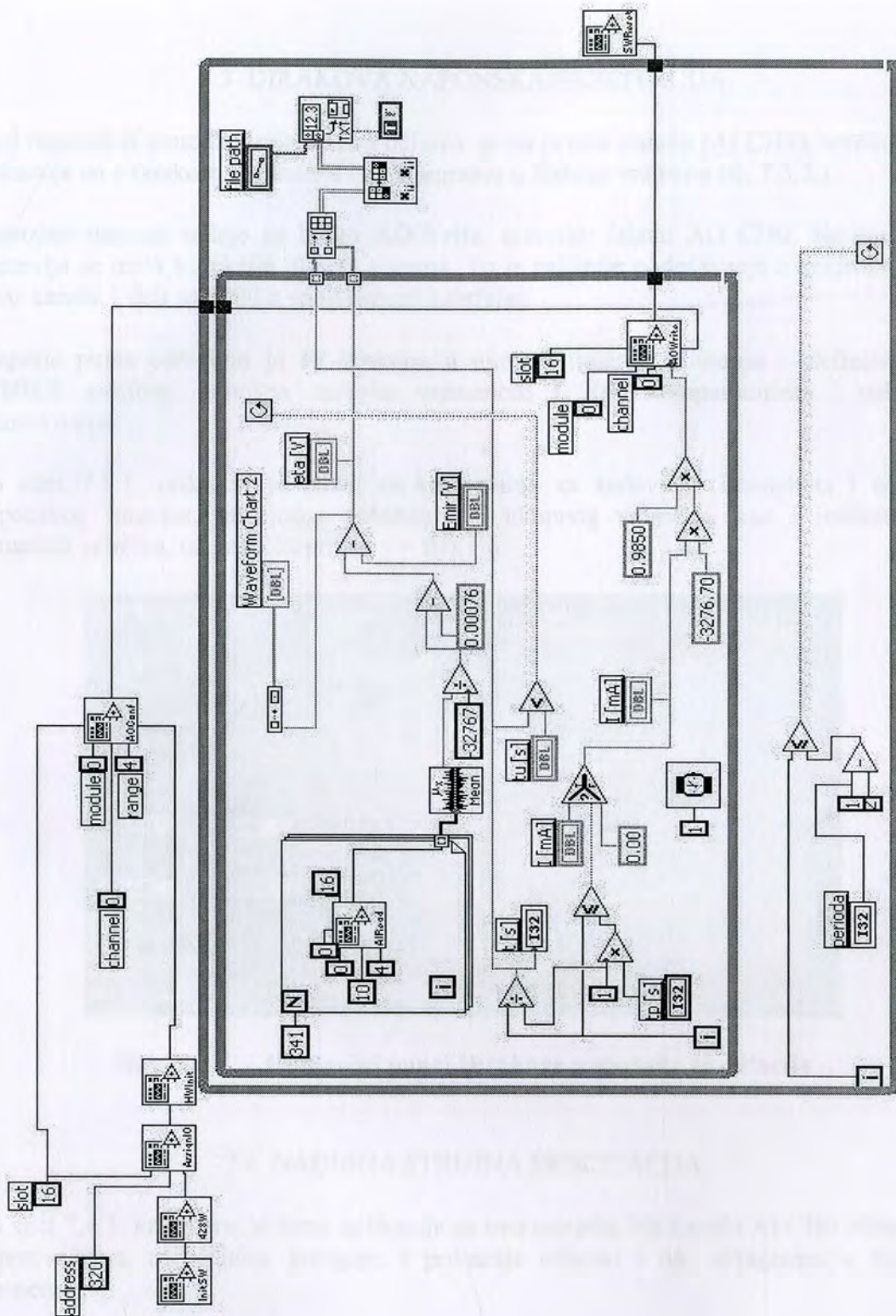
Trajanje galvanostatskog impulsa zadaje se kontrolom  $t_p$  [s], poredi sa aktuelnim vremenom i **IF** blokom definiše kraj impulsa. Merenje relaksacionog nadnapona se nastavlja do dostizanja zadatog ukupnog vremena  $t_u$  [s], kako je to regulisano komparatorima i uslovom za zaustavljanje **WHILE** petlje.

Na slici 7.2.1 prikazan je kontrolni panel sa kontrolama za zadavanje struje  $I$  [mA], trajanja pulsa  $t_p$  [s], mirujućeg potencijala  $E_{\text{mir}}$  [V], ukupnog vremena  $t_u$  [s], kao i indikatorima aktuelne struje, nadnapona i vremena. Na panelu je još i grafički prikaz  $E = f(t)$ .



Slika 7.2.1 – Kontrolni panel za galvanostatsku metodu

Na slici 7.2.2. prikazana je blok šema aplikacije prema datom opisu.



Slika 7 2.2.- Dijagram aplikacije za galvanostatsku metodu

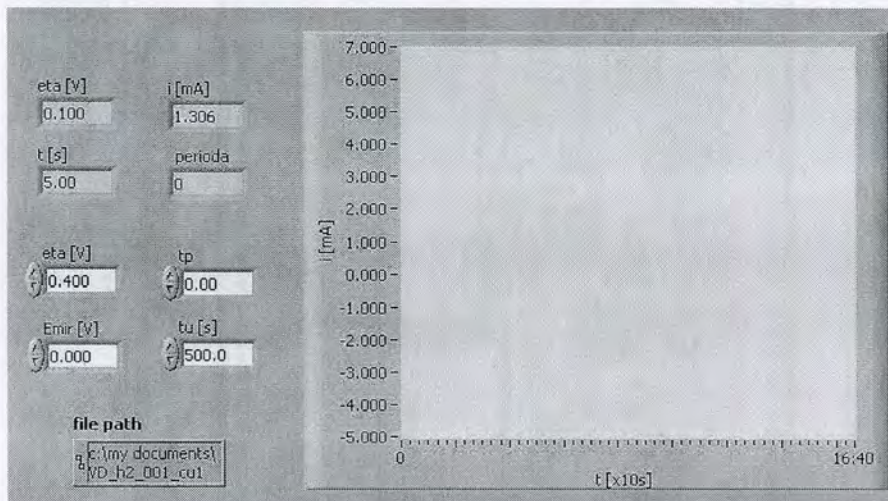
### 7.3 DIRAKOVA NAPONSKA EKSCITACIJA

Kod naponskih metoda struja odziva očitava se na prvom kanalu (AI CH1), usrednjava i prikazuje na cifarskom indikatoru i na dijagramu u funkciji vremena (sl. 7.3.2.).

Intenzitet napona zadaje se bloku **AOWrite**, odnosno izlazu AO CH0. Na kanalu 1 postavlja se mala korekcija offseta sistema. To je najfinije podešavanje s obzirom da se izlaz kanala 1 deli sa 1000 u spoljašnjem interfejsu.

Trajanje pulsa određeno je **IF** blokom, a ukupno trajanje snimanja definisano je **WHILE** petljom, odnosno zadatim vremenom  $t_u$  [s], komparatorima i uslovom zaustavljanja.

Na slici 7.3 1 prikazan je panel sa kontrolama za zadavanje intenziteta i trajanja naponskog impulsa, mirujućeg potencijala i ukupnog vremena, kao i indikatorima aktuelnih veličina, uz grafički prikaz  $i = f(t)$ .

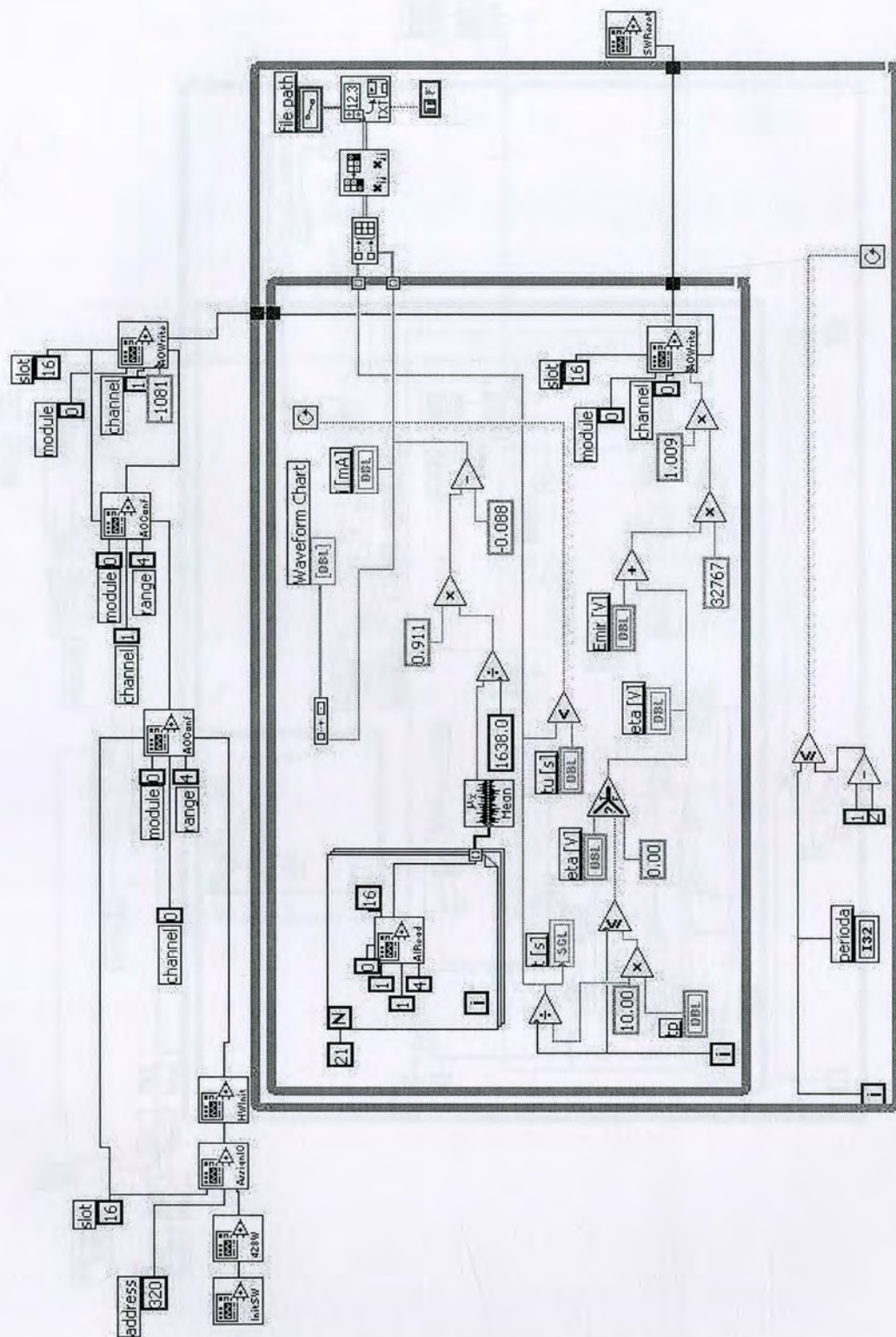


Slika 7 3.1 Kontrolni panel Dirakove naponske ekscitacije

### 7.4. NAGIBNA STRUJNA EKSCITACIJA

Na slici 7.4.1 prikazana je šema aplikacije za ovu metodu. Na kanalu AI CH0 očitava se napon odziva, usrednjava, koriguje, i prikazuje cifarski i na dijagramu u funkciji vremena.

Intenzitet struje zadaje se linearnim porastom napona na izlazu **AOWrite**. To se postiže **WHILE** petljom u kojoj se za zadato  $di/dt$ , početnu i zavšnu struju izračunava trenutna vrednost sruje, odnosno zadatog napona za ulaz u interfejs sa konvertotrom 1 mA 1 V

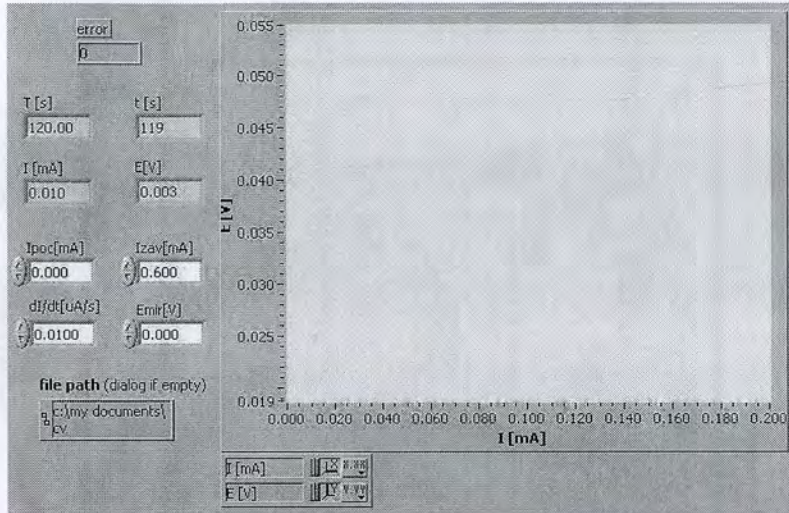


Slika 7 3.2.- Dijagram aplikacije za naponsku dirakovu ekscitaciju



Sa dva nova **IF** bloka ostvorena je funkcija prilagođenja broja očitavanja u sekundi shodno trajanju eksperimenta.

Na slici 7.4.2. prikazan je panel sa kontrolama za zadatu početnu i krajnju struju, brzinu porasta  $di/dt$  i mirujućí potencijal, kao i indikatorima aktuelnih vrednosti sa grafičkim prikazom  $E = f(t)$ .



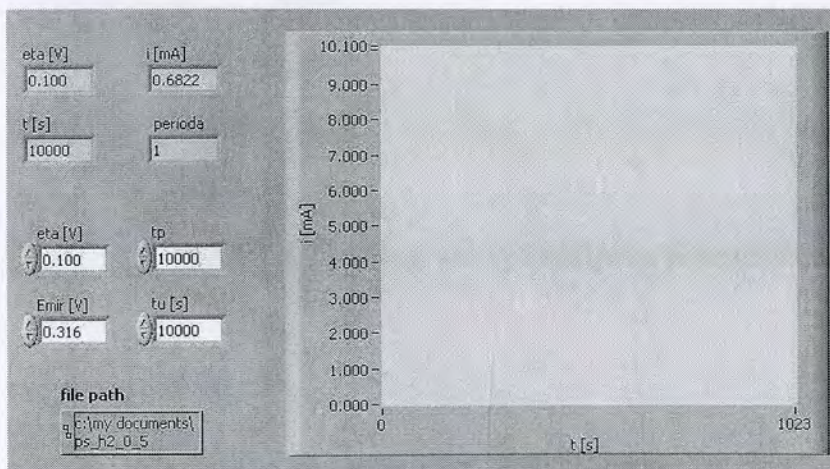
Slika 7 4.2 Kontrolni panel za nagibnu strujnu ekscitaciju

## 7.5 POTENCIOSTATSKA METODA

Na slici 7.5.2. prikazana je šema aplikacije za potenciostatsku metodu. Pošto se radi sa dužim vremenima ( u odnosu na Dirakovu ekscitaciju) može se ići na jedno očitavanje u sekundi što dozvoljava veće usrednjvanje a time i tačnije merenje. Ovde se trajanje pulsa definiše zadatim  $t_p$  i **IF** blokom, a ukupno vreme eksperimenta zadatim  $t_u$  i uslovom zaustavljanja **WHILE** petlje.

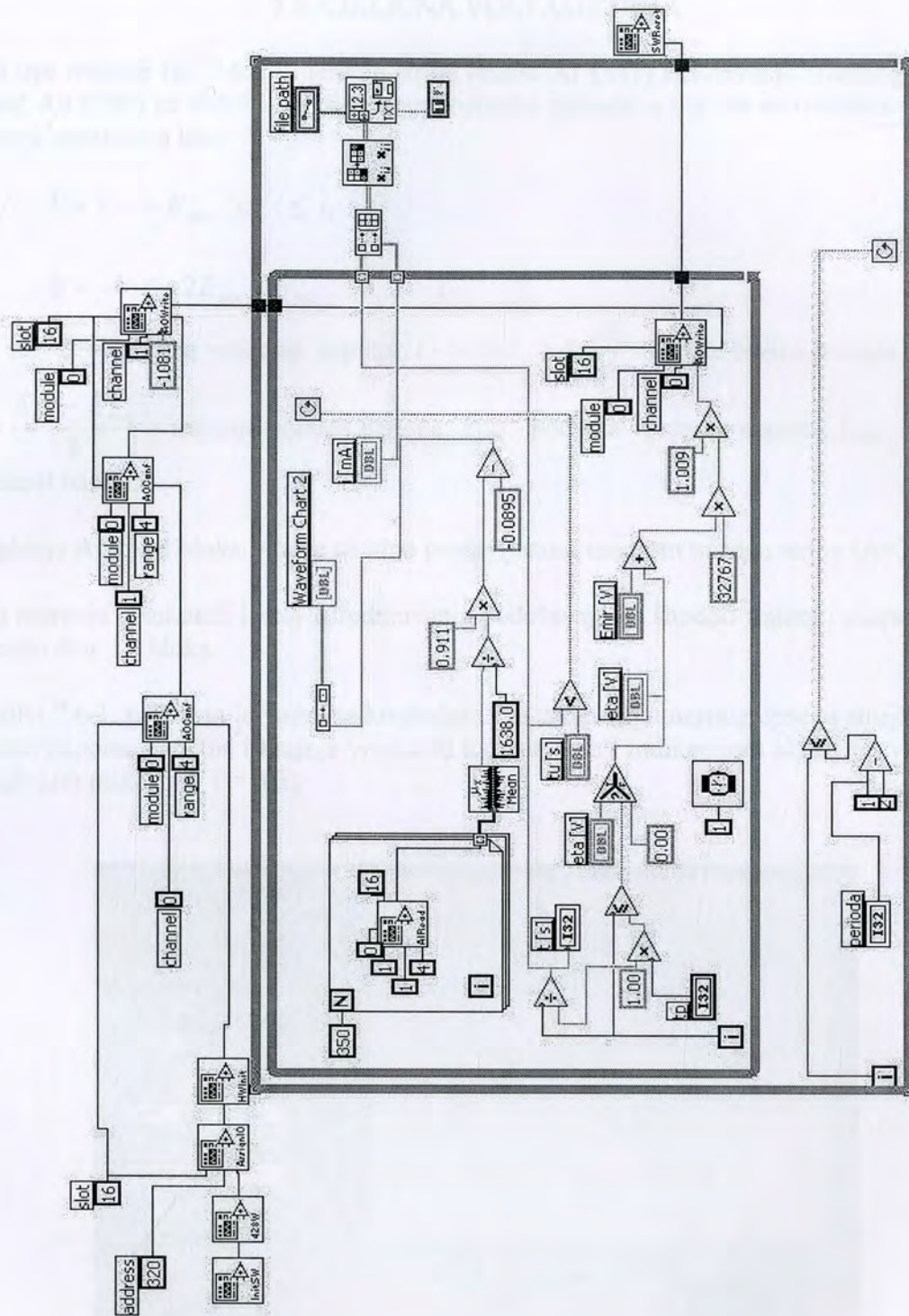
Kao kod svih naponskih metoda i ovde je očitavanje struje na prvom kanalu, a zadavanje napona na nultom izlaznom kanalu.

Na slici 7.5 1 prikazan je panel sa istim kontrolama kao i kod Dirakove ekscitacije.



Slika 7 5 1  
Kontrolni panel  
za potenciostatsku  
metodu





Slika 7 5 2 - Dijagram aplikacije za potenciostatsku metodu

## 7.6. CIKLIČNA VOLTAMETRIJA

Kod ove metode (sl. 7.6.2.) merenje struje (kanal AI CH1) i zadavanje izlaznog napona (kanal A0 CH0) su slični kao kod potenciostatske metode, s tim što se trenutna vrednost napona izračunava kao:

$$E = k t + E_{poc} \quad \text{za } t \leq t_1$$

$$E = -k t + 2E_{zav} - E_{poc} \quad \text{za } t > t_1$$

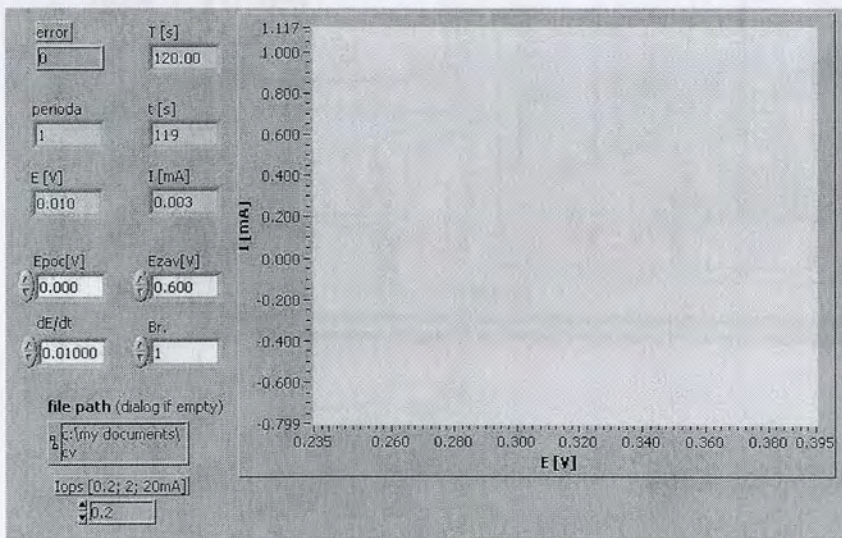
gde su.  $E$  - trenutna vrednost napona,  $t$  - vreme,  $k = \frac{dE}{dt}$  - zadata brzina porasta napona,

$t_1 = \frac{E_{zav} - E_{poc}}{k}$  - trajanje porasta napona,  $E_{poc}$  - početna vrednost napona,  $E_{zav}$  - završna vrednost napona.

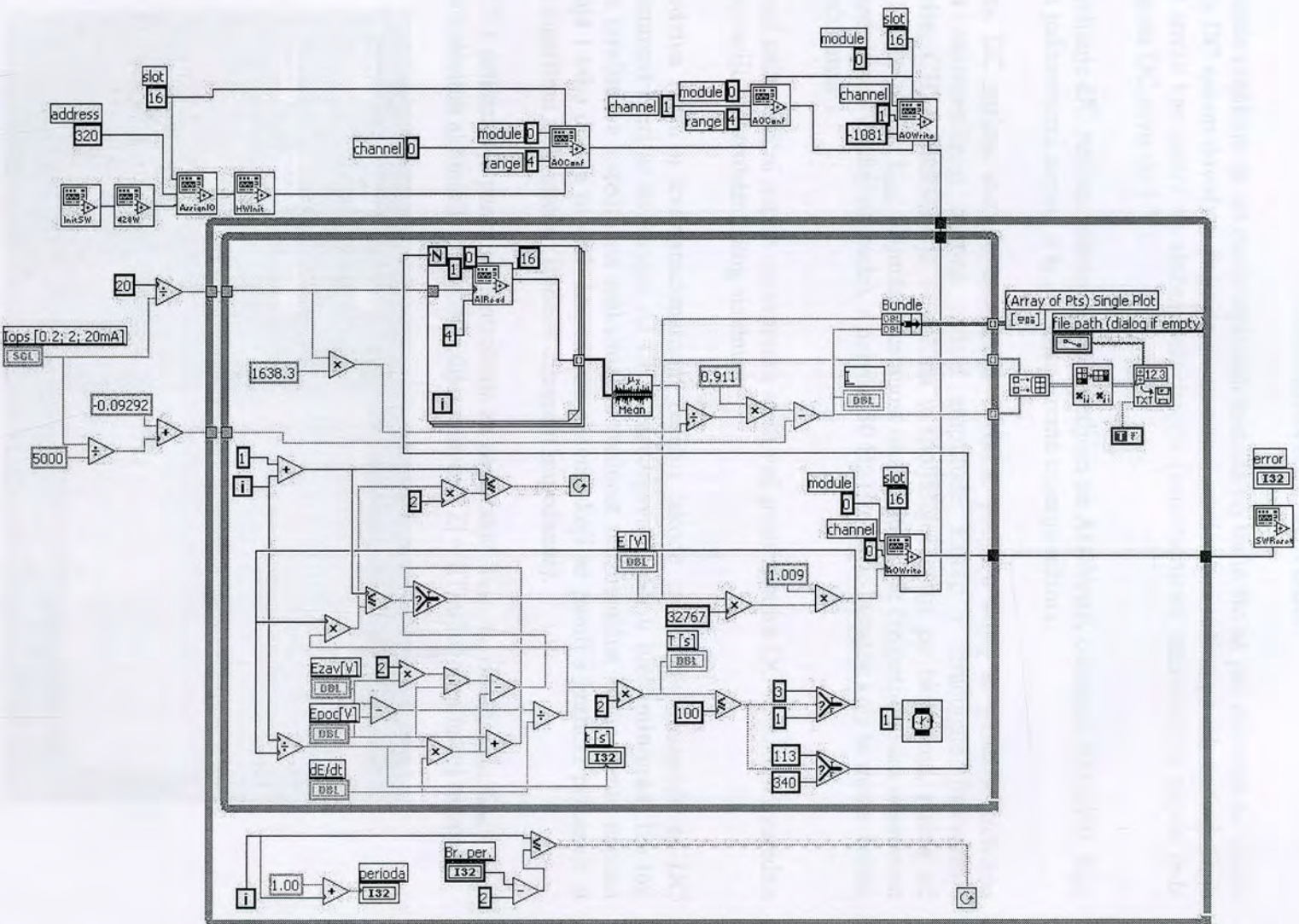
Pojačanje **AIRead** bloka bira se shodno postavljenom mernom opsegu struje ( $A=20/I_{ops}$ ).

Broj merenja u sekundi i broj usrednjavanja podešavaju se shodno trajanju eksperimenta pomoću dva **IF** bloka.

Na slici 7.6.1 prikazan je panel sa kontrolama za zadavanje mernog opsega struje, brzine porasta napona, početne i krajnje vrednosti napona, kao i indikacijom aktuelnih vrednosti i grafičkim prikazom  $i = f(E)$



Slika 7.6.1 Kontrolni panel za cikličnu voltametriju



Slika 7.6.2. - Dijagram aplikacije za cikličnu voltametriju

## 7 7 IMPEDANTNA METODA

Ova metoda razlikuje se od ranije opisanih metoda po tome što se pre merenja na izlazu postavlja DC napon dovoljno dugo da se uspostavi stacionarni režim, pa tek onda počinje merenje struje kao odziv na složenu ekscitaciju (superponirani naizmenični napon reda milivolta na DC nivo do 1 V).

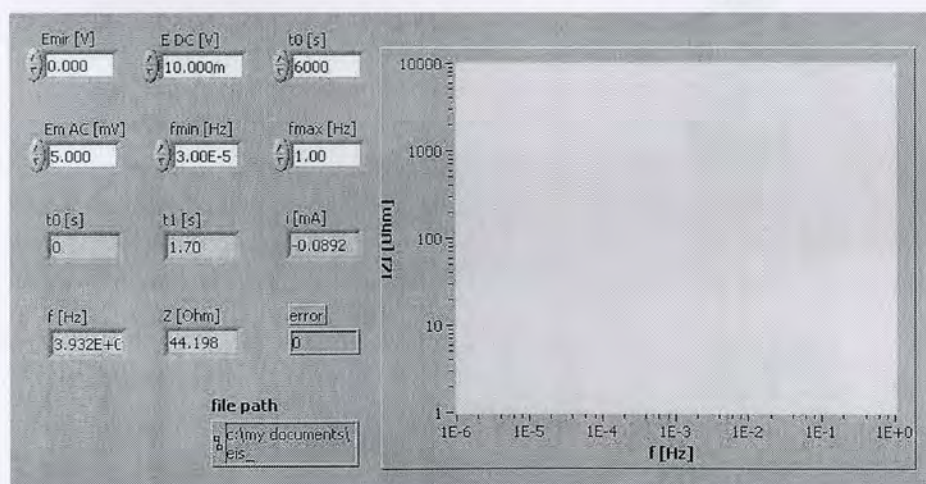
Uspostavljanje DC režima rešeno je **FOR** petljom sa **AOWrite**, odnosno AO CH0.  $E_{DC}$  je zadati jednosmerni napon, a  $t_0$  je zadato vreme trajanja režima.

Po isteku DC režima startuje unutrašnja **WHILE** petlja u kojoj se generiše trenutna vrednost naizmeničnog napona zadate amplitude **Emac** i izračunate frekvencije (**AOWrite**, **CH1**). Frekvencija se računa u spoljašnjoj petlji po oktavama, počev od zadate  $f_{min}$  do zadate  $f_{max}$ . Najniža učestanost može biti 1  $\mu$ Hz (izuzetno niska učestanost koju komercijalni uređaji ne nude), a najviša 50 Hz (što je nedostatak koji se može izbeći bržim računarnom).

Generisani naizmenični napon superponira se sa već postavljenim DC naponom i zajedno čine ekscitaciju elektrohemijskog sistema.

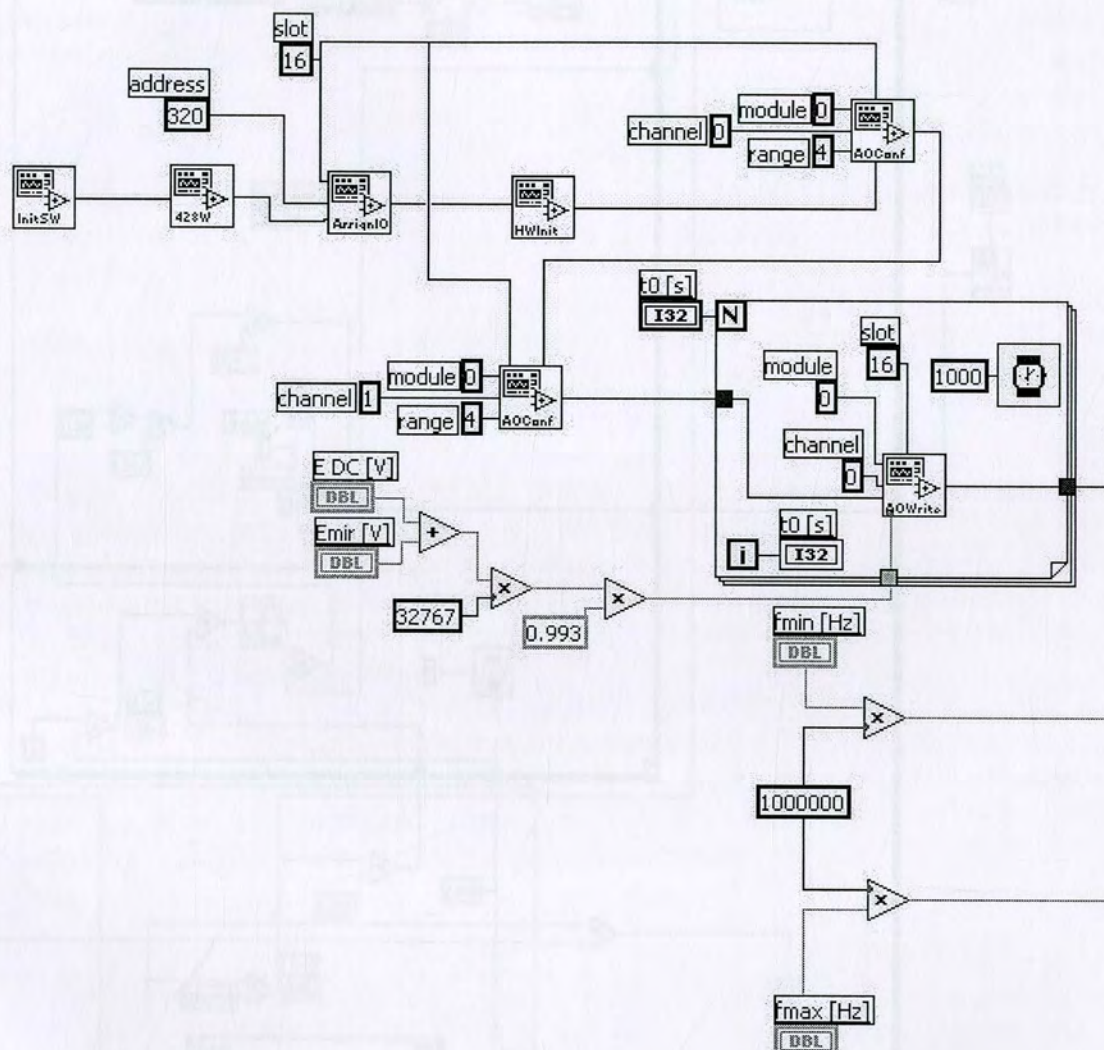
Struja odziva (koja u kvazistacionarnom režimu takođe ima oblik sinusoide sa DC komponentom) meri se na kanalu AI CH1, usrednjava i vodi u blok **min/max**. Iza tog bloka se izračunava usrednjena maksimalna vrednost naizmenične komponente napona ekscitacije i tako dobija modul impedanse sistema koji se pamti i grafički prikazuje u funkciji logaritma frekvencije (Bodeov dijagram impedanse).

Na sl. 7 7 1 prikazan je panel sa kontrolama za zadavanje  $E_{DC}$ ,  $t_0$ ,  $E_{mac}$ ,  $f_{min}$ ,  $f_{max}$  i  $E_{mir}$ , kao i indikatorima aktuelnih vrednosti i dijagramom  $|Z| = f(f)$  u logaritamskoj razmeri.



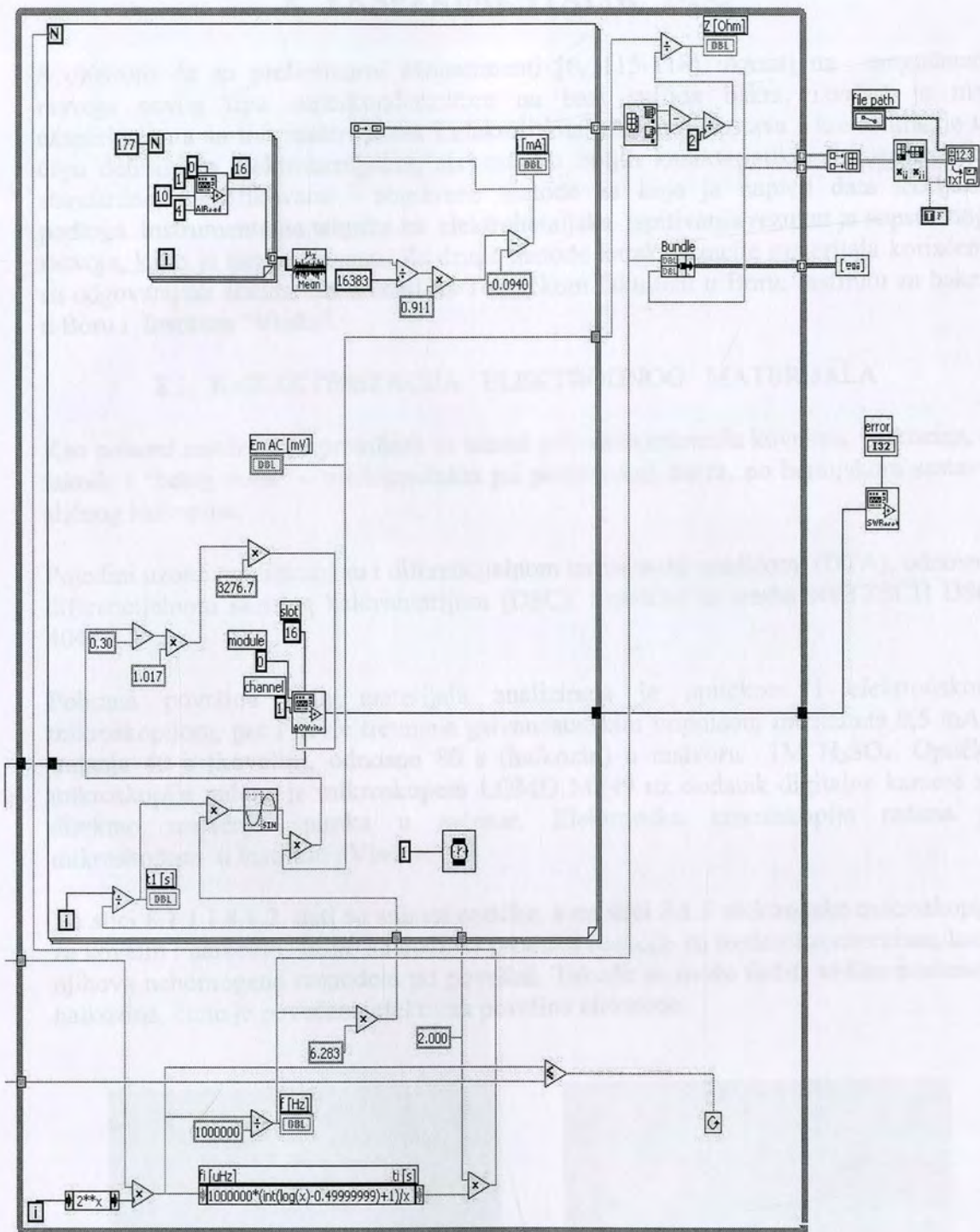
Slika 7 7 1 – Kontrolni panel za impedantnu metodu

Na slici 7 7.2. prikazana je blok šema aplikacije prema datom opisu.



Slika 7 7.1.b- Dijagram aplikacije za impedantnu metodu

Slika 7 7.2.a- Dijagram aplikacije za impedantnu metodu



Slika 7 7 2.b- Dijagram aplikacije za impedantnu metodu – nastavak

## 8. EKSPERIMENTALNI DEO

S obzirom da su preliminarni eksperimenti [6, 115-118] ukazali na mogućnost razvoja novog tipa superkondenzatora na bazi sulfida bakra, izvršen je niz eksperimenata sa tim materijalima i elektrolitima različitog sastava i koncentracije u cilju definisanja elektrohemijskog sistema što boljih karakteristika. Primenjene su standardne, modifikovane i sopstvene metode za koje je napred data teorijska podloga. Instrumentalna tehnika za elektrohemijska ispitivanja rezultat je sopstvenog razvoja, kako je ranije opisano. Za druge metode karakterizacije materijala korisćeni su odgovarajući standardni uređaji na Tehničkom fakultetu u Boru, Institutu za bakar u Boru i Institutu "Vinča"

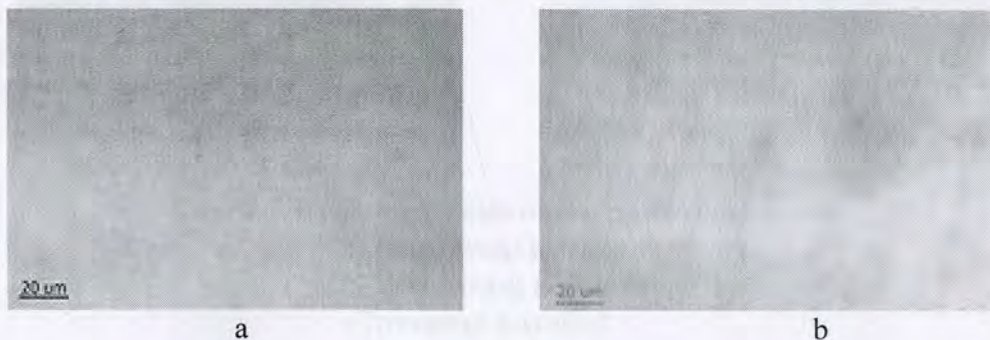
### 8.1 KARAKTERIZACIJA ELEKTRODNOG MATERIJALA

Kao polazni materijal pripremljeni su uzorci prirodnih minerala kovelina, halkozina, a takođe i "belog mata" – međuprodukta pri proizvodnji bakra, po hemijskom sastavu sličnog halkozinu.

Pojedini uzorci analizirani su i diferencijalnom termijskom analizom (DTA), odnosno diferencijalnom skening kalorimetrijom (DSC). Korišćen je uređaj NETZSCH DSC 404.

Polirana površina istih materijala analizirana je optičkom i elektronskom mikroskopijom, pre i posle tretmana galvanostatskim impulsom intenziteta 0,5 mA i trajanja 40 s (kovelin), odnosno 80 s (halkozin) u rastvoru 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Optička mikroskopija rađena je mikroskopom LOMO MIN9 uz dodatak digitalne kamere za direktno unošenje snimka u računar. Elektronska mikroskopija rađena je mikroskopom u Institutu «Vinča».

Na slici 8.1 1 i 8.1.2. dati su snimci optičke, a na slici 8.1.3 elektronske mikroskopije za kovelin i halkozin. Jasno su uočljivi produkti reakcije na tretiranim uzorcima, kao i njihova nehomogena raspodela po površini. Takođe se može uočiti velika poroznost halkozina, čime je povećana efektivna površina elektrode.



**Slika 8.1 1 – Mikroskopski snimci netretiranog:  
a) kovelina; b) halkozina**

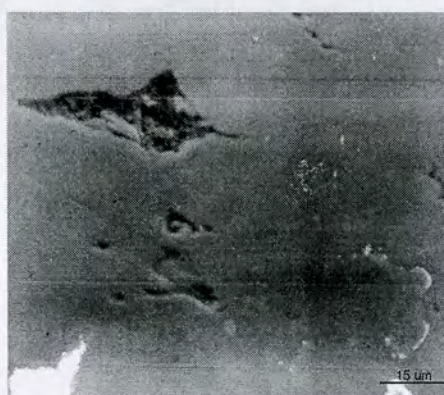


a

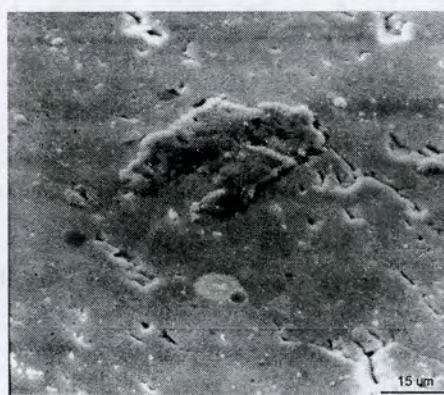


b

*Slika 8.1 2 - Mikroskopski snimci tretiranog:  
a) kovelina; b) halkozina*



a



b



c

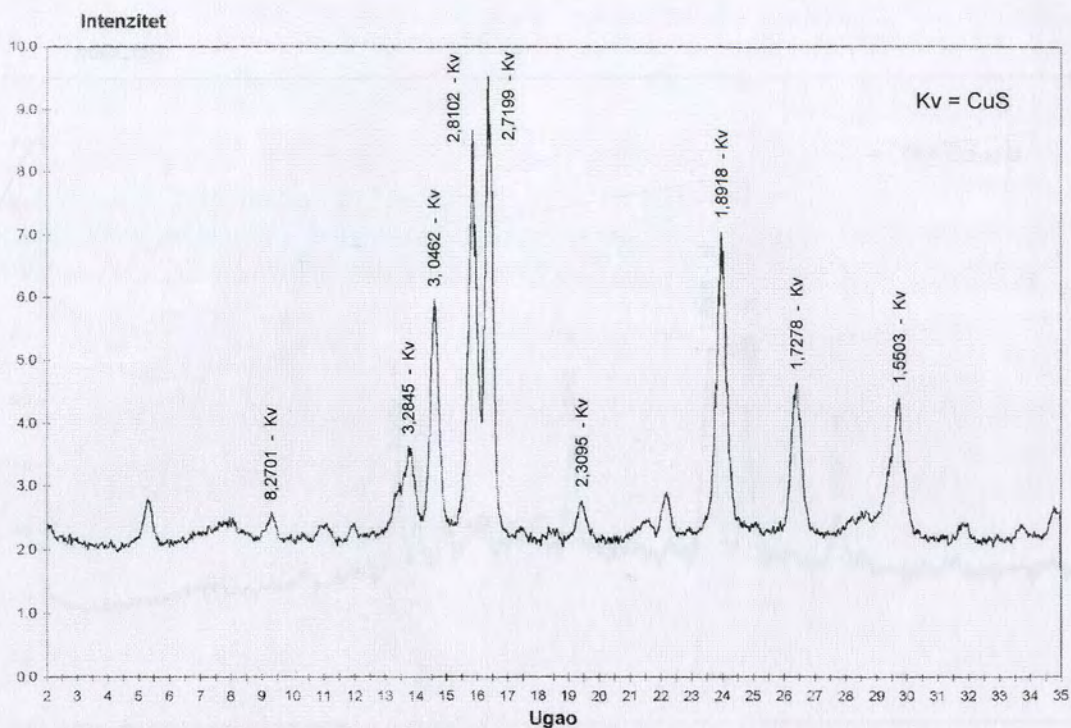


d

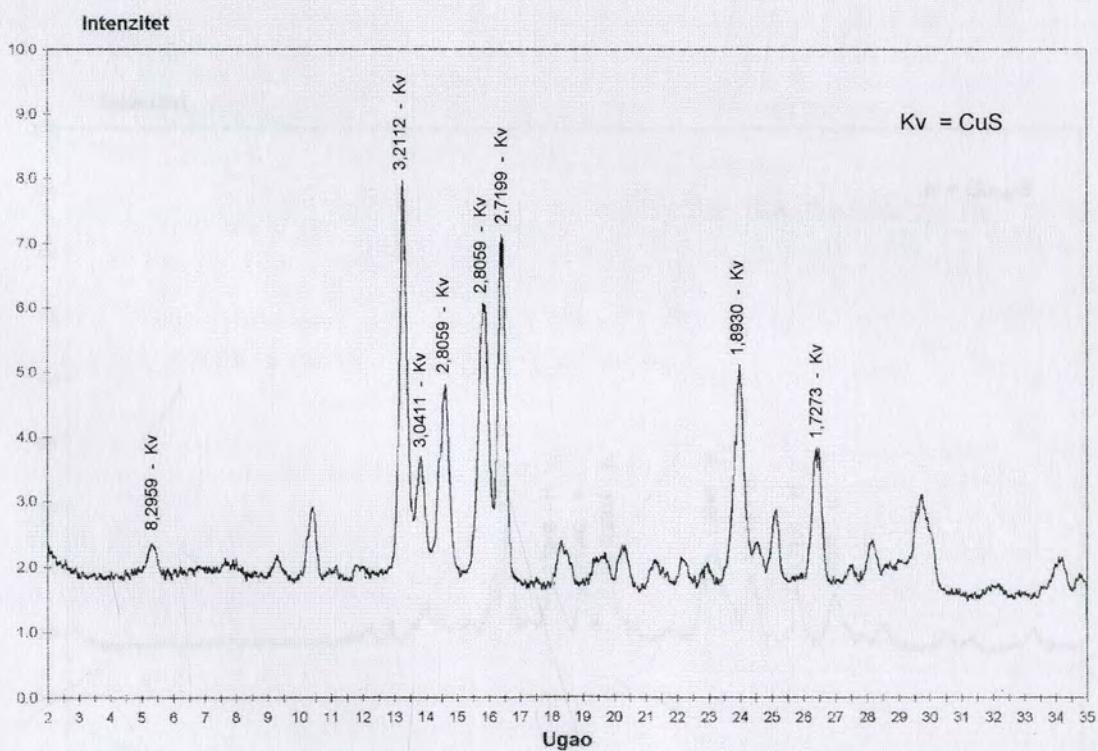
*Slika 8.1 3 Snimci elektronske mikroskopije za:  
a) netretirani kovelin;  
b) netretirani halkozin;  
c) tretirani kovelin;  
d) tretirani halkozin*

Sastav materijala na nivou jedinjenja utvrđen je X-ray analizom za više uzoraka, a na slikama 8.1.4; 8.1.5, 8.1.6 i 8.1.7 prikazani su dijagrami za najvažnije od njih.

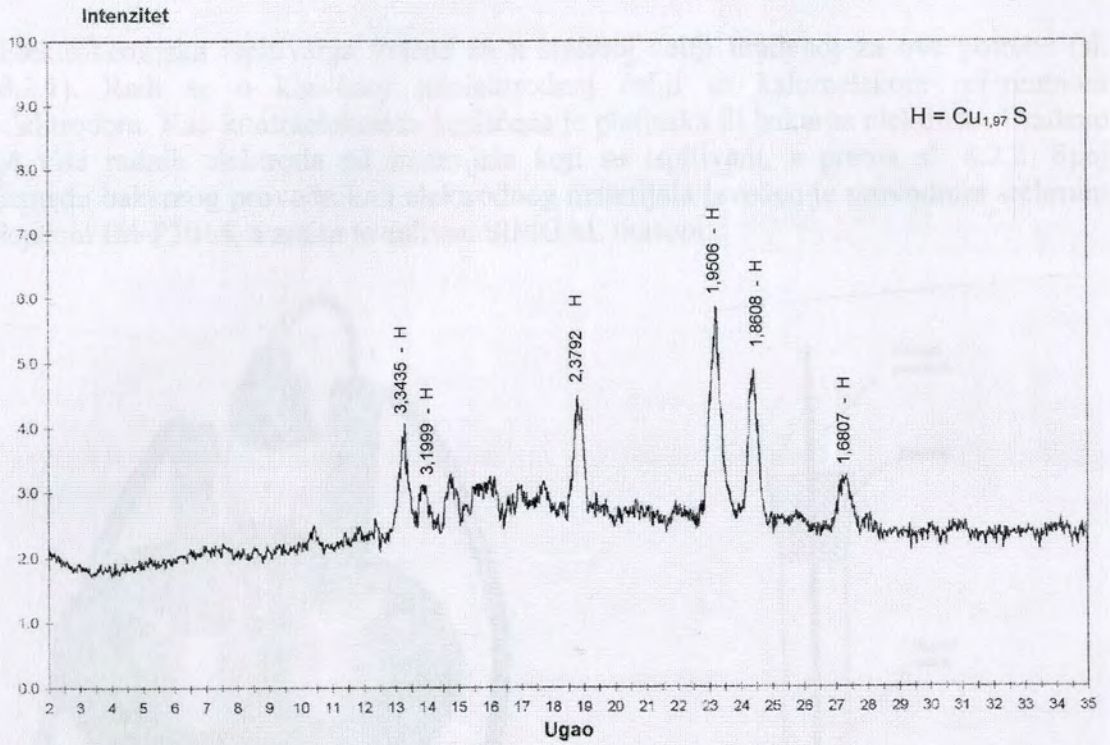




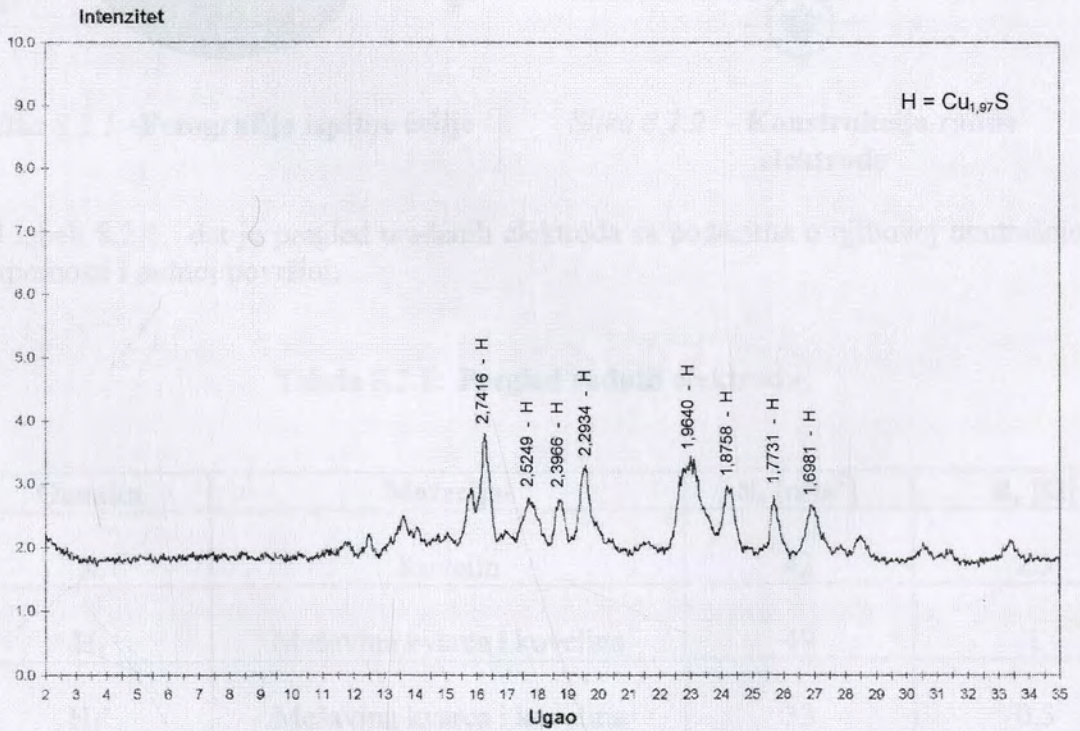
Slika 8.1 4 - X-ray dijagram za kovelin



Slika 8.1 5 - X-ray dijagram za uzorak H<sub>1</sub> (mešavina kvarca i kovelina)



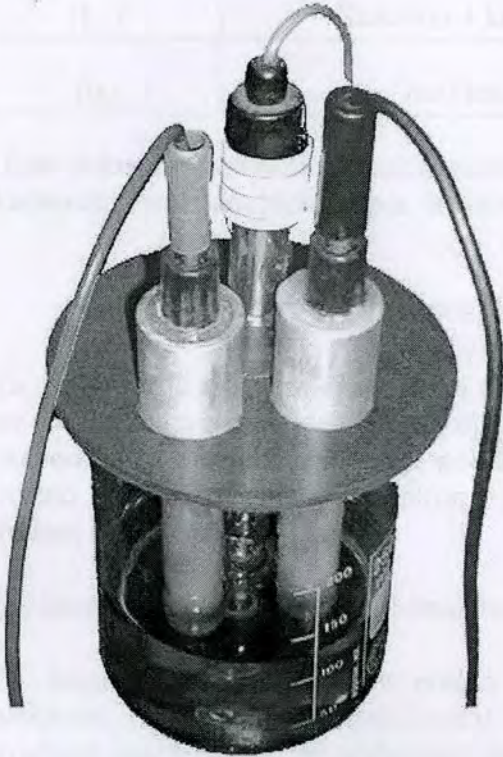
Slika 8.1 6 X-ray dijagram za uzorak H (prirodni halkozin)



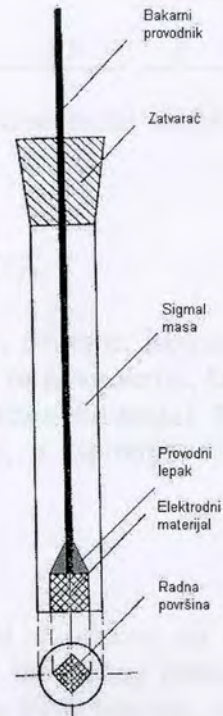
Slika 8.1 7 X-ray dijagram za beli mat

## 8.2. ISPITNA ELEKTROHEMIJSKA ČELIJA

Elektrohemijska ispitivanja vršena su u ispitnoj ćeliji urađenoj za ove potrebe (sl. 8.2.1). Radi se o klasičnoj troelektrodnoj ćeliji sa kalomelskom referentnom elektrodom. Kao kontraelektroda korišćena je platinska ili bakarna elektroda. Urađeno je više radnih elektroda od materijala koji su ispitivani, a prema sl. 8.2.2. Spoj između bakarnog provodnika i elektrodnog materijala izveden je provodnim srebrnim lepkom IM-P3014, a zatim je zaliven SIMGAL masom.



Slika 8.2.1 – Fotografija ispitne ćelije



Slika 8.2.2 Konstrukcija radne elektrode

U tabeli 8.2.1 dat je pregled urađenih elektroda sa podacima o njihovoj unutrašnjoj otpornosti i radnoj površini.

Tabela 8.2.1 Pregled radnih elektroda

Oznaka	Materijal	$S_e$ [mm <sup>2</sup> ]	$R_e$ [Ω]
K	Kovelin	42	2,5
H <sub>1</sub>	Mešavina kvarca i kovelina	49	1
H <sub>1</sub> '	Mešavina kvarca i kovelina	33	0,5
H <sub>1</sub> ''	Mešavina kvarca i kovelina	43	1

H <sub>1</sub> -10t	Presovana mešavina kvarca i kovelina (prah pod prit. 1 GPa)	133	180
H <sub>2</sub>	Halkozin	27	0,5
H <sub>2</sub> P	Halkozin	86	1
H <sub>3</sub> -L	Halkozin + kovelin	23	97
H <sub>3</sub> -T	Halkozin + kovelin	42	100
BM	Beli mat	23	97

Kao elektrolit korišćeni su vodeni rastvori sumporne kiseline, bakar sulfata, natrijum karbonata i natrijum hlorida p.a. čistoće.

### 8.3 PRIPREMA EKSPERIMENTA

Za svaku seriju eksperimenata radne elektrode su brušene, polirane, ispirane i sušene pa tek onda uranjane u elektrolit koji je takođe bio svež za novu seriju. Između dva eksperimenta iste serije vršeno je poliranje sa ispiranjem (bez brušenja). Brušenje je vršeno najfinijim brusnim papirom, poliranje glinicom, a ispiranje destilisanom vodom i alkoholom.

Svi eksperimenti vođeni su na sobnoj temperaturi.

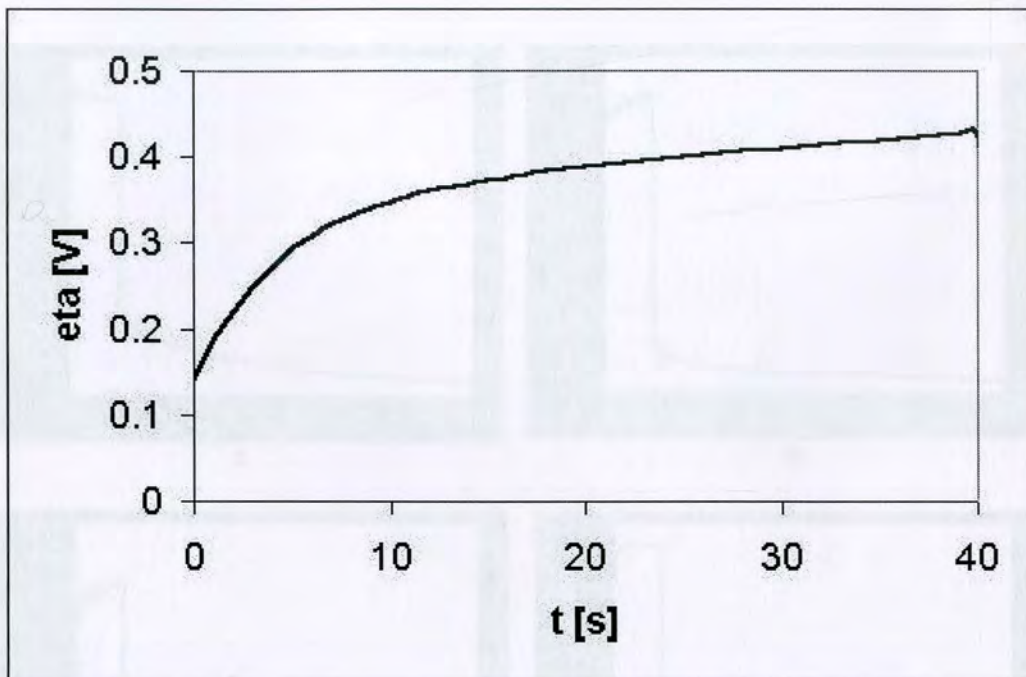
Po uranjanju radne elektrode praćen je njen potencijal u odnosu na referentnu elektrodu i po njegovom stabilisanju uzimana vrednost mirujućeg potencijala. Ta vrednost korišćena je pri zadavanju parametara sledećeg eksperimenta, zavisno od metode ispitivanja.

Za proveru metoda i instrumentalne tehnike korišćen je fizički model sačinjen prema šemi na slici 5 1.2. i sa vrednostima parametara.  $R_0 = 3 \Omega$ ;  $R_1 = 39 \Omega$ ;  $R_2 = 90 \Omega$ ;  $R_3 = 1k\Omega$ ;  $C_0 = 0,12 \mu F$ ;  $C_1 = 30 mF$ ;  $C_2 = 1,6 F$

### 8.4. GALVANOSTATSKA ISPITIVANJA

Galvanostatska ispitivanja vršena su prema ranije opisanoj modifikovanoj metodi za sve radne elektrode u raznim elektrolitima. Polazeći od usvojenog modela određeni su parametri ekvivalentnog električnog kola za svaki sistem i na osnovu toga trasirani dalji eksperimenti.

Najpre je još jednom proverena metoda i instrumentalna tehnika na opisanom fizičkom modelu. Intenzitet strujnog impulsa bio je 3 mA, a trajanje 40 s. Odziv kola prikazan je na sl. 8.4.1



Slika 8.4.1 - Odziv fizičkog modela na galvanostatsku ekscitaciju

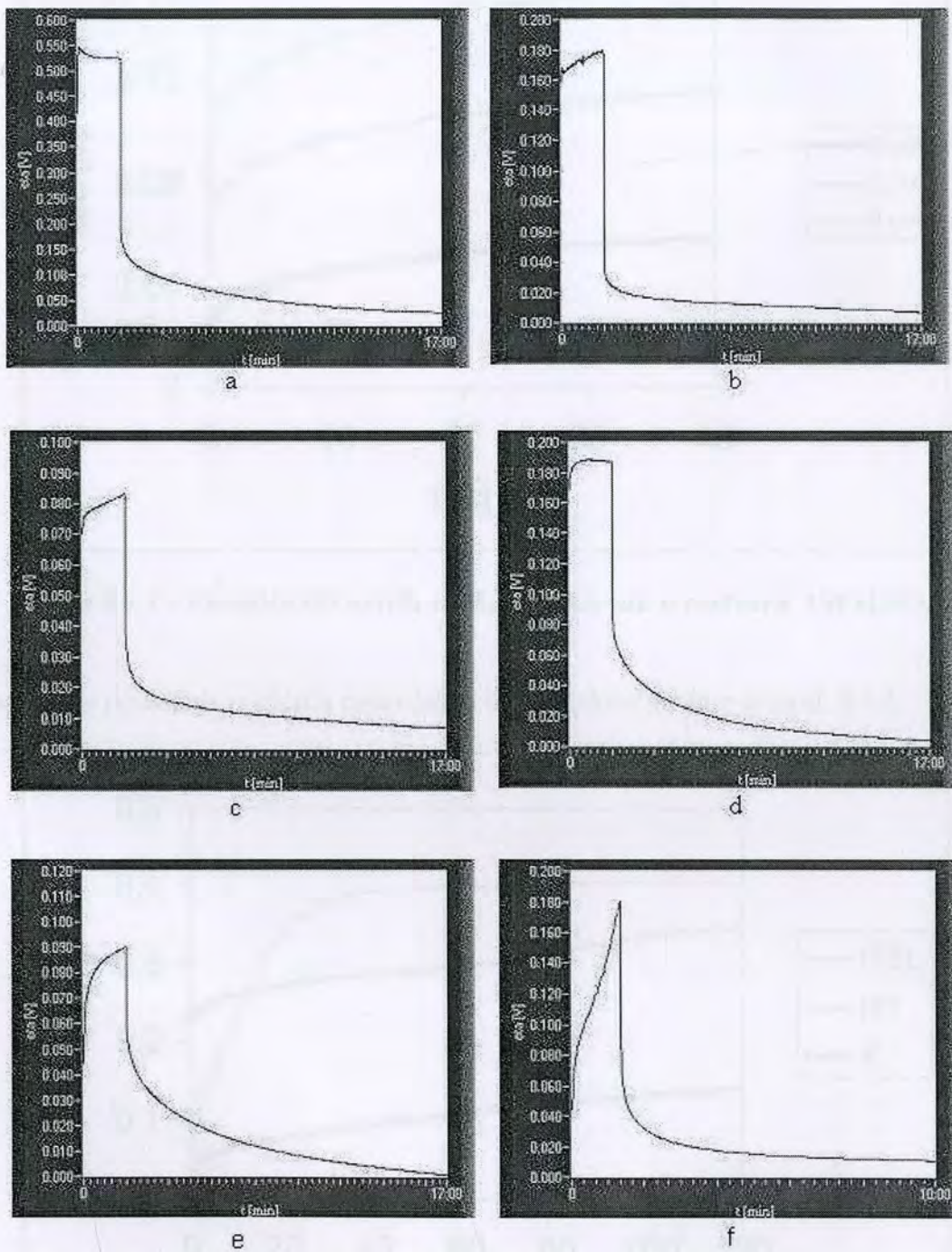
Očitavanjem karakterističnih veličina i unošenjem u matemtički model opisan u analitičkom delu određuju se parametri kola.

$$R_1 = 35 \Omega; \quad R_2 = 95 \Omega; \quad C_1 = 29 \text{ mF}; \quad C_2 = 1,55 \text{ F}$$

što je u odličnoj saglasnosti sa stvarnim vrednostima. Za određivanje  $R_3$  potreban je daleko duži eksperiment i zato je taj parametar izostavljen.

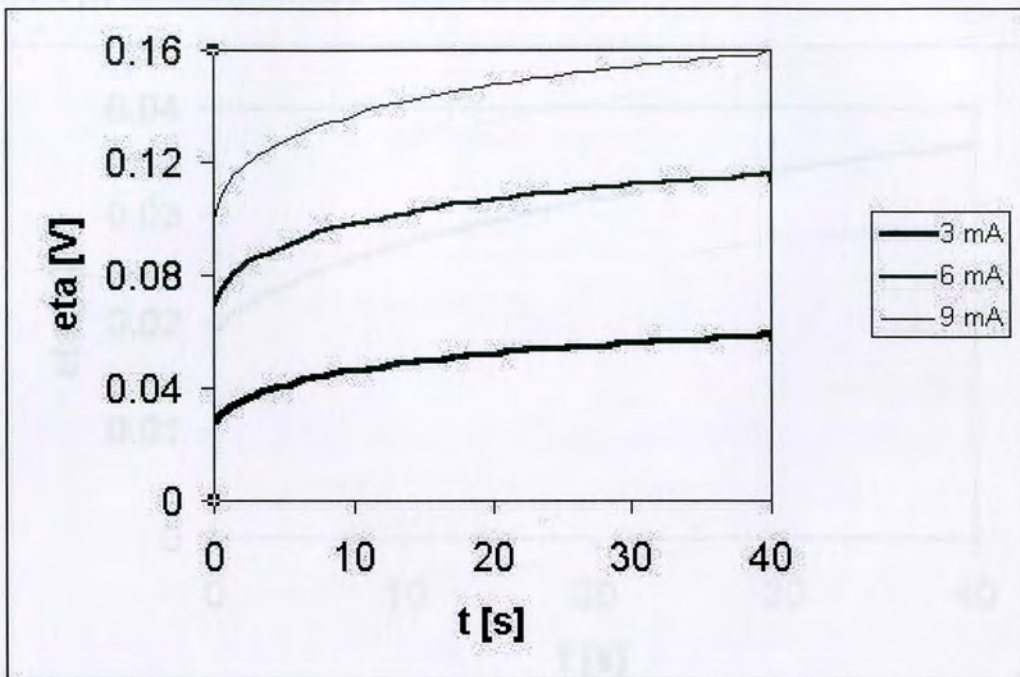
Posle uspešne provere mernog sistema urađen je niz eksperimenata sa halkozinskim elektrodama u rastvoru  $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4 + 1\text{M NaCl}$ , ali se pokazalo da je jako izražen efekat samopražnjenja (elektroda se brzo relaksira), te se od takvog elektrolita odustalo.

U jednomolarnom rastvoru čiste sumporne kiseline ( $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ ) ispitane su sve urađene elektrode, a na slici 8.4.2 dati su odzivi za neke od njih. Dobijene krive ukazale su sa kojim elektrodama ima smisla nastaviti eksperimente.



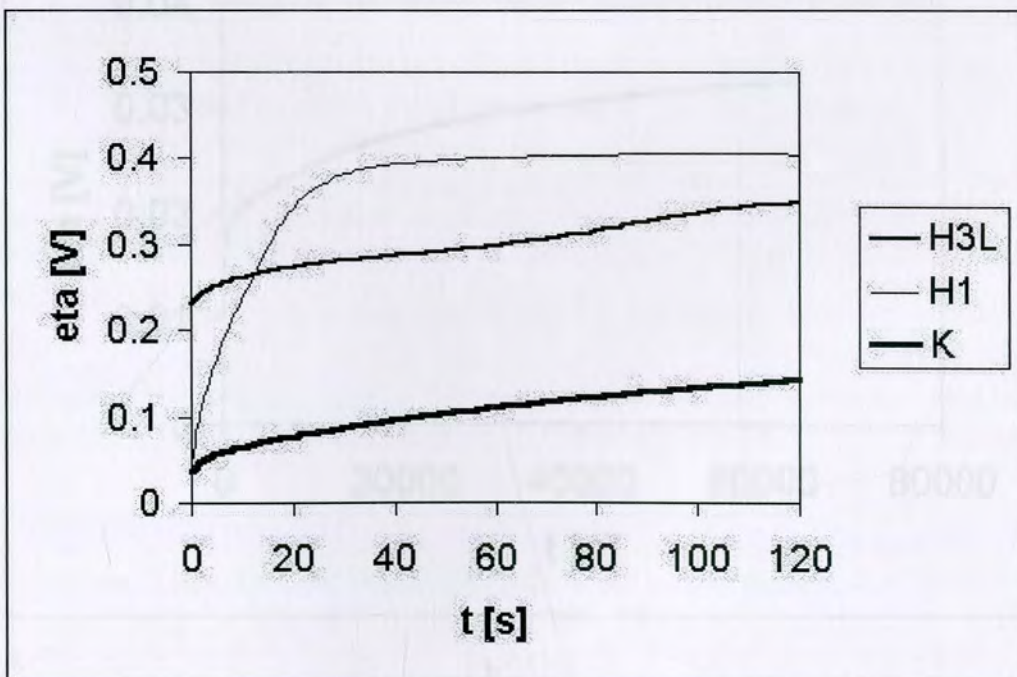
**Slika 8.4.2 Galvanostatske krive za elektrode:**  
**a)  $H_1$ ”; b)  $H_1$ -10t; c)  $H_2$ ;**  
**d)  $H_3$ -L; e)  $H_3$ -T; f) K**

U istom elektrolitu snimljena je familija galvanostatskih krivih za H<sub>3</sub>-T elektrodu uz ekscitaciju 3, 6 i 9 mA (sl. 8.4.3)



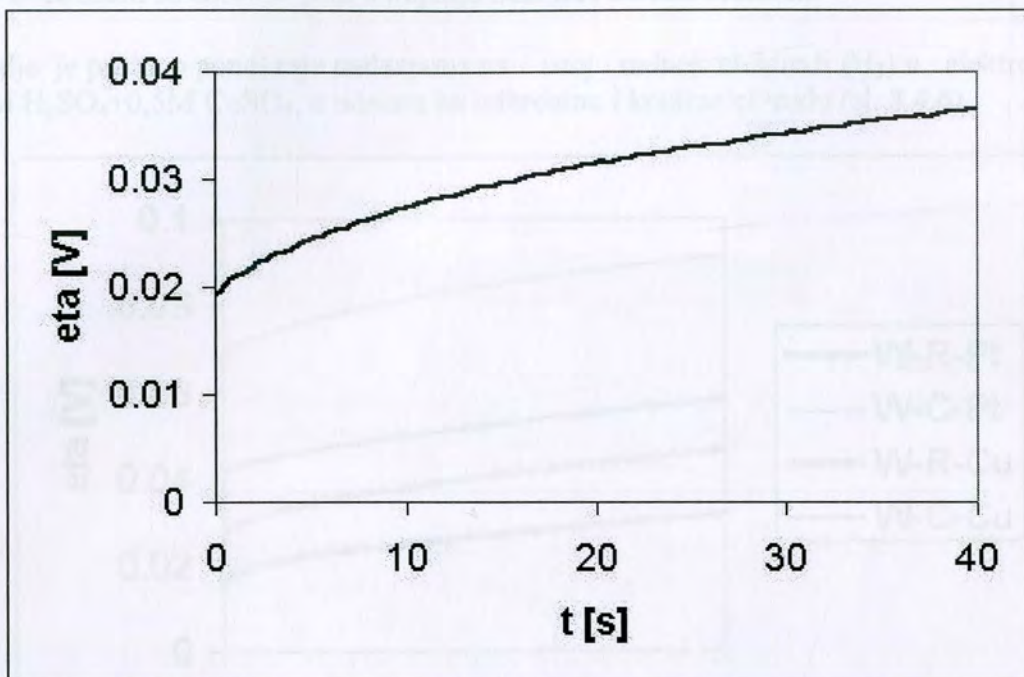
Slika 8.4.3 Familija GS krivih za H<sub>3</sub>-T elektrodu u rastvoru 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Poređenje ponašanja različitih materijala u istom elektrolitu dato je na sl. 8.4.4.

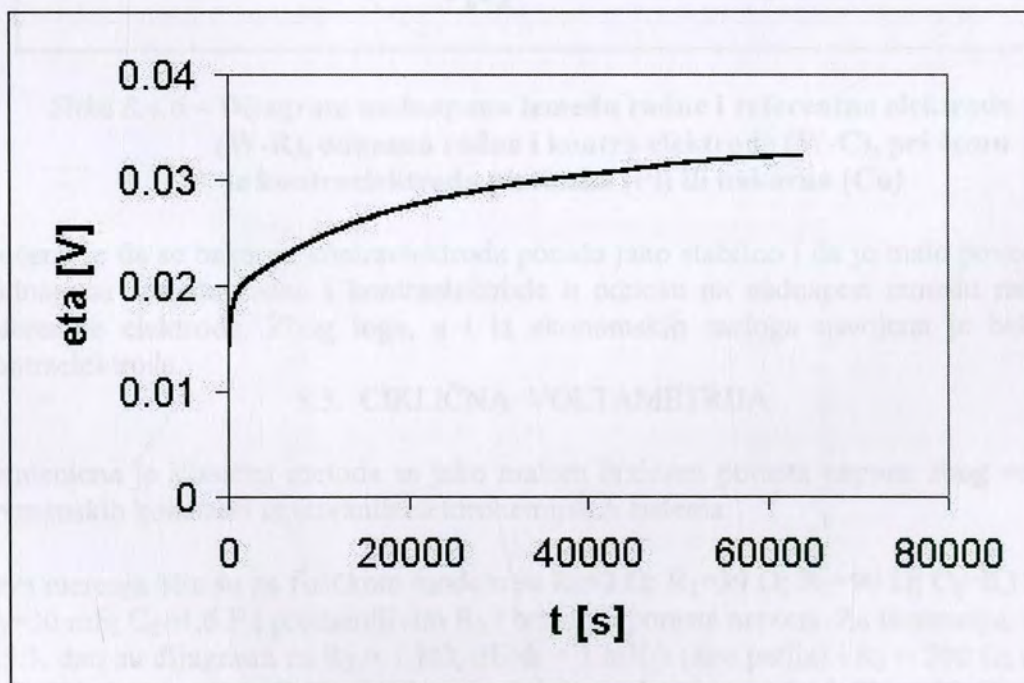


Slika 8.4.4 Galvanostatske krive za različite materijale u rastvoru 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pri ekscitaciji 1 mA za mešavine (H<sub>3</sub>L i H<sub>1</sub>), odnosno 0,1 mA za kovelin (K)

Galvanostatska kriva za H<sub>2</sub> elektrodu (koja je procenjena za najpogodniju) u rastvoru sumporne kiseline sa dodatkom bakar sulfata pri ekscitaciji 3 mA, 40 s data je na slici 8.4.5a, a pri ekscitaciji 0,1 mA, 63000 s na sl.8.4.5b.



a



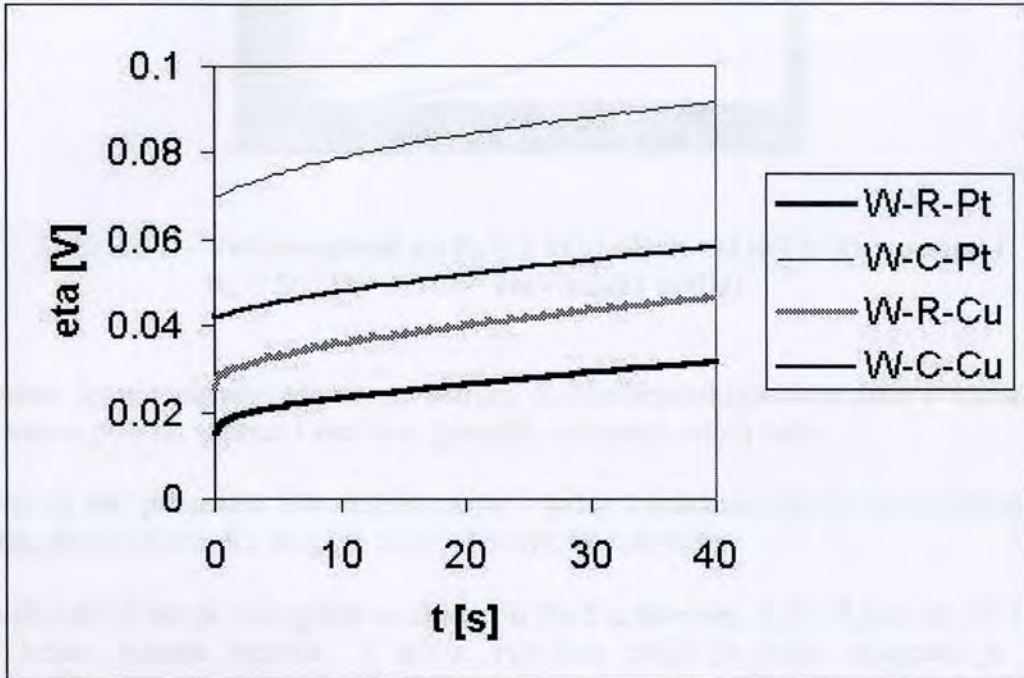
b

Slika 8.4.5 Galvanostatska kriva za halkanin (H<sub>2</sub>) u rastvoru 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0,1M CuSO<sub>4</sub> pri ekscitaciji  
a) 3 mA, 40 s; b) 0,1 mA, 63000 s



Sa dijagrama na sl. 8.4.5a očigledno je da nije dostignut linearni deo galvanostatske krive i da treba produžiti vreme ekscitacije. S druge strane, kod jako dugih vremena (sl. 8.4.5b) dolazi do odstupanja od ponašanja po pretpostavljenom modelu, što znači da treba raditi sa ekscitacijom u trajanju nekoliko stotina sekundi.

Dalje je praćeno ponašanje nadnapona na istoj radnoj elektrodi ( $H_2$ ) u elektrolitu  $1M H_2SO_4+0,5M CuSO_4$ , u odnosu na referentnu i kontraelektrodu (sl. 8.4.6).



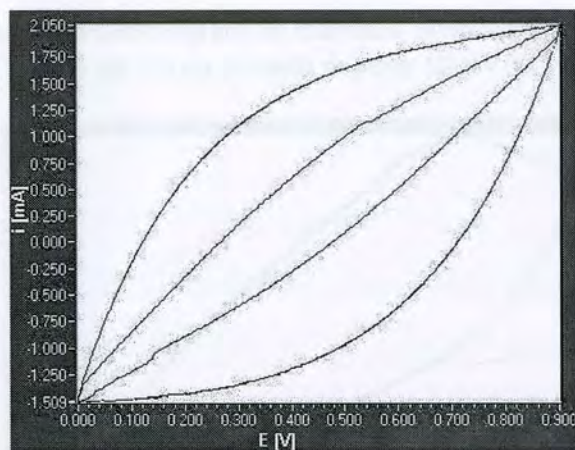
*Slika 8.4.6* **Dijagram nadnapona između radne i referentne elektrode (W-R), odnosno radne i kontra elektrode (W-C), pri čemu je kontraelektroda platinska (Pt) ili bakarna (Cu)**

Uočeno je da se bakarna kontraelektroda ponaša jako stabilno i da je malo povećanje nadnapona između radne i kontraelektrode u odnosu na nadnapon između radne i referentne elektrode. Zbog toga, a i iz ekonomskih razloga usvojena je bakarna kontraelektroda.

## 8.5 CIKLIČNA VOLTAMETRIJA

Primenjena je klasična metoda sa jako malom brzinom porasta napona zbog velikih vremenskih konstanti ispitivanih elektrohemijjskih sistema.

Prva merenja bila su na fizičkom modelu sa  $R_0=3 \Omega$ ;  $R_1=39 \Omega$ ;  $R_2=90 \Omega$ ;  $C_0=0,12 \mu F$ ;  $C_1=30 mF$ ;  $C_2=1,6 F$  i promenljivim  $R_3$  i brzinom porasta napona. Za ilustraciju, na sl. 8.5 1 dati su dijagrami za  $R_3 = 1 k\Omega$ ;  $dE/dt = 1 mV/s$  (šira petlja) i  $R_3 = 500 \Omega$ ;  $dE/dt = 2mV/s$  (uža petlja). Za prvi dijagram dobijeni glavni parametri ( $R_2 = 99 \Omega$ ,  $C_2 = 1,63 F$ ) odlično se slažu sa realnim podacima. Kod drugog dijagrama odstupanja su znatno veća zato što nisu ispunjeni uslovi dati u analitičkom delu. Pokazalo se da treba primeniti što sporiju promenu napona kako bi se dobila što šira petlja, odnosno smanjila greška merenja.

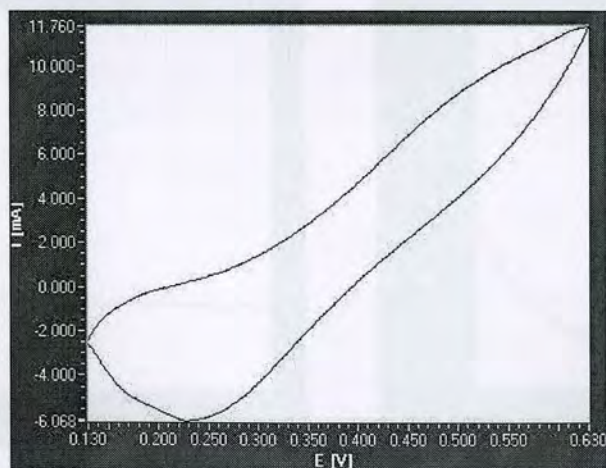


**Slika 8.5.1 – Voltamogrami za  $R_3 = 1 \text{ k}\Omega$  ;  $dE/dt = 1 \text{ mV/s}$  (šira petlja) i  $R_3 = 500 \Omega$ ;  $dE/dt = 2 \text{ mV/s}$  (uža petlja)**

Izvršen je niz eksperimenata sa raznim elektrohemijskim sistemima i različitim brzinama porasta napona kako bi se pronašli optimalni uslovi rada.

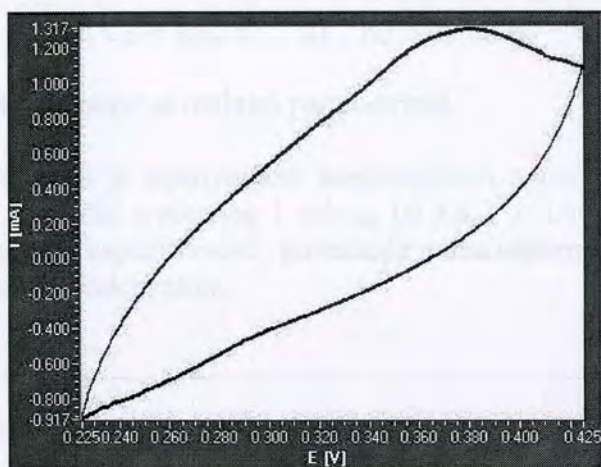
Ovde će biti prikazana dva eksperimenta – jedan karakterističan za fazu traganja za optimalnim uslovima i drugi sa zadovoljavajućim uslovima.

Na slici 8.5.2 dat je voltagram za elektrodu  $H_3\text{-T}$  u rastvoru  $0,5\text{MH}_2\text{SO}_4+0,1\text{M NaCl}$  pri brzini porasta napona  $1 \text{ mV/s}$ . Površina petlje je mala, dijagram je jako asimetričan i ne dostiže se zasićenje struje, te se ne mogu primeniti opisane analitičke metode. Zato se nastavilo sa manjim brzinama promene potencijala.



**Slika 8.5.2 Voltamogram za  $H_3\text{-T}$  u rastvoru  $0,5\text{MH}_2\text{SO}_4+0,1\text{M NaCl}$  pri  $dE/dt = 1 \text{ mV/s}$**

Na slici 8.5.3 prikazan je voltamogram za izabranu elektrodu ( $H_2$ ) i izabrani elektrolit ( $1M H_2SO_4+0,1M CuSO_4$ ) pri brzini porasta napona  $10 \mu V/s$ .

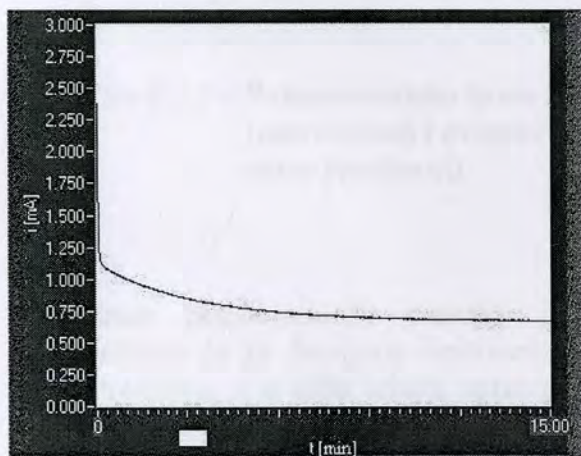


Slika 8.5.3 Voltamogram za  $H_2$  u rastvoru  $1M H_2SO_4+0,1M CuSO_4$  pri  $dE/dt = 10 \mu V/s$

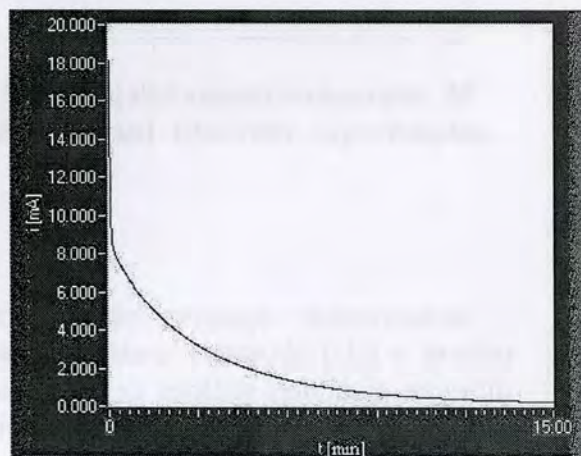
Izmerena je površina petlje i iz nje određena kapacitivnost  $C_2 = 32,2 F$ . Povlačenjem tangente na početni deo krive određena je vremenska konstanta  $\tau_2 = 390 s$ , a iz nje  $R_2 = \frac{\tau_2}{C_2} = 12,1 \Omega$ .

### 8.6. POTENCIOSTATSKA ISPITIVANJA

Metoda je najpre proverena na fizičkom modelu sa  $R_0 = 3 \Omega$ ;  $R_1 = 39 \Omega$ ;  $R_2 = 90 \Omega$ ;  $R_3 = 150 \Omega$ ;  $C_0 = 0,12 \mu F$ ;  $C_1 = 30 mF$ ;  $C_2 = 1,6 F$  (sl.8.6.1a) i istom modelu uz izmenu  $R_3 = 1 k \Omega$  (vidi sl.8.6.1b).



a



b

Slika 8.6.1- Potenciostatske krive za fizički model sa :

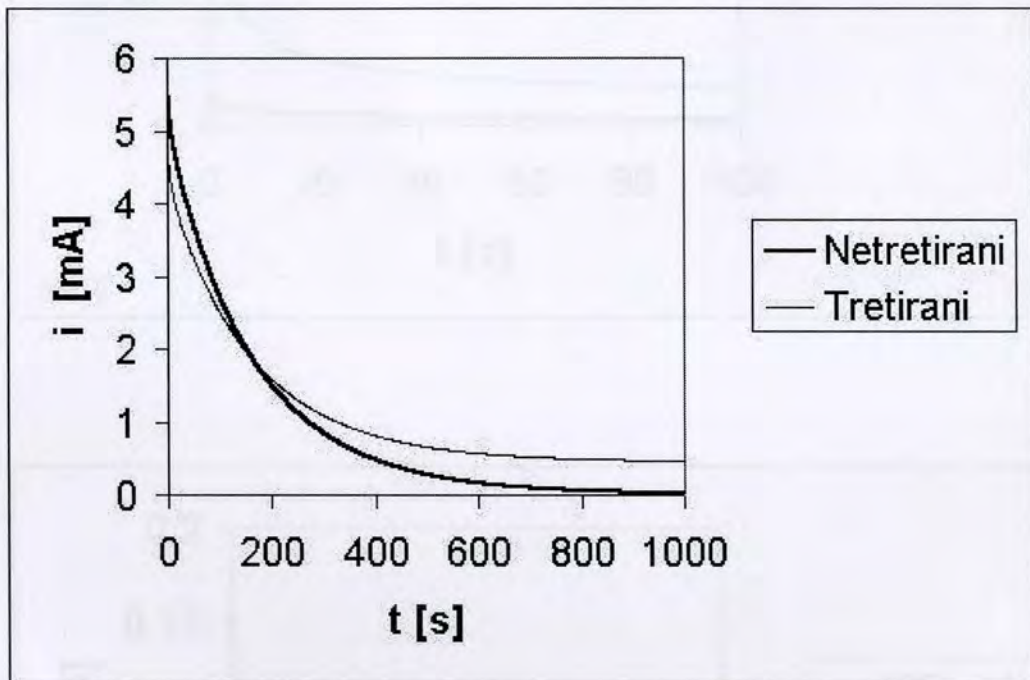
- a)  $R_3 = 150 \Omega$ ,  $\eta = 100 mV$ ;
- b)  $R_3 = 1 k\Omega$ ,  $\eta = 900 mV$

Skidanjem karakterističnih veličina sa dijagrama (kako je opisano u analitičkom delu) dobijeni su najvažniji parametri kola.

a)  $R_2 = 92 \Omega$ ;  $R_3 = 144 \Omega$ ;  $C_2 = 1,63 \text{ F}$     b)  $R_2 = 91 \Omega$ ;  $R_3 = 950 \Omega$ ;  $C_2 = 1,65 \text{ F}$

što predstavlja dobro slaganje sa realnim parametrima.

Dodatna provera izvršena je ispitivanjem komercijalnih superkondenzatora 2F, 3V (MGC Japan) i to termički tretiranog i novog (sl.8.6.2). Utvrđena je degradacija karakteristika (smanjenje kapacitivnosti, povećanje redne otpornosti i povećanje struje curenja) kod tretiranog kondenzatora.

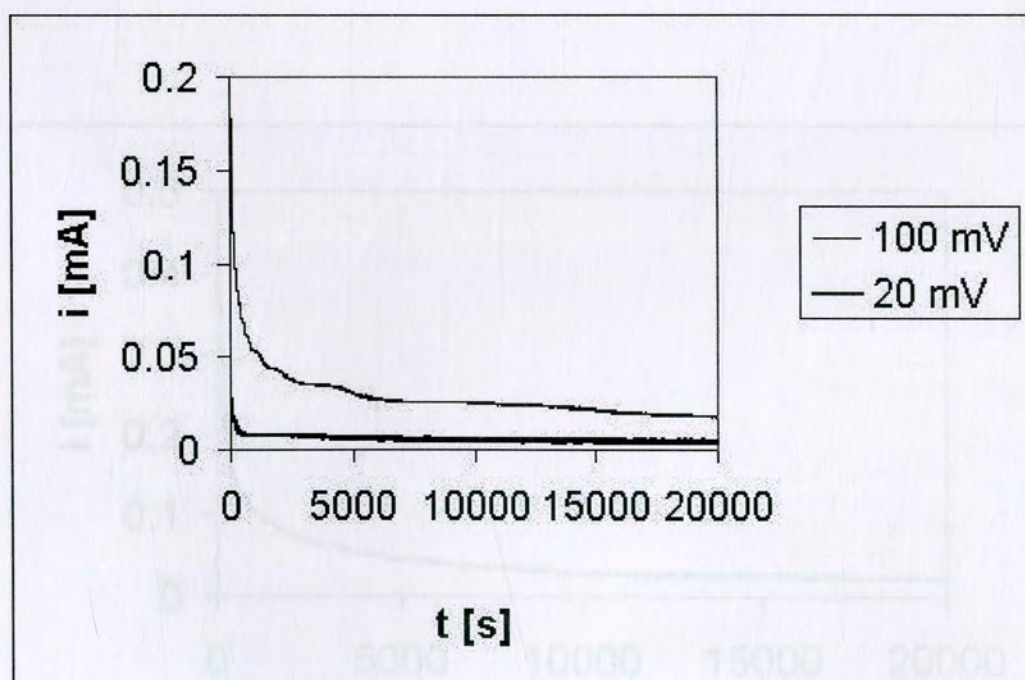
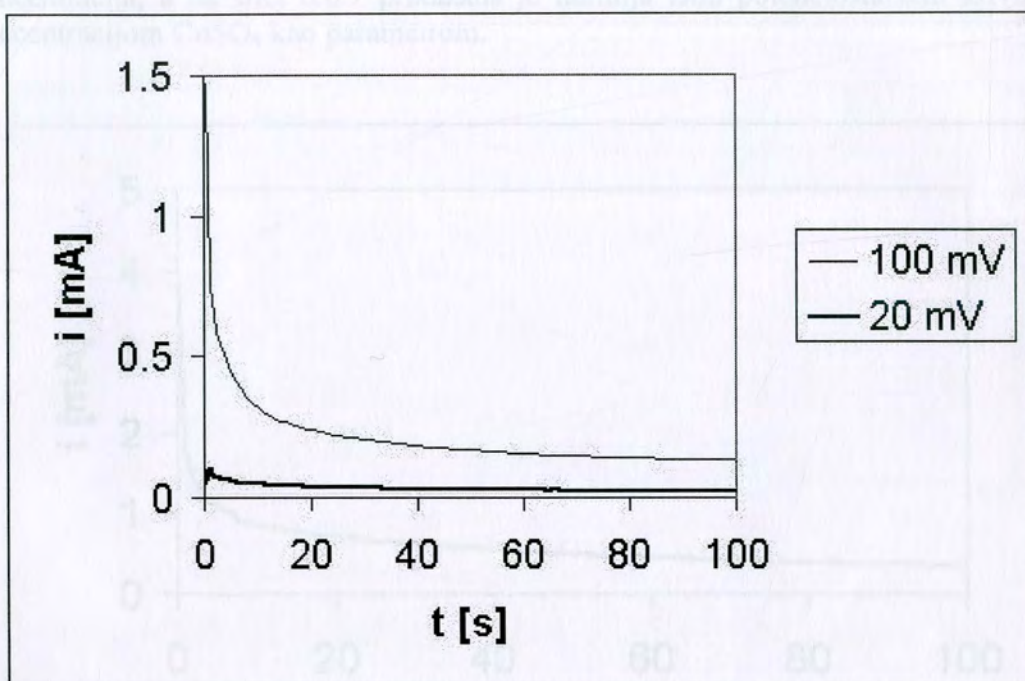


**Slika 8.6.2 Potenciostatske krive za novi komercijalni superkondenzator 2F (netretirani) i pregrevanjem degradirani istovetan superkondenzator (tretirani)**

Prednost potenciostatske metode relativno kratko trajanje eksperimenta iskorišćena je za detaljnije ispitivanje ponašanja izabrane elektrode ( $\text{H}_2$ ) u raznim elektrolitima, a u cilju izbora optimalnog elektrolita sa aspekta dobijanja najvećih kapacitivnosti uz minimalnu struju curenja, to jest maksimalnu vrednost  $R_3$ .

Na slici 8.6.3 prikazane su potenciostatske krive za kovelinsku (K) elektrodu za dve vrednosti nadnapona ekscitacije. Utvrđeno je da otpornost samopražnjenja ( $R_3$ ) praktično ne zavisi od nadnapona, dok ostali parametri u izvesnoj meri zavise.

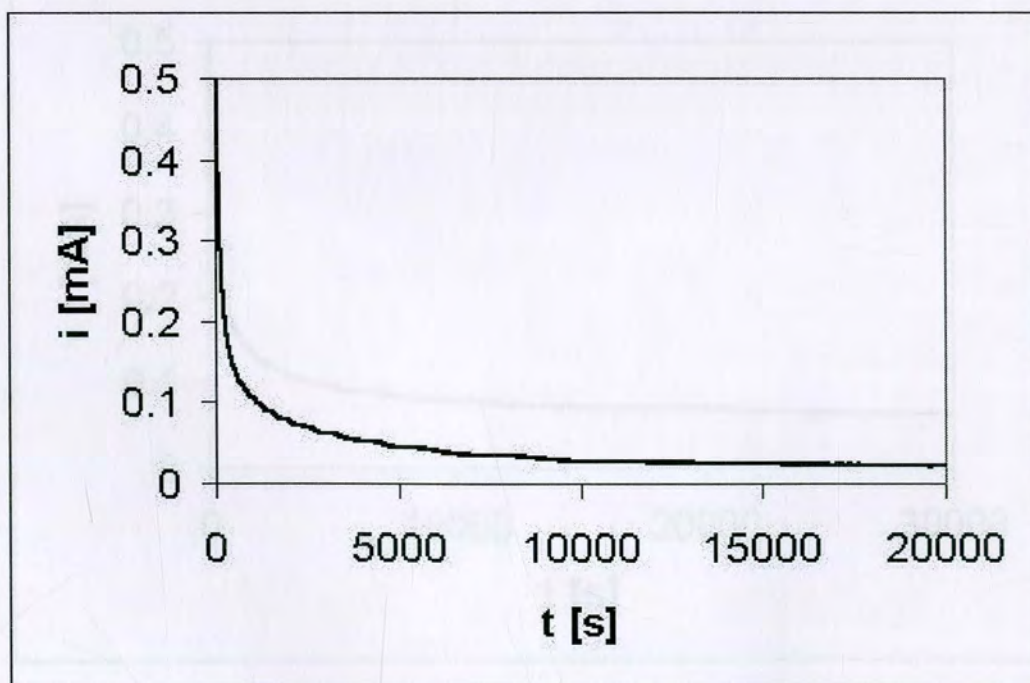
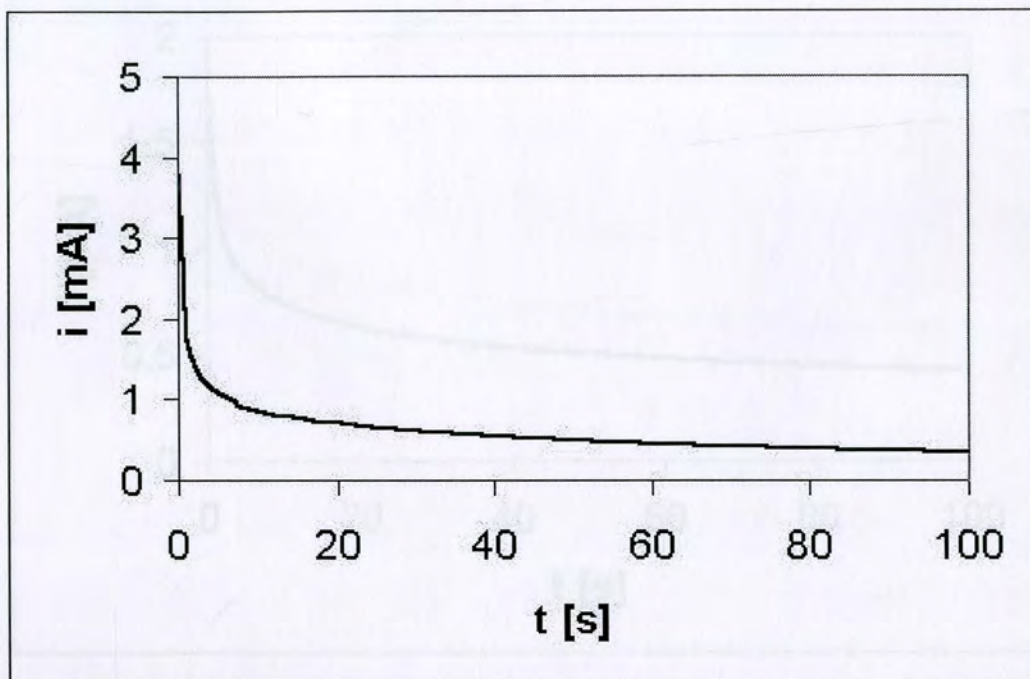
Na slikama 8.6.4, 8.6.5 i 8.6.6 date su potenciostatske krive ( $\eta = 20$  mV) za  $Zn$  elektrodu u 1M masovnu rastopnu kiselinu uz dodatni natrij sulfata različitih koncentracija, a na slici 8.6.7 prikazana je familija takih potenciostatskih krivih za koncentraciju  $0,05M$  kao parametra.



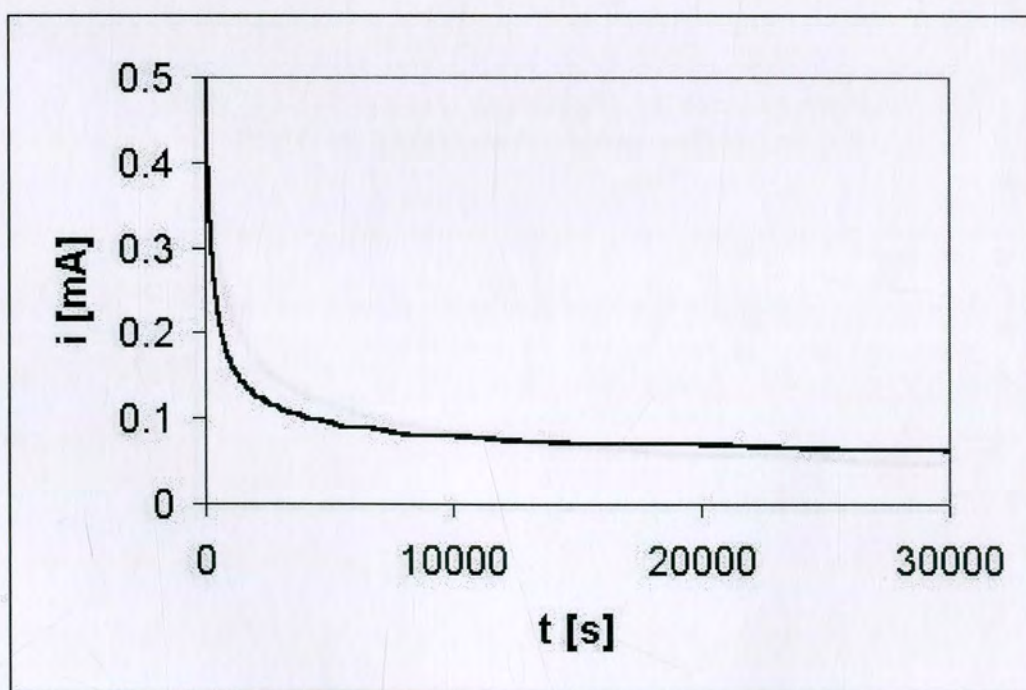
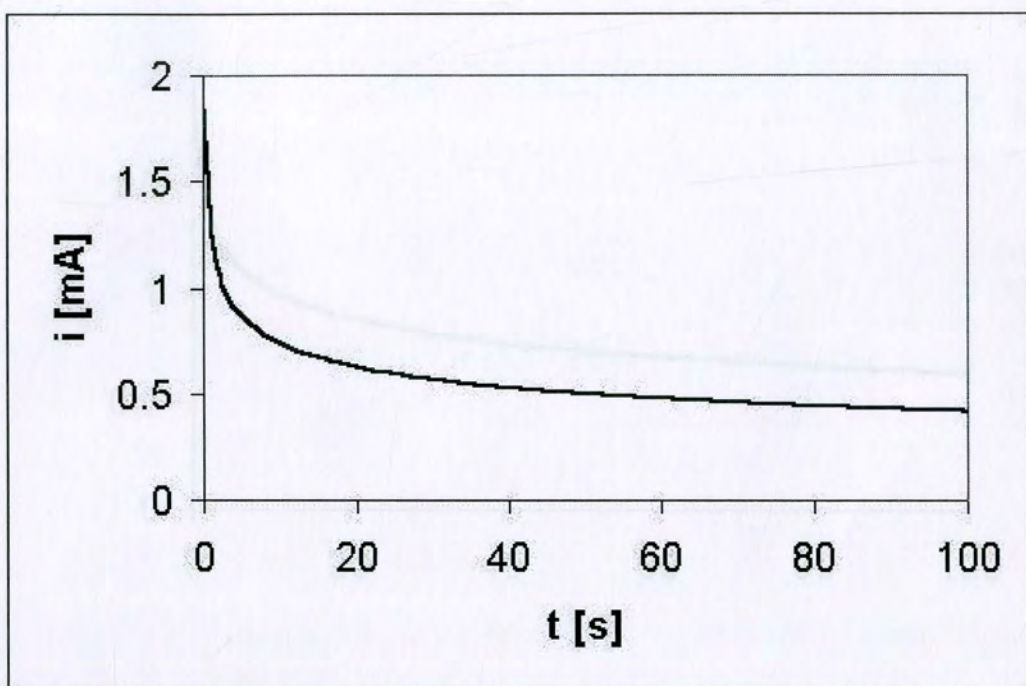
Slika 8.6.3 Potenciostatske krive za kovelin u 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pri ekscitaciji 20 i 100 mV

Slika 8.6.4 – Potenciostatske krive za  $Zn$  elektrodu u rastopu 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0,05M CuSO<sub>4</sub> za kraće i duže vrijeme

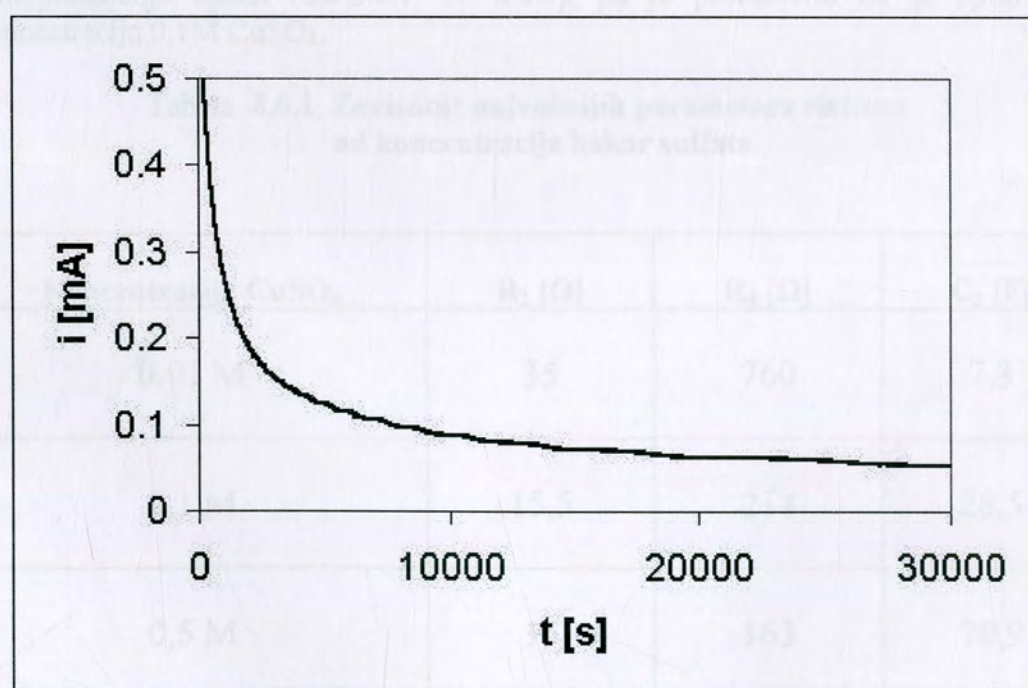
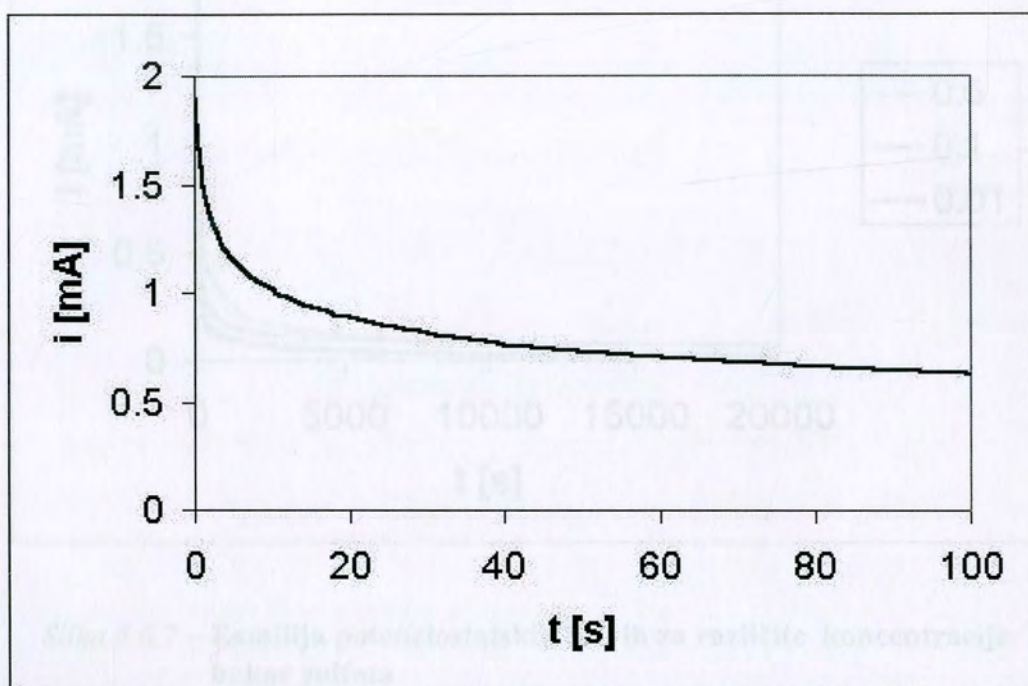
Na slikama 8.6.4, 8.6.5 i 8.6.6 date su potenciostatske krive ( $\eta = 20$  mV) za  $H_2$  elektrodu u 1M rastvoru sumporne kiseline uz dodatak bakar sulfata različitih koncentracija, a na slici 8.6.7 prikazana je familija istih potenciostatskih krivih sa koncentracijom  $CuSO_4$  kao parametrom.



Slika 8.6.4 – Potenciostatska kriva za  $H_2$  elektrodu u rastvoru 1M  $H_2SO_4 + 0,01M$   $CuSO_4$  za kraće i duže vreme

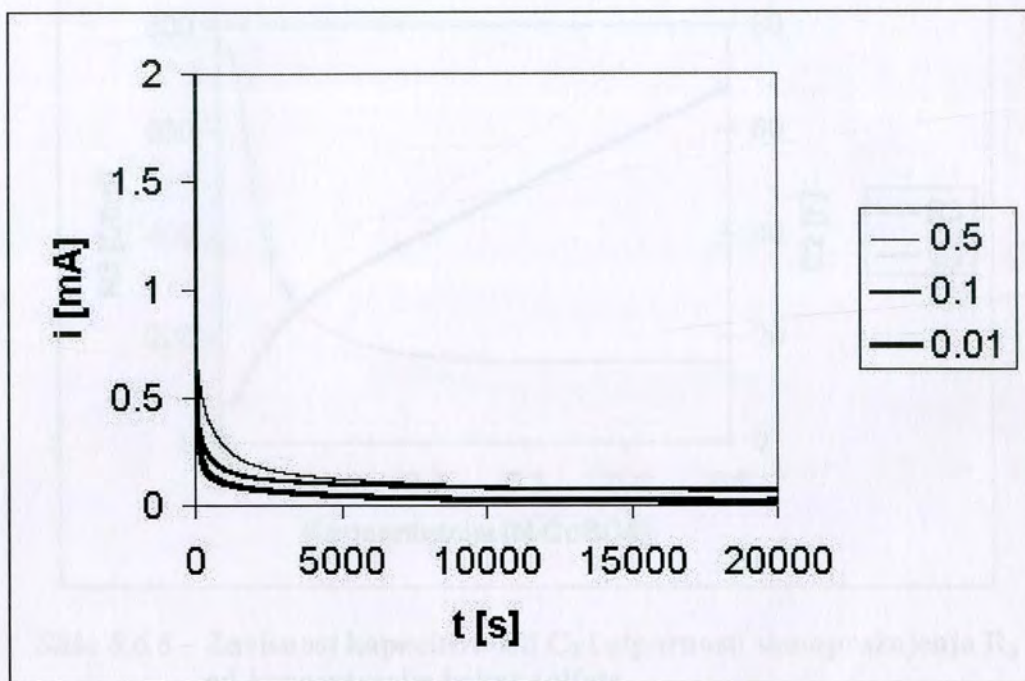


Slika 8.6.5 - Potenciostatska kriva za  $H_2$  elektrodu u rastvoru  $1M H_2SO_4+0,1M CuSO_4$  za kraće i duže vreme



Slika 8.6.6 - Potenciostatska kriva za H<sub>2</sub> elektrodu u rastvoru 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0,5M CuSO<sub>4</sub> za kraće i duže vreme



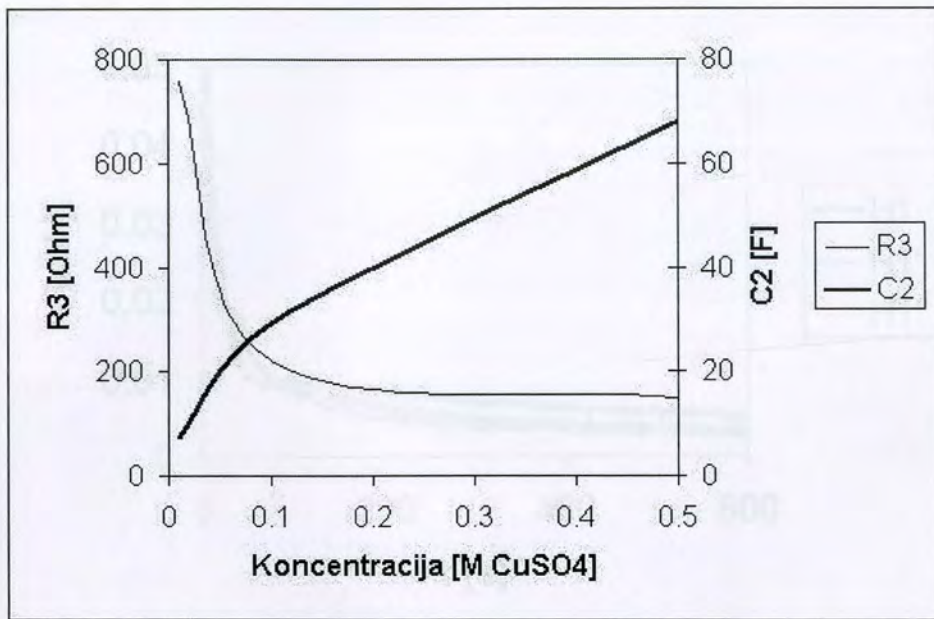


Slika 8.6.7 Familija potenciostatskih krivih za različite koncentracije bakar sulfata

Utvrđeno je da kapacitivnost  $C_2$  raste sa koncentracijom  $\text{CuSO}_4$ , ali pri tome otpornost samopražnjenja opada (tab.8.6.1, sl. 8.6.8), pa je procenjeno da je optimalna koncentracija 0,1M  $\text{CuSO}_4$ .

Tabela 8.6.1 Zavisnost najvažnijih parametara sistema od koncentracije bakar sulfata

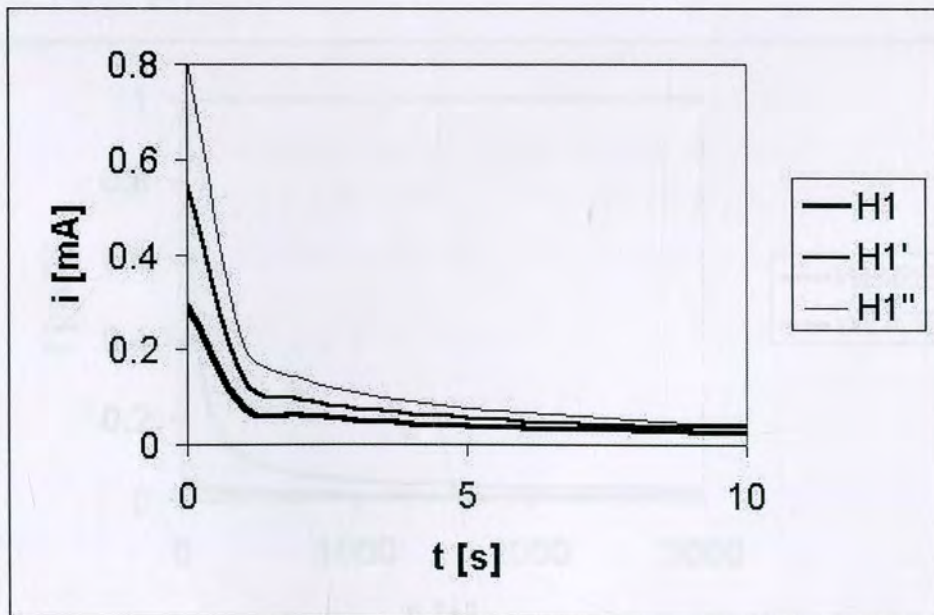
Koncentracija $\text{CuSO}_4$	$R_2$ [ $\Omega$ ]	$R_3$ [ $\Omega$ ]	$C_2$ [F]
0,01 M	35	760	7,3
0,1 M	15,5	214	28,5
0,5 M	15	163	70,9



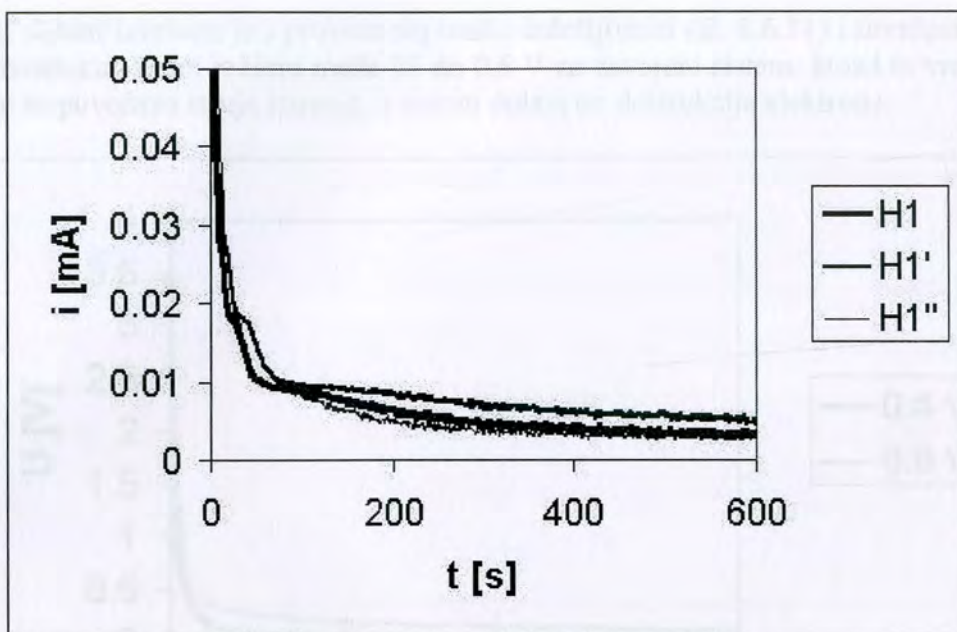
Slika 8.6.8 Zavisnost kapacitivnosti  $C_2$  i otpornosti samopražnjenja  $R_3$  od koncentracije bakar sulfata

Za tako optimizovani sistem dobijeni su parametri  $R_1 = 35 \Omega$ ;  $R_2 = 15,5 \Omega$ ;  $R_3 = 214 \Omega$ ;  $C_1 = 0,1 \text{ F}$ ;  $C_2 = 28,5 \text{ F}$

Na slici 8.6.9 prikazane su potenciostatske krive za isti materijal ( $H_1$ ), ali različitih površina radne elektrode, a u elektrolitu  $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ M CuSO}_4$ . Potvrđena je pretpostavka da su redne otpornosti ( $R_1$  i  $R_2$ ) u obrnutoj proporciji sa površinom elektrode.

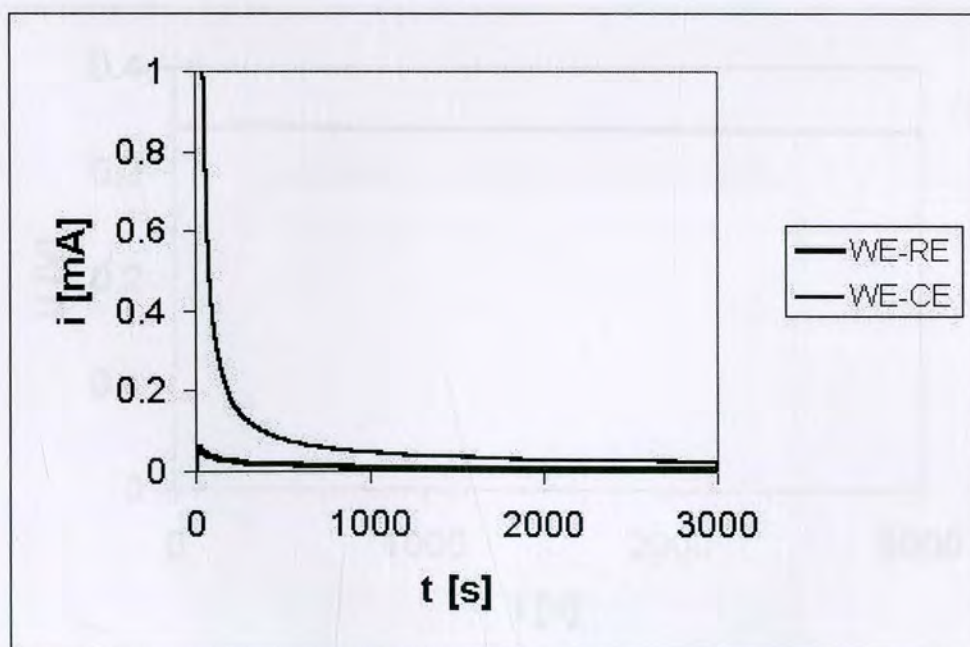


Slika 8.6.9a - Potenciostatske krive za različite radne površine elektrode od istog materijala ( $S_{H_1} = 49 \text{ mm}^2$ ;  $S_{H_1'} = 33 \text{ mm}^2$ ;  $S_{H_1''} = 43 \text{ mm}^2$ ) za kraće vreme



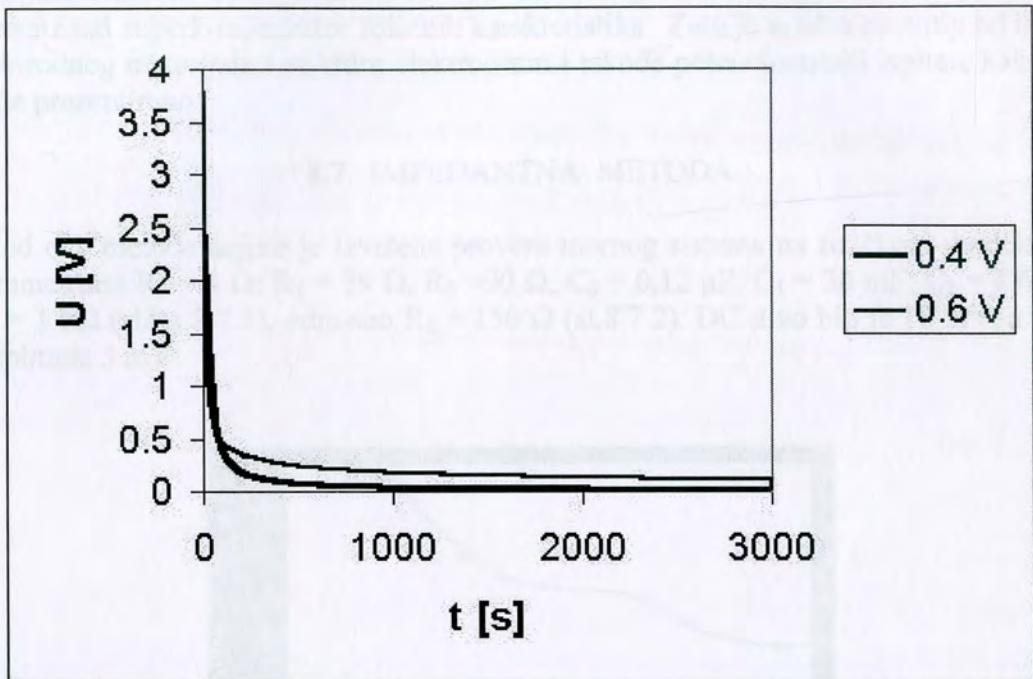
Slika 8.6.9.b - Potenciostatske krive za različite radne površine elektrode od istog materijala ( $S_{H_1}=49 \text{ mm}^2$ ;  $S_{H_1'}=33 \text{ mm}^2$ ;  $S_{H_1''}=43 \text{ mm}^2$ ) za duže vreme

Od materijala  $H_2$  urađena je elektroda za probu izrade prototipa ( $H_2P$ ). Sa njom su izvedeni potenciostatski eksperimenti u optimalnom rastvoru ( $1M H_2SO_4+0,1M CuSO_4$ ) sa ekscitacijom  $100 \text{ mV}$  u odnosu na referentnu elektrodu (kriva WE-RE na sl. 8.6.10) i u odnosu na kontraelektrodu (kriva WE-CE). Na taj način provereno je ponašanje dvoelektrodnog sistema (bez referentne elektrode), odnosno napravljen korak ka formiranju superkondenzatora.



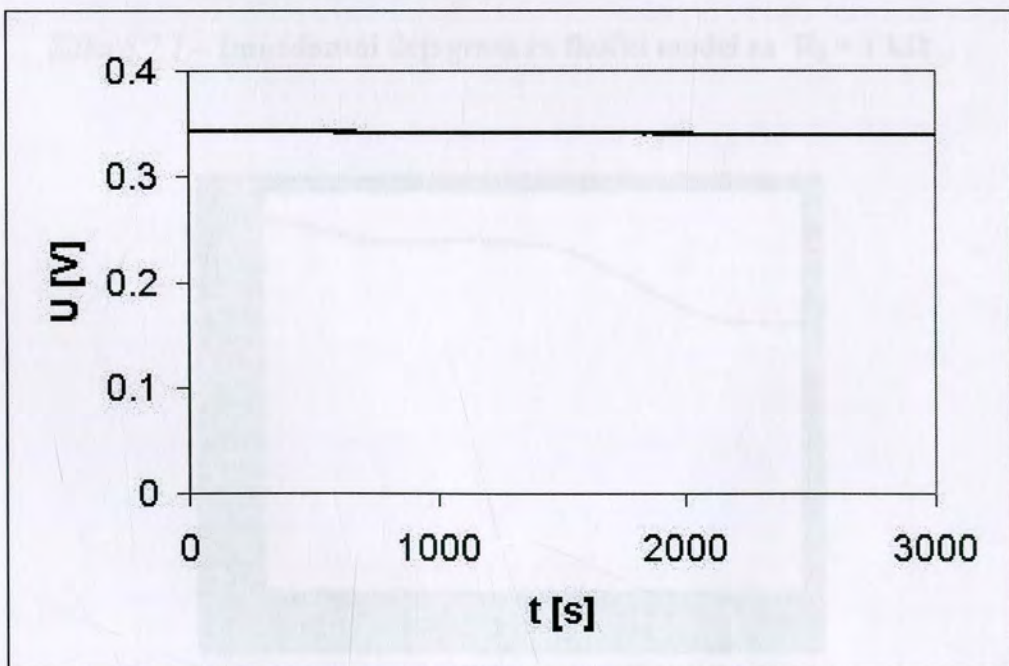
Slika 8.6.10 Potenciostatske krive za usvojeni sistem u dvoelektrodnom (WE-CE) i troelektrodnom (WE-RE) režimu

Za isti sistem izvršena je i provera naponske izdržljivosti (sl. 8.6.11) i utvrđeno je da se u dvoelektrodnom režimu može ići do 0,6 V za usvojeni sistem. Iznad te vrednosti znatno se povećava struja curenja, a potom dolazi do destrukcije elektrode.



Slika 8.6.11 Provera podnosivog napona

Takođe je provereno samopražnjenje, odnosno održavanje napona posle potenciostatskog punjenja na 0,342 V (sl. 8.6.12)



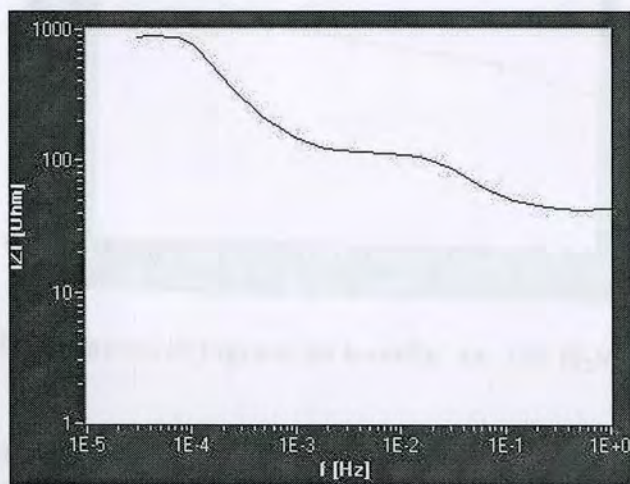
Slika 8.6.12 – Provera samopražnjenja

Smanjenje napona posle 3000 sekundi samopražnjenja bilo je ispod 1% početne vrednosti.

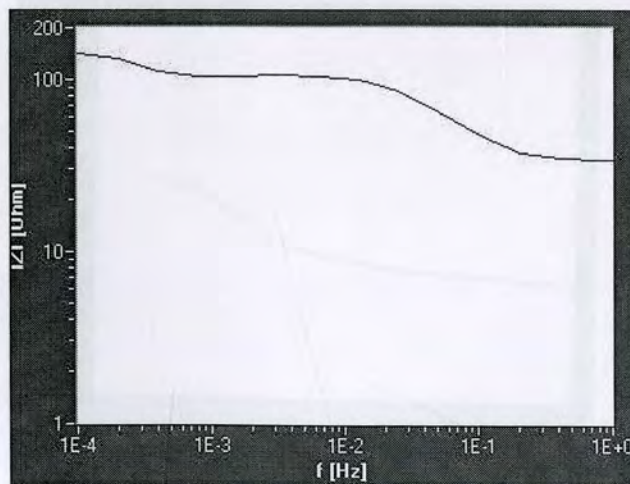
Dobijeni rezultati ukazuju da se na bazi usvojenog elektrohemijskog sistema može konstruisati superkondenzator solidnih karakteristika. Zato je urađen prototip od istog elektrodnog materijala i sa istim elektrolitom i takođe potenciostatski ispitan, kako je dalje prezentirano.

## 8.7 IMPEDANTNA METODA

I kod ove metode najpre je izvršena provera mernog sistema na fizičkom modelu sa parametrima  $R_0 = 3 \Omega$ ;  $R_1 = 39 \Omega$ ,  $R_2 = 90 \Omega$ ;  $C_0 = 0,12 \mu\text{F}$ ;  $C_1 = 30 \text{ mF}$ ;  $C_2 = 1,6 \text{ F}$  i  $R_3 = 1 \text{ k}\Omega$  (slika 8.7 1), odnosno  $R_3 = 150 \Omega$  (sl.8.7.2). DC nivo bio je 10 mV, a AC amplituda 5 mV



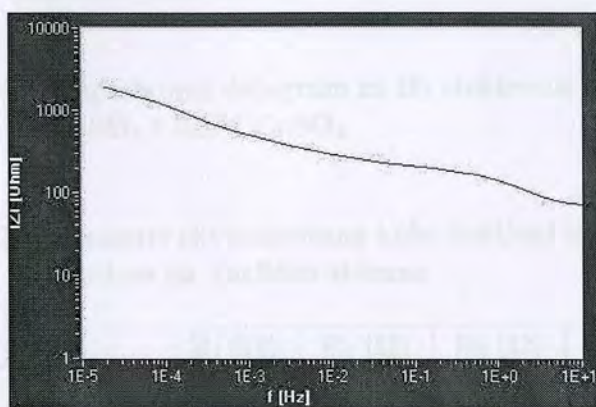
Slika 8.7 1 Impedantni dejagram za fizički model sa  $R_3 = 1 \text{ k}\Omega$



Slika 8.7 2 - Impedantni dejagram za fizički model sa  $R_3 = 150 \Omega$

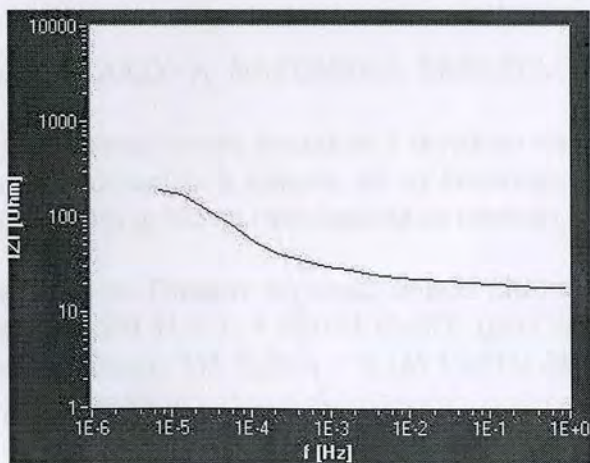
Očitavanjem nivoa platoa i prelomnih učestanosti i primenom izraza datih u analitičkom delu, uz pomoć aplikacije napisane u EXCEL-u, dobijeni su parametri.  $R_2 = 98 \Omega$ ;  $C_1 = 30 \text{ mF}$ ;  $C_2 = 1,58 \text{ F}$ ;  $R_3 = 134 \Omega$  za drugi slučaj. Utvrđeno je dobro slaganje sa stvarnim parametrima, ali je zaključeno da treba povećati DC vrednost napona i vreme njegovog delovanja pre uključenja naizmenične komponente (zbog sporog uspostavljanja stacionarnog režima).

Pošto se radi o jako dugotrajnim eksperimentima, ovom metodom ispitani su samo neki karakteristični elektrohemijski sistemi. Na slici 8.7.3 dat je impedantni dijagram za kovelinsku (K) elektrodu u rastvoru  $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ ,  $V_{\text{DC}} = 20 \text{ mV}$ ,  $V_{\text{AC}} = 5 \text{ mV}$ . Izračunati parametri kola dati su u tabeli 8.7.1

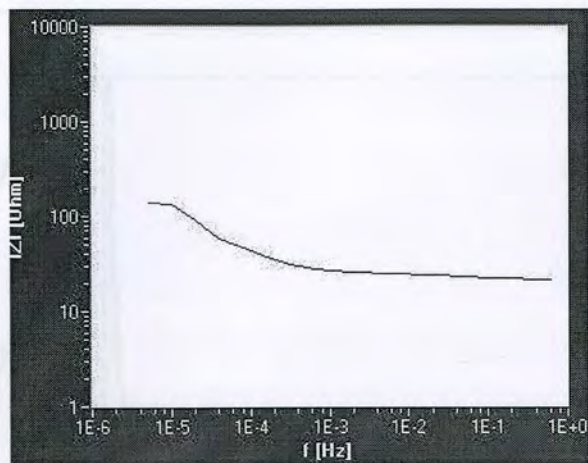


*Slika 8.7.3 - Impedantni dejagram za kovelin sa  $1\text{M H}_2\text{SO}_4$  rastvorom*

Na slici 8.7.4 prikazan je impedantni dijagram za  $\text{H}_2$  elektrodu u rastvoru  $1\text{M H}_2\text{SO}_4 + 0,1\text{M CuSO}_4$ , a na sl. 8.7.5 za isti sistem, ali sa dodatkom  $0,5\text{M CuSO}_4$ . Naponi ekscitacije bili su kao i u prethodnom eksperimentu  $V_{\text{DC}} = 20 \text{ mV}$ ,  $V_{\text{AC max}} = 5 \text{ mV}$ . Dobijeni parametri dati su u tabeli 8.7.1



*Slika 8.7.4 - Impedantni dejagram za  $\text{H}_2$  elektrodu u rastvoru  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,1\text{M CuSO}_4$*



Slika 8.7 5 - Impedantni dejagram za H<sub>2</sub> elektrodu u rastvoru H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5M CuSO<sub>4</sub>

Tabela 8.7 1 Parametri ekvivalentnog kola dobijeni impedantnom metodom za različite sisteme

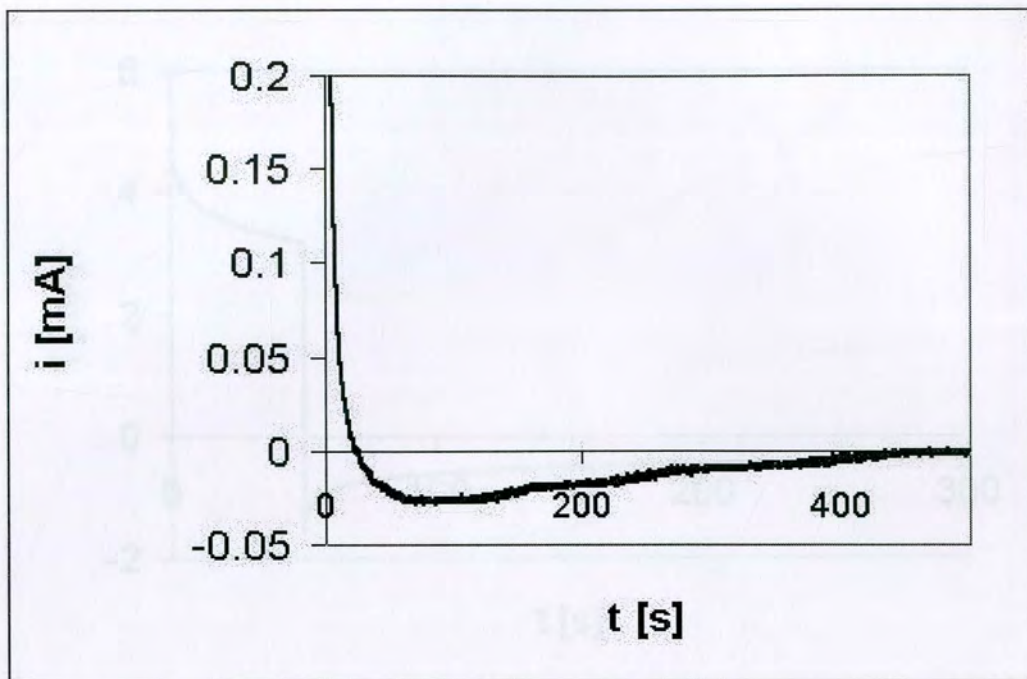
Sistem	R <sub>1</sub> [Ω]	R <sub>2</sub> [Ω]	R <sub>3</sub> [Ω]	C <sub>1</sub> [F]	C <sub>2</sub> [F]
K/1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	90	222	2760	5x10 <sup>-4</sup>	0,24
H <sub>2</sub> / 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +0,1M CuSO <sub>4</sub>	47	13,6	189	0,07	29,9
H <sub>2</sub> / 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +0,5M CuSO <sub>4</sub>	38	17,4	144	0,08	65,8

Dobijene vrednosti nedvosmisleno potvrđuju rezultate dobijene drugim metodama, pa se svakako može računati sa halkozinom kao elektrodni materijalom za superkondenzatore.

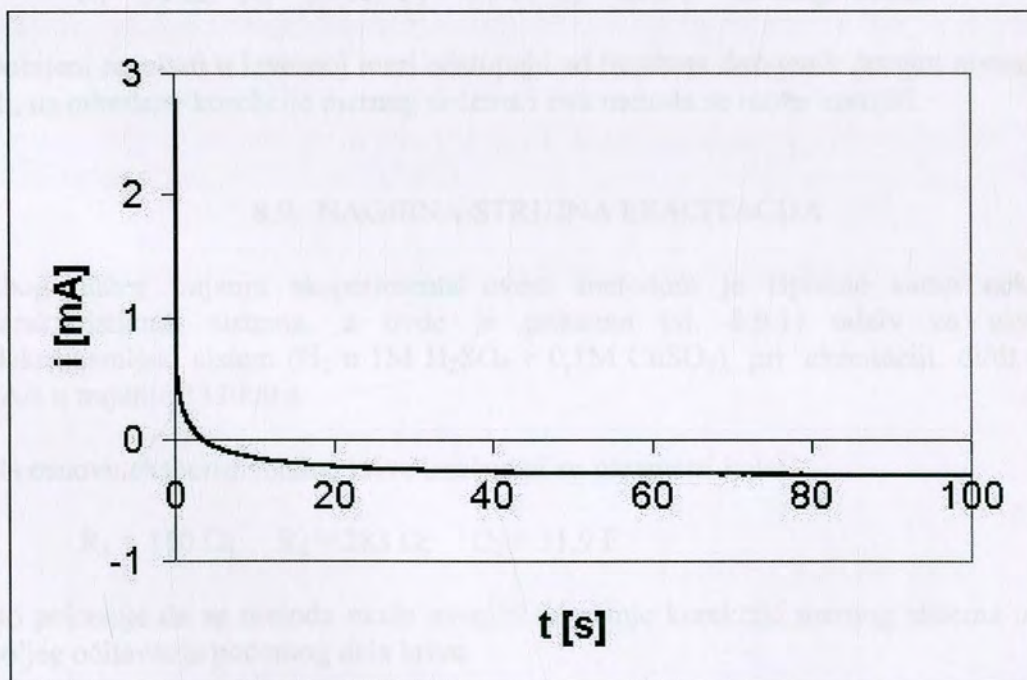
### 8.8. DIRAKOVA NAPONSKA EKSCITACIJA

Izvršeno je više eksperimenata ovom metodom i utvrđeno da se može primeniti za brzu karakterizaciju elektrohemijskih sistema, ali uz korekcije koje nisu bile moguće na sporom (P1) računaru koji je bio na raspolaganja za merenja.

Na slici 8.8.1 dat je odziv na Dirakov naponski impuls (100 mV, 0,1 s) za izabranu (H<sub>2</sub>) elektrodu u rastvoru 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,01M CuSO<sub>4</sub> (prvi sistem), a na slici 8.8.2 odziv iste elektrode u rastvoru 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,1M CuSO<sub>4</sub> (drugi sistem) pri kraćoj (0,1 s) i dužoj (50 s) ekscitaciji.

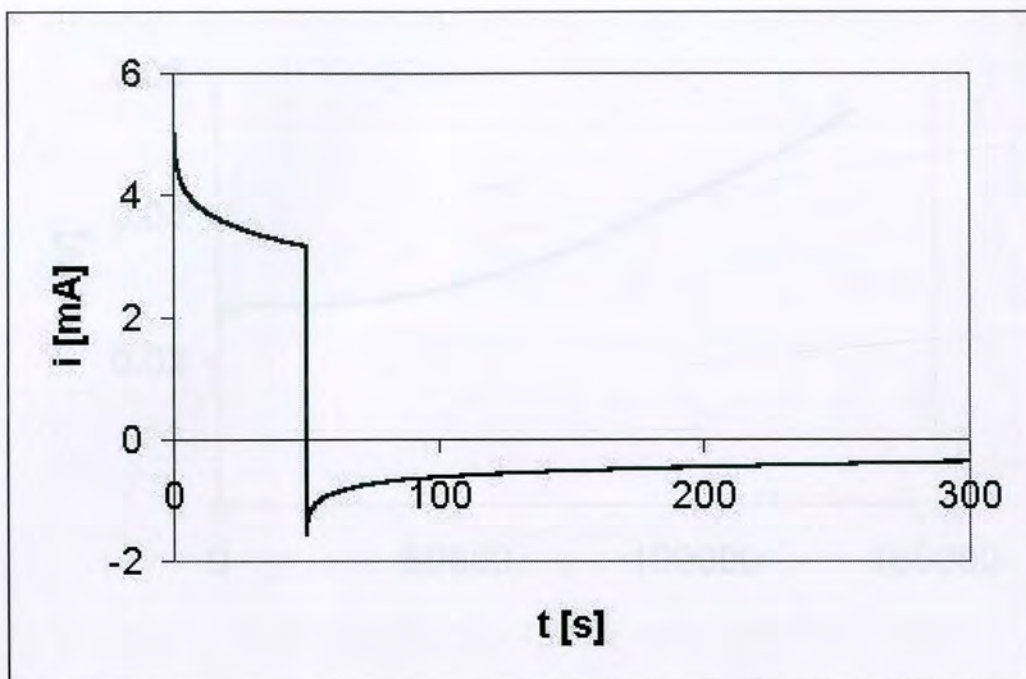


Slika 8.8.1 Odziv na Dirakov naponski impuls (500 mV; 0,1 s) za  $H_2$  elektrodu u rastvoru 1M  $H_2SO_4$  + 0,01M  $CuSO_4$



Slika 8.8.2a Odziv za  $H_2$  elektrodu u rastvoru 1M  $H_2SO_4$  + 0,1M  $CuSO_4$  pri Dirakovoj naponskoj ekscitaciji 500 mV u trajanju 0,1 s;





Slika 8.8.2b Odziv za H<sub>2</sub> elektrodu u rastvoru 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,1M CuSO<sub>4</sub> pri Dirakovoj naponskoj ekscitaciji 500 mV u trajanju od 50 s

Izračunati su parametri

$$R_1 = 90 \, \Omega; \quad R_2 = 25 \, \Omega; \quad C_1 = 0,2 \, \text{F}; \quad C_2 = 6,5 \, \text{F} \quad - \text{ za prvi } i$$

$$R_1 = 91 \, \Omega; \quad R_2 = 23 \, \Omega; \quad C_1 = 0,1 \, \text{F}; \quad C_2 = 22,2 \, \text{F} \quad - \text{ za drugi sistem}$$

Dobijeni rezultati u izvesnoj meri odstupaju od rezultata dobijenih drugim metodama, ali, uz određene korekcije mernog sistema i ova metoda se može usvojiti.

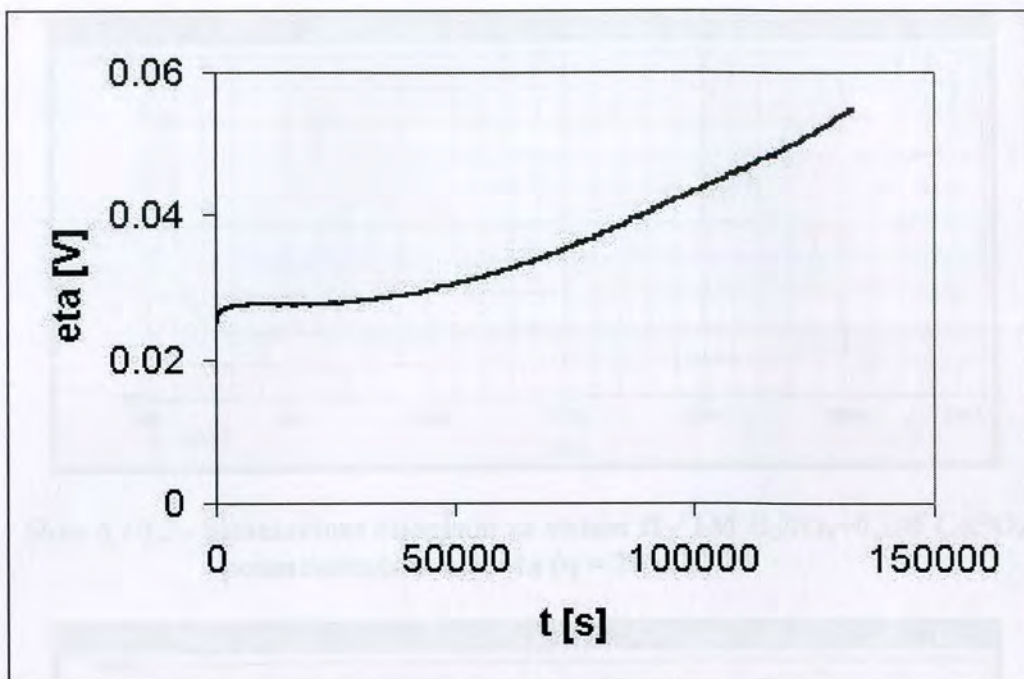
## 8.9 NAGIBNA STRUJNA EKSCITACIJA

Zbog dužeg trajanja eksperimenta ovom metodom je ispitano samo nekoliko karakterističnih sistema, a ovde je prikazan (sl. 8.9 1) odziv za usvojeni elektrohemijski sistem (H<sub>2</sub> u 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,1M CuSO<sub>4</sub>) pri ekscitaciji  $di/dt = 1,5 \, \text{nA/s}$  u trajanju 133000 s.

Na osnovu eksperimentalne krive izračunati su parametri kola.

$$R_1 = 110 \, \Omega; \quad R_2 = 283 \, \Omega; \quad C_2 = 31,9 \, \text{F}$$

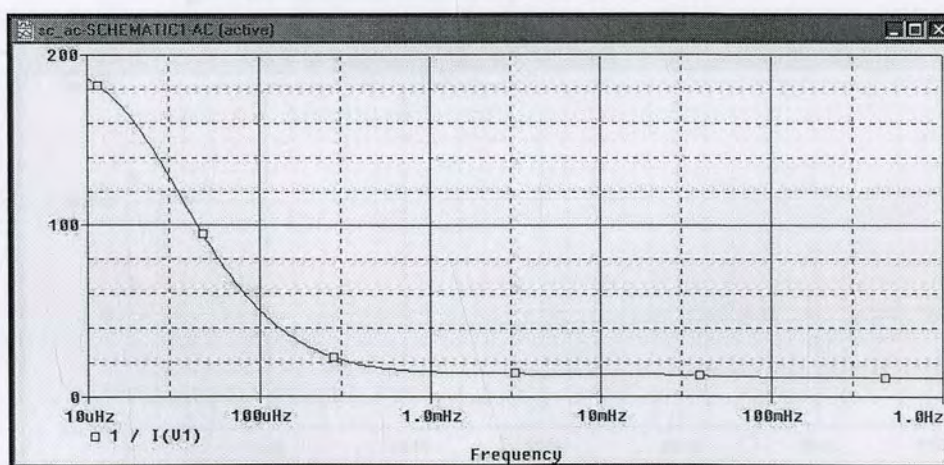
što pokazuje da se metoda može usvojiti uz manje korekcije mernog sistema u cilju boljeg očitavanja početnog dela krive.



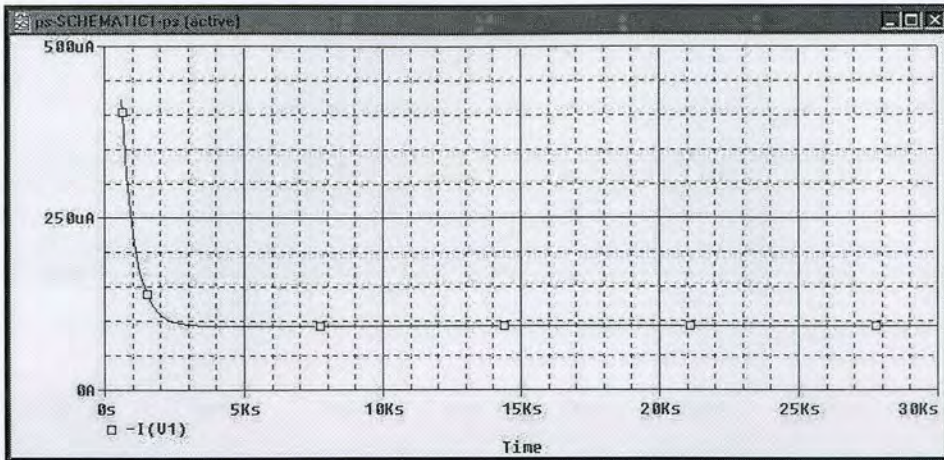
Slika 8.9.1 Odziv usvojenog sistema na strujnu nagibnu ekscitaciju

#### 8.10. PROVERA REZULTATA SIMULACIJOM U ORCAD-U

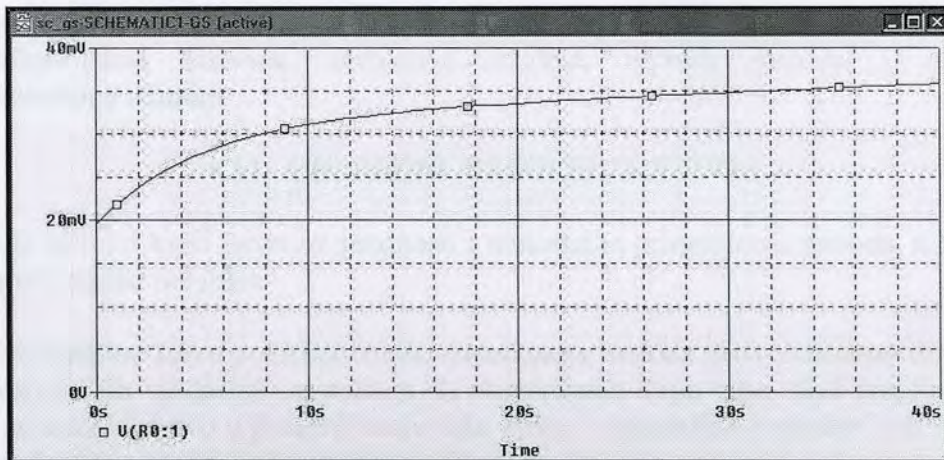
Izmereni rezultati za svaku metodu (osim ciklične voltametrije koja izlazi iz uslovno linearnog opsega) i svaki sistem provereni su simulacijom u ORCAD-u, a uz primenu usvojenog modela. Ovde su prikazani dijagrami dobijeni simulacijom za eksperimentalno utvrđene parametre ekvivalentnog kola usvojenog elektrohemijskog sistema. Može se uočiti da su oni u odličnoj saglasnosti sa eksperimentalnim dijagramima (sl. 8.10.1 do 8.10.5).



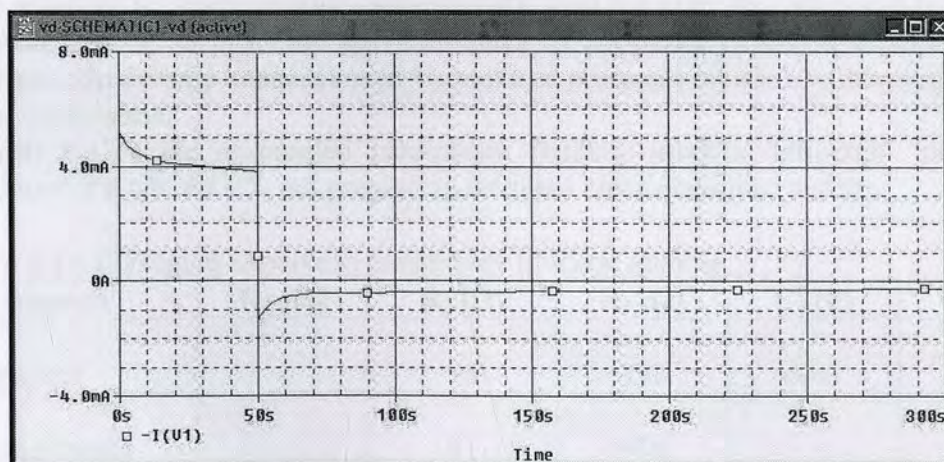
Slika 8.10.1 - Simulacioni dijagram za sistem  $H_2/ 1M H_2SO_4+0,1M CuSO_4$  - impedantna metoda



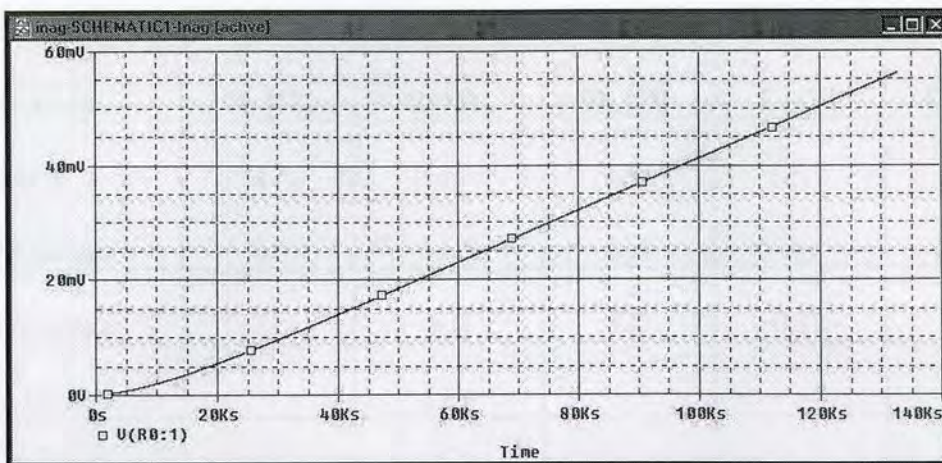
Slika 8.10.2 - Simulacioni dijagram za sistem  $\text{H}_2/ 1\text{M H}_2\text{SO}_4+0,1\text{M CuSO}_4$  - potenciostatska metoda ( $\eta = 20 \text{ mV}$ )



Slika 8.10.3 - Simulacioni dijagram za sistem  $\text{H}_2/ 1\text{M H}_2\text{SO}_4+0,1\text{M CuSO}_4$  - galvanostatska metoda ( $i = 3 \text{ mA}$ )



Slika 8.10.4 - Simulacioni dijagram za sistem  $\text{H}_2/ 1\text{M H}_2\text{SO}_4+0,1\text{M CuSO}_4$  - dirakova naponska ekscitacija ( $E = 500 \text{ mV}$ )



Slika 8.10.5 - Simulacioni dijagram za sistem  $H_2/1M H_2SO_4+0,1M CuSO_4$  - strujna nagibna ekscitacija ( $di/dt = 1,5 \text{ nA/s}$ )

Dobijeni simulacioni dijagrami još jednom potvrđuju ispravnost izabranog elektrohemijskog sistema, usvojenog modela, mernih metoda i razvijene instrumentalne tehnike.

### 8.11 UPOREDNI PREGLED METODA

Ovde će biti dat kraći osvrt na prednosti i nedostatke primenjenih metoda, a takođe i tabelarni pregled rezultata.

Eksperimentalne krive pokazale su da impedantna metoda nedvosmisleno dovodi do relativno tačnih vrednosti parametara ali eksperiment dugo traje. Kod drugih metoda mora se steći iskustvo u procenjivanju toka krive, vremenskih konstanti itd. Pri tome se impedantna metoda može uzeti za referentnu.

U slučaju da se ne raspolaze skupom opremom ili se želi brzo određivanje pojedinih parametara može se ići na neku od brzih metoda. Pokazalo se da potenciostatska daje dobre rezultate uz kraće trajanje eksperimenta, a za još brže, ali i grublje određivanje parametara može se primeniti galvanostatska ili naponska Dirakova ekscitacija. Za pouzdano određivanje kapacitivnosti  $C_2$  može se primeniti ciklična voltometrija, ali sa dugim vremenima.

U tabeli 8.11.1 dat je pregled parametara fizičkog modela dobijenih različitim metodama, a u tab. 8.11.2 isti pregled za usvojeni elektrohemijski sistem.

Tabela 8.11.1 Pregled izmerenih parametara fizičkog modela

Metoda	$R_1$ [ $\Omega$ ]	$R_2$ [ $\Omega$ ]	$R_3$ [ $\Omega$ ]	$C_1$ [F]	$C_2$ [F]
Impedantna	-	98	891	0,03	1,58
Potenciostatska	-	91	950	-	1,63
Galvanostatska	35	95	-	0,0029	1,55
Ciklična voltometrija	-	94	-	-	1,63

Tabela 8.11.2 Pregled izmerenih parametara izabranog elektrohemijskog sistema

Metoda	$R_1$ [ $\Omega$ ]	$R_2$ [ $\Omega$ ]	$R_3$ [ $\Omega$ ]	$C_1$ [F]	$C_2$ [F]
Impedantna	47	13,6	189	0,07	29,9
Potenciostatska	35	15,5	214	0,1	28,5
Galvanostatska	33	9,2	325	0,12	26
Ciklična voltometrija	-	12,1	-	-	32,2
Dirakova naponska	91	23	-	0,1	22,2
Nagibna strujna	-	20,3	283	-	31,9

S obzirom da se radi o nelinearnim elementima, da su eksperimenti rađeni u različitim uslovima i da se radi o grafičkim metodama, može se zaključiti da je slaganje rezultata zadovoljavajuće.

#### 8.12. IZBOR RADNE I KONTRAELEKTRODE I ELEKTROLITA I OPTIMIZACIJA SISTEMA

Prvi eksperimenti galvanostatskom metodom (sl. 8.4.2 i 8.4.5) pokazali su da se halkozinska  $H_2$  elektroda najbolje ponaša sa stanovišta kondenzatora velike kapacitivnosti. Kasnije je to potvrđeno i cikličnom voltametrijom (sl. 8.5.3), potenciostatskom metodom (sl. 8.6.4, 8.6.5, 8.6.6), impedantnom metodom (sl. 8.7.4, 8.7.5, tab. 8.7 1), Dirakovom naponskom (sl. 8.8.2) i nagibnom strujnom ekscitacijom (sl. 8.9 1). Zdog toda je  $H_2$  elektroda izabrana za dalji rad i sa njom se ušlo u optimizaciju sistema. Od materijala  $H_2$  napravljena je  $H_{2P}$  elektroda za završna ispitivanja, optimizaciju sistema i izradu prototipa superkondenzatora.

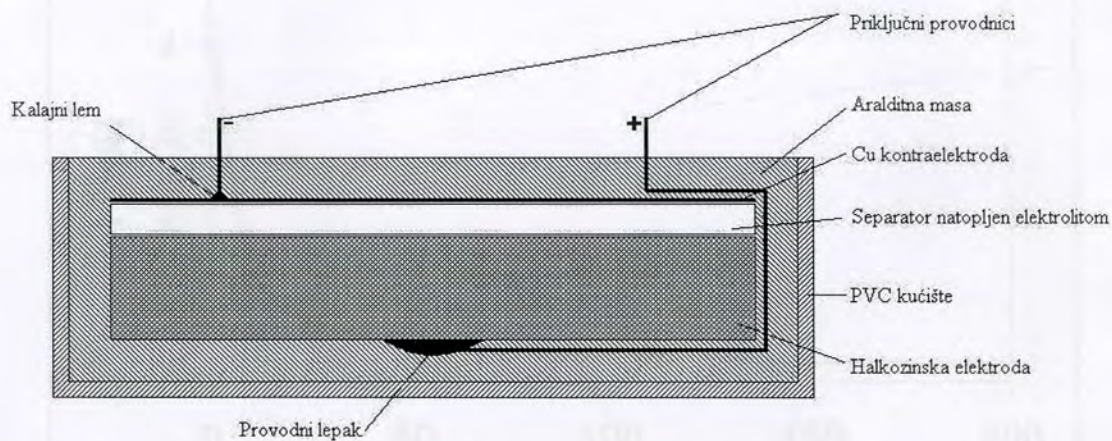
Na osnovu galvanostatskih ispitivanja (sl. 8.4.6), kao i zbog ekonomskih razloga usvojena je bakarna kontraelektroda i sa njom je urađen veći deo eksperimenata, optimizacija i sam prototip.

Izbor elektrolita eliminacijom nepovoljih sastava, sveo se na izbor koncentracije bakar sulfata kao dodatka rastvoru 1M  $H_2SO_4$ . Primenjena je potenciostatska kao jedna od brzih metoda za određivanje kapacitivnosti  $C_2$  i paralelne otpornosti  $R_3$ , važnih parametara oko kojih se mora usvojiti kompromis jer se suprotno menjaju sa koncentracijom  $CuSO_4$  (sl. 8.6.4, 8.6.5, 8.6.6, 8.6.7). Za izradu prototipa usvojena je koncentracija 0,1M  $CuSO_4$ , ali se, zavisno od aplikacije, može ići i preko 0,5M, čime se postižu znatno veće kapacitivnosti, ali zato paralelna otpornost jako pada, pa se ima brzo samopražnjenje.

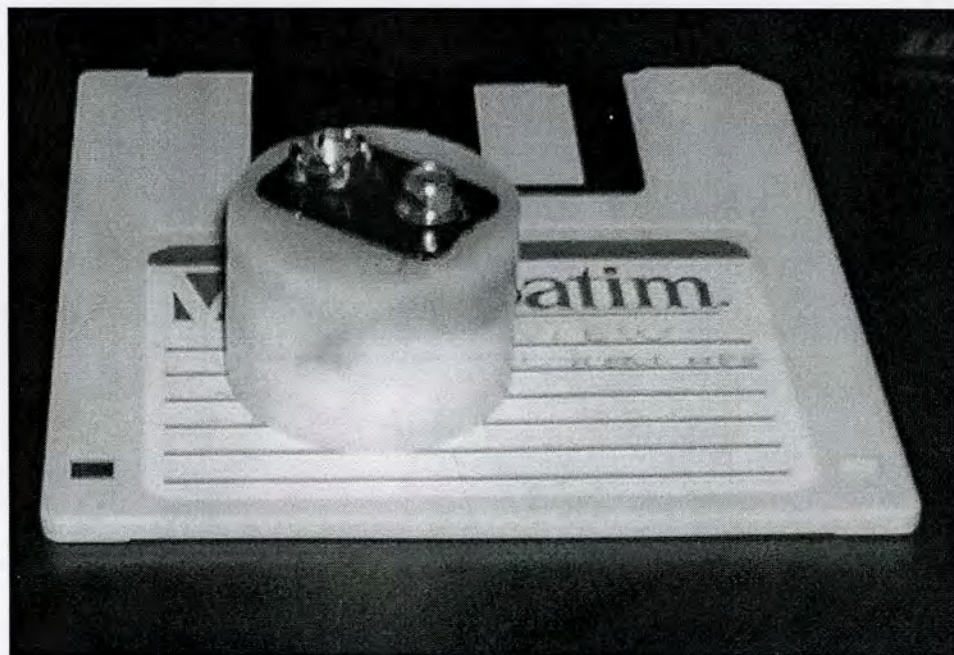
#### 8.13 IZRADA I ISPITIVANJE PROTOTIPA

Od već ispitanog materijala  $H_2$  – halkozina napravljena je probna elektroda takve konstrukcije da je posle završnih ispitivanja na nju bilo moguće nadograditi ostale elemente i time sačiniti prototip superkondenzatora. Radna površina elektrode je

86mm<sup>2</sup>, a neaktivni deo zaliven je aralditnom masom. Spoj sa priključnim bakarnim provodnikom ostvaren je provodnim srebrnim lepkom. Posle završnih ispitivanja elektrode napravljen je prototip superkondenzatora prema skici na sl. 8.13.1 Kao separator primenjen je filter papir, a natopljen je izabranim elektrolitom (1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,1M CuSO<sub>4</sub>). Fizički izgled prototipa prikazan je na sl. 8.13.2.



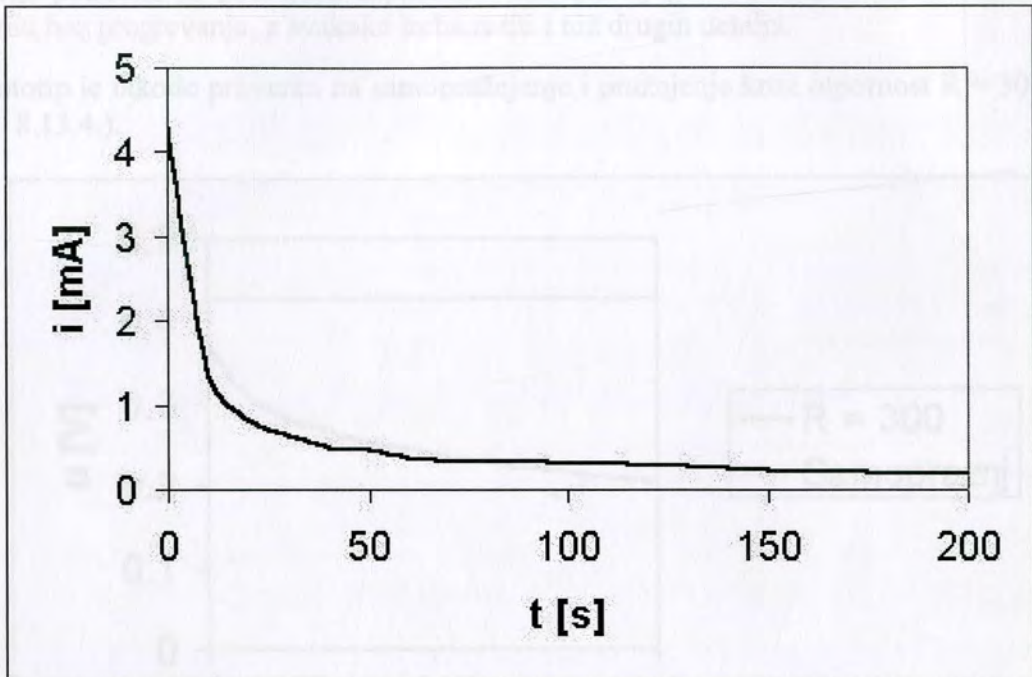
**Slika 8.13.1 – Konstrukcija prototipa superkondenzatora**



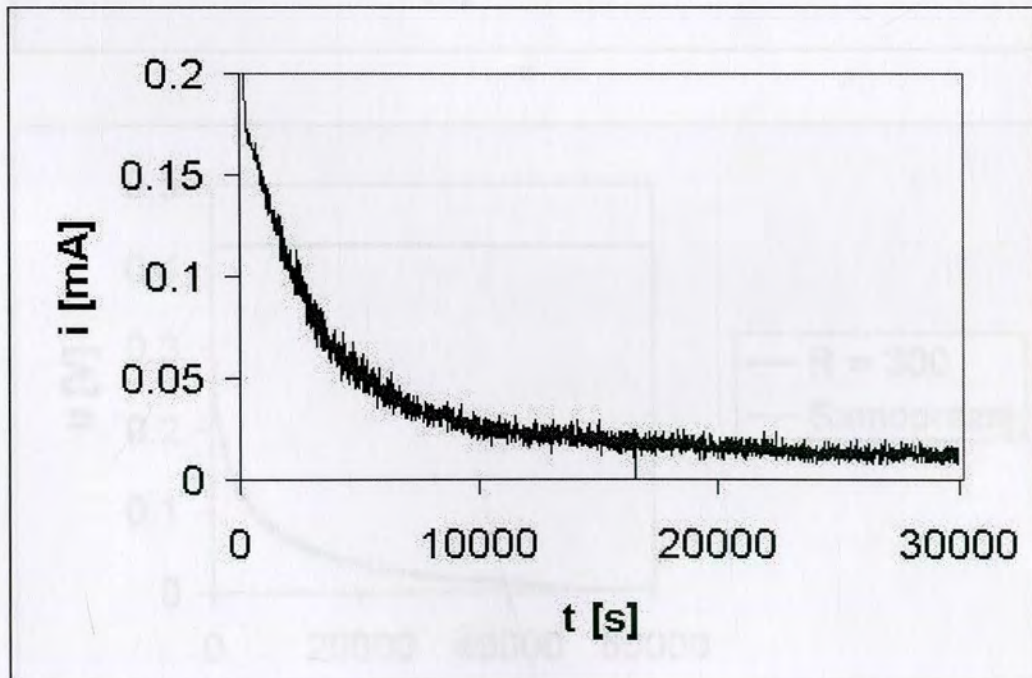
**Slika 8.13.2 – Fotografija prototipa superkondenzatora**

Osnovni parametri prototipa superkondenzatora određeni su potenciostatskom metodom (sl. 8.13.3). Dobijene su sledeće vrednosti

$$R_1 = 105 \Omega; R_2 = 75,1 \Omega; R_3 = 13,33 \text{ k}\Omega, C_1 = 0,11\text{F}; C_2 = 53,3\text{F}$$



a

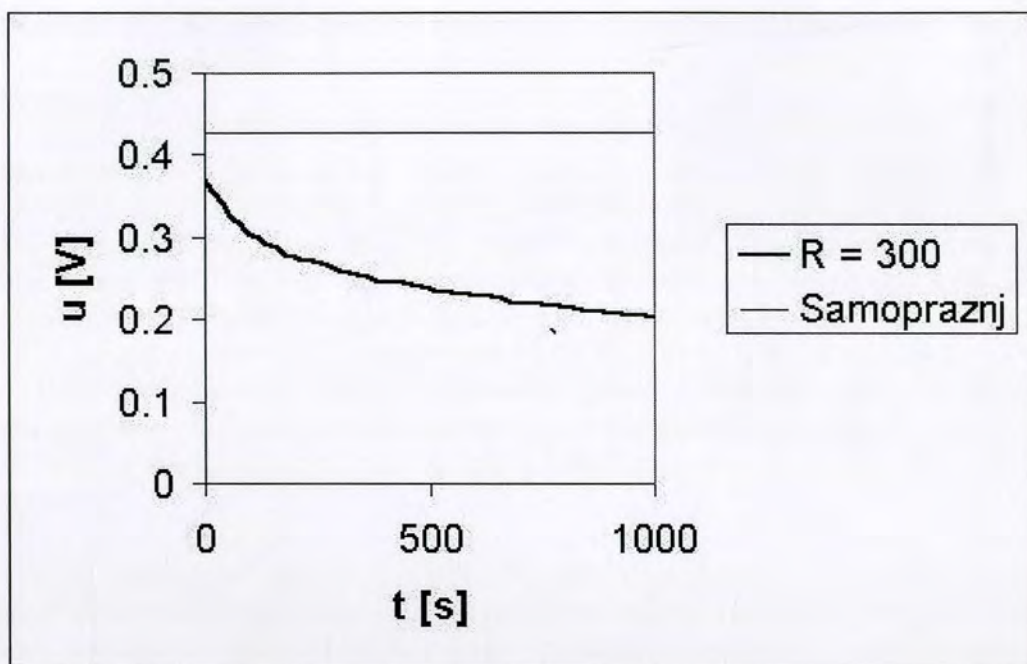


b

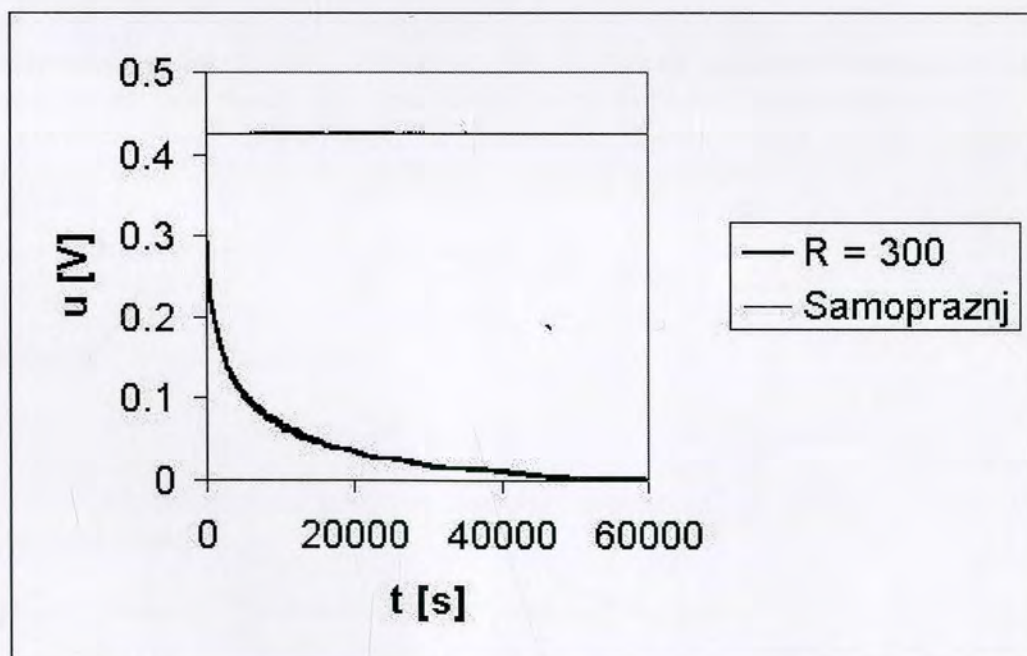
Slika 8.13.3 - Potenciostatsko ispitivanje prototipa  
a) za kraće vreme b) za duže vreme

Kapacitivnost  $C_2$  svedena na jediničnu površinu iznosi  $C_2' = 62\text{F/cm}^2$ , što je znatno manje od  $111\text{F/cm}^2$  postignutih u ispitnoj ćeliji. S druge strane redna otpornost je znatno veća, što takođe ukazuje na potrebne korekcije u pripremi i konstrukciji. Pre svega potrebno je poboljšati separator i smanjiti njegovu debljinu, radnu elektrodu rezati bez pregrevanja, a svakako treba rešiti i niz drugih detalja.

Prototip je takođe proveren na samopražnjenje i pražnjenje kroz otpornost  $R = 300\ \Omega$  (sl. 8.13.4).



a



b

Slika 8.13.4 Eksperiment samopražnjenja i pražnjenja kroz  $R = 300\ \Omega$   
a) za kraće vreme b) za duže vreme



Bez obzira na uočene nedostatke može se zaključiti da izabrani elektrohemijski sistem predstavlja dobru osnovu za dalji razvoj superkondenzatora na bazi halkozina i drugih sulfida bakra. Već postignute karakteristike omogućavaju primenu kod elektronskih sklopova sa malom potrošnjom ili kod filterskih sklopova. Interesantna moguća primena bila bi kod elektronskih detonatora sa kašnjenjem, pre svega u rudarstvu.

U poluprovodničkim krugovima, te je posebno obilje literature iz ove oblasti u naučnim časopisima i na Internetu. Objavio je uobitran posao pregleda literature i pregleda trenutnog stanja u svetu. Kao elektronski materijal najčešće se može aktivirati ugljik (dvovalentni superkondenzatori sa specifičnom kapacitivnošću oko 100 F/cm<sup>2</sup>) i različitim oksidima (superkondenzatori kod kojih specifična kapacitivnost prelazi 1000 F/cm<sup>2</sup>).

Sulfidni materijali nisu dovoljno ispitani sa stanovišta elektrodnog materijala za kondenzatori, što se istražuje u okviru ove disertacije predstavljaju ugovinu u toj oblasti. Istraženo je ponašanje prirodnih minerala sulfida bakra, a posebno kovelina (CuS) u halkozina (Cu<sub>3</sub>) u rastvoru sumporne kiseline sa i bez dodatka CuSO<sub>4</sub>. Posebno dobro ponašanje pokazao je halkozin u rastvoru 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,1M CuSO<sub>4</sub>, pa je na bazi tog sistema razvijan prototip kod koga je postignuta kapacitivnost 62 F/cm<sup>2</sup>, što se može porediti sa ugljikom materijalom. Dobijeni rezultati tražuju ne mogući priredu usvojenog sistema (memorije i drugi elektronski sklopovi sa malom potrošnjom), a takođe tražuju pravac daljeg istraživanja u cilju dobijanja još boljih parametara.

Kako bi se povećavala brzina i tačnost istraživanja je razvijena metoda, usvojeno ekvivalentno kolo i izvršena istraživanja analize sa stanovišta istraživanja metode ispitivanja (okidna voltametrija, impedančna metoda i potencijometrijska metoda), modifikovana je galvanostatična i deflaziona metoda istraživanja istih problema (napona Dinkova, struja Dinkova, nagibna strujna ekscitacija i nagibna strujna kapacitacija). Na osnovu matematičke analize odobeno se povećava za eksperimentalna istraživanja. Utvrđeno je da donje građna aktivnost kod impedančne metode mora biti reda 10<sup>3</sup> ΩHz, što standardizirani kompozitni uređaji ne omogućavaju (u analognoj tehnici to je praktično nemoguće izvesti, a kod usvojenim elektronskim sistemima nisu ni mogućine tako niske učestanosti).

Pozna analitički dobijenim performansama uređaja je hardver i softver za istraživačke metode ispitivanja (napona Dinkova, galvanostatična metoda, potencijometrijska metoda, napona Dinkova ekscitacija, nagibna strujna ekscitacija, okidna voltametrija i impedančna metoda).

Razvijenom instrumentalnom tehnikom izvršen je niz eksperimenata, kako na fizičkom nivou, tako i na analitičkim elektrohemijskim sistemima. Na osnovu dobijenih rezultata razvijeni su modeli i metode ispitivanja, a takođe optimizovan elektrohemijski sistem.

Izmereni parametri elektrohemijskog sistema zadavani su kao parametri ekvivalentnog električnog kola prema postavljenom modelu i simulirani na računaru u paketu ORCAD. Dobijene simulacione krive odlično se slažu sa eksperimentalnim čime su još jednom potvrđene analize, metode, instrumentalna tehnika i uređajna elektrohemijski sistem.

## ZAKLJUČAK

Superkondenzatori predstavljaju prvorazrednu temu kako u naučno-istraživačkim tako i u proizvođačkim krugovima, te je prisutno obilje literature iz ove oblasti u naučnim časopisima i na Internetu. Obavljen je obiman posao pregleda literature i prikaza trenutnog stanja u svetu. Kao elektrodni materijal najčešće se sreću aktivirani ugalj (dvojnosljni superkondenzatori sa specifičnom kapacitivnošću oko  $100 \text{ F/cm}^3$ ) i rutenijumdioksid (pseudokondenzatori kod kojih specifična kapacitivnost premašuje  $1000 \text{ F/cm}^3$ ).

Sulfidni materijali nisu dovoljno ispitani sa stanovišta elektrodnog materijala za kondenzatore, tako da istraživanja u okviru ove disertacije predstavljaju novinu u toj oblasti. Ispitano je ponašanje prirodnih minerala sulfida bakra, a posebno kovelina ( $\text{CuS}$ ) i halkozina ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) u rastvoru sumporne kiseline sa i bez dodatka  $\text{CuSO}_4$ . Posebno dobro ponašanje pokazao je halkozin u rastvoru  $1\text{M H}_2\text{SO}_4 + 0,1\text{M CuSO}_4$ , pa je na bazi tog sistema realizovan prototip kod koga je postignuta kapacitivnost  $62 \text{ F/cm}^2$ , što se može porediti sa ugljeničnim materijalima. Dobijeni rezultati ukazuju na moguću primenu usvojenog sistema (memorije i drugi elektronski sklopovi sa malom potrošnjom), a takođe trasiraju pravce daljeg istraživanja u cilju dobijanja još boljih parametara.

Kako bi se posmatrani sistemi što bolje ispitali postavljen je matematički model, usvojeno ekvivalentno kolo i izvršena uporedna analiza za standardne elektrohemijske metode ispitivanja (ciklična voltometrija, impedantna metoda i potenciostatska metoda), modifikovana je galvanostatska i definisane nove metode za ovu klasu problema (naponska Dirakova, strujna Dirakova, nagibna naponska i nagibna strujna ekscitacija). Na osnovu matematičke analize određeni su parametri za eksperimentalna istraživanja. Utvrđeno je da donja granična učestanost kod impedantne metode mora biti reda  $\mu\text{Hz}$ , što standardni komercijalni uređaji ne omogućavaju (u analognoj tehnici to je praktično nemoguće izvesti, a kod uobičajenih elektrohemijskih sistema nisu ni neophodne tako niske učestanosti).

Prema analitički dobijenim performansama urađen je hardver i softver za izabrane metode ispitivanja (merenje potencijala, galvanostatska metoda, potenciostatska metoda, naponska Dirakova ekscitacija, nagibna strujna ekscitacija, ciklična voltometrija i impedantna metoda).

Razvijenom instrumentalnom tehnikom izvršen je niz eksperimenata, kako na fizičkom modelu, tako i na realnim elektrohemijskim sistemima. Na osnovu dobijenih rezultata verifikovani su model i metode ispitivanja, a takođe optimizovan elektrohemijski sistem.

Izmereni parametri elektrohemijskog sistema zadavani su kao parametri ekvivalentnog električnog kola prema postravljenom modelu i simulirani na računaru u paketu ORCAD. Dobijene simulacione krive odlično se slažu sa eksperimentalnim čime su još jednom potvrđene analize, metode, instrumentalna tehnika i izabrani elektrohemijski sistem.

## L I T E R A T U R A

1. B.E.Conway, *Electrochemical supercapacitors*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999
2. R. Kotz, M. Carlen, Principles and applications of electrochemical capacitors, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 2483-2498
3. G Clerici, The supercapacitor, *Tecnologie Elettriche* 20, 6 (1993) 64-67
4. A. Bindra, Supercapacitor powers new applications, *EE Times* 923(1996) 1-2
5. R.J Bozeman, System of memorizing maximum values, US Patent No: 5539402
6. M. Rajčić-Vujasinović, Z. Stanković, Z. Stević, The consideration of the electrical circuit analogous to the copper or coppersulfide/electrolyte interfaces based on the time transient analysis, *Elektrokhimiya* 35, 3 (1999) 347- 354
7. D. Firsich, Carbon supercapacitor electrode materials, Patent: Inorganic Specialist Inc. U S Patent No: 5993996
8. M. Francis, Supercapacitor electrode and method of fabrication thereof active electrode coated with carbon particles; laminated to dielectric separator, Patent: Motorola Inc. US Patent No: 5079674
9. H. Wojtek, Process for manufacturing supercapacitor, Patent: Yardney Technical Products Inc. US Patent No: 5649982
10. X. Andrieu, L. Josset, Bifunctional electrode for an electrochemical cell or a supercapacitor and a method of producing it. Patent: Accumulateurs Fixes et de Traction S A SAFT FR, US Patent No: 5811205
11. R. Carlin, H. De Long, Supercapacitor electrochemical cell – reversible cell with nickel or palladium cathode which can oxidize to thin chloride film, for delivering high current density charge. Patent: US of America Air Force Secretary, US Patent No: 5585999
12. X. Andrieu, F Cariou, D. Cottevaille, Method of manufacturing a supercapacitor electrode, Patent: Alcatel Alsthom Cie Generale d'Electricite FR, US Patent No: 5658355
13. A. de Guibert, X.Andrieu, E. Destryker, J Fauvarque, E. Hannecart, Electrochemical energy storage devices comprising electrical conductive polymer and their uses – as a supercapacitor or as a rechargeable generator, Patent: Alcatel Alsthom Cie Generale d'Electricite FR, US Patent 52 84 723

14. Z. Stević, M. Rajčić-Vujasinović, Z. Stanković Achievements and perspectives in supercapacitors development and applying, 34<sup>th</sup> International October Conference on Mining and Metallurgy, Bor Lake, Oct. 2002, Proceedings 435-440
15. Z. Stević, Z. Stanković, M. Rajčić-Vujasinović, Kondenzatori vrlo velikog kapaciteta na bazi sulfida bakra, Naučni skup SANU Trijada. sinteza - struktura - svojstva – osnova tehnologije novih materijala, Beograd, 1999, p.103
16. Richard Smith, Ultracapacitors system design. optimizing hybrid electric vehicles with fuel cell power, Industry Search, Oct. (2000) 1-4
17. Maxwell Technologies, Kataloška dokumentacija i stručne publikacije
18. A. Burke, Ultracapacitors. why, how, and where is the technology, Journal of Power Sources 91 (2000) 37-50
19. M. Rajčić-Vujasinović, Z. Stević, Z. Stanković, Суперкондензатори, Хемијски преглед 43, 5 (2002) 108-112
20. C. Arbizzani, M. Mastragostino, F. Soavi, New trends in electrochemical supercapacitors, Journal of Power Sources 100 (2001) 164-170
21. D. Tjapkin, S. Širbegović, S. Ristić, R. Ramović, Komponente i konstruisanje elektronskih uređaja - Beograd. Nauka, 1992
22. S. Ristić, Elektronske komponente, Izd. jed. Univerziteta u Nišu, Niš, 1986
23. Д.М. Казарновский, Б.М. Тареев, Испытание электроизоляционных материалов, М. Энергия, 1969
24. Г.А. Луцейкин, Методы исследования электрических свойств полимеров, Москва, Химия, 1988
25. S. Marjanović, Elektronika Diskretna i integrisana analogna kola, Naučna knjiga, Beograd, 1987
26. AVX Products, Kataloška dokumentacija i stručne publikacije
27. B.E. Conway, W.G. Pell, Power limitations of supercapacitor operation associated with resistance and capacitance distribution in porous electrode devices, Journal of Power Sources 105 (2002) 169-181
28. G.L. Paul, Supercapacitors for load-leveling in hybrid vehicles, Power Pulse (2000) 101-105

- 29 B. W Ricketts, C. Ton-That, Self-discharge of carbon-based supercapacitors with organic electrolytes, *Journal of Power Sources* 89, 1 (2000) 64-69
30. Ch. Lin & J.A. Ritter, Carbonization and activation of sol-gel derived carbon xerogels, *Carbon* 38, 6 (2000) 849-861
- 31 C. Vix-Guterl, J Dentzer, P Ehrburger, K. Méténier, S.Méténier, S.Bonnamy, F Beguin, Surface properties and microtexture of catalytic multi-walled carbon nanotubes, *Carbon* 39, 2 (2001) 318-320
32. D. Qu, Studies of the activated carbons used in double-layer supercapacitors, *Journal of Power Sources* 109 (2002) 403-410
- 33 E. Frackowiak, F Beguin, Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors, *Carbon* 39, 6 (2001) 937-950
34. E. Frackowiak, F Beguin, Electrochemical storage of energy in carbon nanotubes. nanostructured carbons, *Carbon* 40, 10 (2002) 1775-1787
- 35 E. Frackowiak, K. Jurewicz, F Beguin, K. Szastak, S. Delpoux, Nanotubular materials as electrodes for supercapacitors, *Processing Technology* 77-78, 1-3 (2002) 213-219
36. H.B. Gu, J U Kim, H.W Song, G.C. Park, B.K. Park , Electrochemical properties of carbon composite electrode with polymer electrolyte for electric double-layer capacitor, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 1533-1536
- 37 H. Mikawa, T Nogami, H.Yashima, Batteries and electric double layer capacitors composed of activated carbon fiber electrode, *Mol.Cryst.Liq.Cryst.* 121 (1985) 259-262.
38. H. Pröbstle, C. Schmitt, J Fricke, Button cell supercapacitors with monolithic carbon aerogels, *Journal of Power Sources* 105 (2002) 189-194
- 39 M. Ishikawa, M. Ihara, M. Morita and Y.Matsuda, Electric double layer capacitors with new gel electrolyte, *Electrochimica Acta* 40 (1995) 2217-2222
40. I. Bispo-Fonseca, J Aggar, C. Sarrazin, P Simon, J.F Fauvarque, Possible improvements in making carbon electrodes for organic supercapacitors, *Journal of Power Sources* 79 (1999) 238-241
- 41 I. Tanahashi, A.Yoshida, A. Nishino, Comparison of the electrochemical properties of electric double-layer capacitors with an aqueous electrolyte and with a nonaqueous electrolyte, *Bull.Chem.Soc.Jpn.* 63, 12 (1990) 3611-3614
42. J Gamby, P.L.Taberna, P. Simon, J.F Fauvarque, M. Chesneau, Studies and characterizations of various activated carbons used for carbon/carbon supercapacitors, *Journal of Power Sources* 101 (2001) 109-116

- 43 K.H. An, K.K. Jeon, W.S. Kim, Y.S. Park, S.C. Lim, D. J Bae, J H. Lee, Characterization of supercapacitors using singlewalled carbon nanotube electrodes, *J of the Korean Phys. Soc.* 39, Dec. (2001) S511-S517
44. L. Bonnefoi, P.Simon, J.F Fauvarque, C. Sarrazin, A Dugast, Electrode optimization for carbon power supercapacitors, *Journal of Power Sources* 79, 1 (1999) 37-42
- 45 L. Bonnefoi, P.Simon, J.F Fauvarque, C. Sarrazin, J.E. Sarrau, P Lailier, Electrode compositions for carbon power supercapacitors, *Journal of Power Sources* 80, 1-2 (1999) 149-155
46. L. Bonnefoi, P.Simon, J.F Fauvarque, C. Sarrazin, J.E. Sarrau, P Lailier, Multi electrode prismatic power prototype carbon/carbon supercapacitors, *Journal of Power Sources* 83, 1-2 (1999) 162-169
- 47 L.P Jarvis, T.B. Atwater, P.J Cygan, Fuel cell/electrochemical capacitor for intermittent high power applications, *Journal of Power Sources* 79 (1999) 60-63
48. L.Y Hsu, Hsisheng Teng, Influence of different chemical reagents on the preparation of activated carbons from bituminous coal, *Fuel Processing Technology* 64 (2000) 155-166
- 49 M.D. Ingram, A.J Pappin, F Delalande, D Poupard and G Terzulli, Development of electrochemical capacitors incorporating processable polymer gel electrolytes, *Electrochimica Acta* 43 (1998) 1601-1605
50. M. Endo, Y.J Kim, T Takeda, T Maeda, T Hayashi, K. Koshiba, H. Hara, M.S. Dresselhaus, Poly (vinylidene chloride)-based carbon as an electrode material for high power capacitors with an aqueous electrolyte, *Journal of the Electrochemical Society* 148, 10 (2001) A1135-A1140
- 51 M. Лоренгель, К. Клюгер, Сравнение техники измерения переходных процессов с обычными электрохимическими методиками, *Электрохимия* 29; 1 (1993) 89-96
52. M. Ramani, B.S Haran, R.E. White, B.N Popov, Lj.Arsov, Studies on activated carbon capacitor materials loaded with different amounts of ruthenium oxide, *Journal of Power Sources* 93 (2001) 209-214.
- 53 P V.Adhyapak, T Maddanimath, S. Pethkar, A.J Chandwadkar, J.S. Negi, K. Vijayamohanan, Application of electrochemically prepared carbon nanofibers in supercapacitors, *Journal of Power Sources* 109 (2002) 105-110
54. R.S. Blakeney, Performance of a new line of large carbon double layer capacitors, 38<sup>th</sup> Power Sources Conference, June 1998, Cherry hill, NJ

- 55 R. Saliger, U.Fischer, C. Herta and J.Fricke, High surface area carbon aerogels for supercapacitors, *Journal of Non-Crystalline Solids* 225, 1 (1998) 81-85
56. S. R. Hwang and H.Teng, Capacitance enhancement of carbon fabric electrodes in electrochemical capacitors through electrodeposition with copper, *Journal of the Electrochemical Society* 149, 5 (2002) A591-A596
- 57 X. Liu, T Momma, T Osaka, All-solid state electric double layer capacitor using polymer electrolyte and isotropic high density graphite electrodes, *Chem.Lett.* 8, (1996) 625-626
58. Yau-Ren Nian and Hsisheng Teng, Nitric acid modification of activated carbon electrodes for improvement of electrochemical capacitance, *Journal of the Electrochemical Society* 149, 8 (2002) A1008-A1014
- 59 A.Laforgue, P.Simon, J.F.Fauvarque, J.F Sarrau, P.Lailler, Hybrid supercapacitors based on activated carbons and conducting polymers, *Journal of the Electrochemical Society* 148, 10 (2001) A1130-A1134
60. A.M. Christie, A.Lisowska-Oleksiak, C.A.Vincent, The lithium/polymer electrolyte interface, *Electrochimica Acta* 40, 13-14 (1995) 2405-2411
- 61 A.Yamada, J.B. Goodenough, Keggin-type heteropolyacids as electrode materials for electrochemical supercapacitors, *Journal of the Electrochemical Society* 145, 3 (1998) 737-743
62. J.M. Miller, B. Dunn, Deposition of ruthenium nanoparticles on carbon aerogels for high energy density supercapacitor electrodes, *Journal of the Electrochemical Society* 144, 12 (1997) L309-L311
- 63 C.Lin, J.A.Ritter, B.N.Popov, Characterization of sol-gel-derived cobalt oxide xerogels as electrochemical capacitors, *Journal of the Electrochemical Society* 145, 12 (1998) 4097-4102
- 64.D.A .Evans, A 170 volt tantalum hybrid TM capacitor engineering considerations, 7<sup>th</sup> International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices, Dec. 1997
- 65 D.A.Evans, High energy density electrolytic-electrochemical hybrid capacitor, 14<sup>th</sup> Capacitor and Resistor Technology simposium, Mar 1994, Carts'94 Proceedings
66. D A. Evans, Hybrid Capacitors for high/volume applications, 10<sup>th</sup> International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices, Dec. 2000

- 67 D. A. Evans, J Zheng, S. Roberson, Improved capacitor using amorphous RuO<sub>2</sub>, 9<sup>th</sup> International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices, Dec. 1999
68. D. A. Evans, S. Rackey, Hybrid capacitor applications, 8<sup>th</sup> International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices, Dec. 1998
- 69 F Fusalba, P Gouerec, D. Villers, D Belanger, Electrochemical characterization of polyaniline in nonaqueous electrolyte and its evaluation as electrode material for electrochemical supercapacitors, Journal of the Electrochemical Society 148, 1(2001) A1-A6
70. G.B. Appetecchi, F Croce, G Dautzenberg, F Gerace, S. Panero, New-generation polymer electrolytes and their impact on the technology of advanced electrochemical power sources, Gazz.Chim.Ital. 126, 7 (1996) 405-414
- 71 H.Huang, T V Nguyen, A transient nonisothermal model for valve-regulated lead-acid batteries under float, Journal of the Electrochemical Society 144, 7 (1997) 2420-2425
72. H.Kim, B.N Popov, Characterization of hydrous ruthenium oxide/carbon nanocomposite supercapacitors prepared by a colloidal method, Journal of Power Sources 104 (2002) 52-61
- 73 H.Y Lee, J.B. Goodenough, Ideal supercapacitor behavior with V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·nH<sub>2</sub>O in potassium chloride (KCl) aqueous solution, Journal of Solid State Chemistry 148, 1 (1999) 81-84
74. H.Y Lee, J.B. Goodenough, Supercapacitor behavior with KCl electrolyte, Journal of Solid State Chemistry 144, 1 (1999) 220-223
- 75 J.D Stenger-Smith, C.K. Webber, N Anderson, A.P Chafin, K.Zong, J.R. Reynold, Poly (3,4-alkylenedioxythiophene)-based supercapacitors using ionic liquids as supporting electrolytes, Journal of the Electrochemical Society 149, 8 (2002) A973-A977
76. J Hong, I. H. Yeo, W Paik, Conducting polymer with metal oxide for electrochemical capacitor, Journal of the Electrochemical Society 148, 2 (2001) A156-A163
- 77 Ch. Lin, J.A. Ritter, B.N Popov, Development of carbon-metal oxide supercapacitors from sol-gel derived carbon-ruthenium xerogels, Journal of the Electrochemical Society 146, 9 (1999) 3155-3160
78. J.P Yheng, T.R. Jow, The effect of salt concentration in electrolytes on the maximum energy storage for double layer capacitors, Journal of the Electrochemical Society 144, 7 (1997) 2417-2420



- 79 J.R.Miller, D.A. Evans, Properties and performance of hybrid aluminum electrolytic/electrochemical capacitors, 16<sup>th</sup> Capacitor and Resistor Technology Symposium (CARTS), Mar 1996
80. J Y.Kim, I.J.Chung, An all-solid-state electrochemical supercapacitor based on poly3-(4-fluorophenylthiophene) composite electrodes, Journal of the Electrochemical Society 149, 10 (2002) A1376-A1380
- 81 K. Gurunathan, A.V Murugan, R. Marimuthu, U.P Mulik, D.P Amalnerkar, Electrochemically synthesised conducting polymeric materials for applications towards technology in electronics, optoelectronics and energy storage devices, Materials Chemistry and Physics 61, 3 (1999) 173-191
82. K.H. An, Y.H. Lee, J.E. Yoo, Supercapacitor using electrode of new material method of manufacturing the same, U S Patent 6454816
- 83 K.Kvastek, V.Horvat-Radošević, Electrochemical properties of hydrous ruthenium oxide films formed and measured at different potentials, Journal of the Electroanalytical Chemistry 511, 1-2 (2001) 65-78
84. K.Lafdi, J.Myers, Novel high energy storage electric double layer supercapacitor, Patent application pending, Web reference: <http://www.sin.edu>
- 85 K.W Nam, K.B. Kim, A study of the preparation of NiO<sub>x</sub> electrode via electrochemical route for supercapacitor applications and their charge storage mechanism, Journal of the Electrochemical Society 149, 3 (2002) A346-A354
86. K. Xu, M.S. Ding,, T.R. Jow, Quaternary onium salts as nonaqueous electrolytes for electrochemical capacitors, Journal of the Electrochemical Society 148, 3 (2001) A267-A274
- 87 M. Grzeszczuk, P Poks, The double layer and redox capacitance of polyaniline electrodes in aqueous trichloroacetic acid, Journal of the Electrochemical Society 146, 2 (1999) 642-647
88. M. Mastragostino, C. Arbizzani, F Soavi, Polymer-based supercapacitors, Journal of Power Sources 97-98 (2001) 812-815
- 89 M. Mastragostino, R. Paraventi, A. Zanelli, Supercapacitors based on composite polymer electrodes, Journal of the Electrochemical Society 147, 9(2000) 3167-3170
90. M.Popall, M.Andrei, J.Kappel, J.Kron, K.Olma, B.Olsowski, ORMOCERs as inorganic-organic electrolytes for new solid state lithium batteries and supercapacitors, Electrochimica Acta 43, 10-11 (1998) 1155-1161
- 91 M.Ramani, B.S. Haran, R.E. White, B.N.Popov, Synthesis and characterization of hydrous ruthenium oxide-carbon supercapacitors, Journal of the Electrochemical Society 148, 4 (2001) A374-A380

92. M. Wohlfahrt-Mehrens, J Schenk, P.M. Wilde, E. Abdelmula, P Axmann, J Garche, New materials for supercapacitors, *Journal of Power Sources* 105 (2002) 182-188
- 93 M.Wohlfahrt-Mehrens, J.Schenk, P.M. Wilde, E.Abdelmula, P.Axmann, J.Garche, New materials for supercapacitors, *Journal of Power Sources* 105, 2 (2002) 80-86
94. P.J Sebastian, A.L. Ocampo, J.Moreira, Sintered  $\text{Mo}_x\text{S}_y(\text{CO})_n$  and  $\text{Mo}_x(\text{CO})_n$  application in oxygen reduction reaction, hydrogen evolution and supercapacitors, *International Journal of Hydrogen Energy* 26, 2 (2001) 139-143
- 95 P.M. Wilde, T.J Guther, R. Oesten, J Garche, Strontium ruthenate perovskite as the active material for supercapacitors, *Journal of the Electroanalytical Chemistry* 461, 1-2 (1999) 154-160
96. P Soudan, H.A. Ho, L. Breau, D. Belanger, Chemical synthesis and electrochemical properties of poly (cyano-substituted-diheteroareneethylene) as conducting polymers for electrochemical supercapacitors, *Journal of the Electrochemical Society* 148, 7 (2001) A775-A782
- 97 S.F Chin, S.C. Pang, M.A. Anderson, Material and electrochemical characterization of tetrapropylammonium manganese oxide thin films as novel electrode materials for electrochemical capacitors, *Journal of the Electrochemical Society* 149, 4 (2002) A379-A384
98. S. Panero, E.Spila, B. Scosati, On the use of ionically conducting membranes for the fabrication of laminated polymer-based redox capacitors, *Journal of the Electroanalytical Chemistry* 396, 1 (1995) 385-389
- 99 V.Horvat-Radošević, K.Kvastek, M.Vuković, D.Čukman, Electrochemical properties of ruthenised electrodes in the oxide layer region, *Journal of the Electroanalytical Chemistry* 482, 2 (2000) 188-201
- 100.W Ebert, M. Adamschik, P Gluche, A. FloterFloter, E. Kohn, High-temperature diamond capacitor, *Diamond and Related Materials* 8, 10 (1999) 1875-1877
- 101.X. Andrieu, L. Josset, J.F Fauvarque, Super-condensateurs polypyrrole/polypyrrole, *J Chim.Phys. Phys. Chim.Biol.* 92, 4 (1995) 879-882
- 102.Y Takasu, S. Mizutani, M.Kumagai, S. Sawaguchi, Y.Murakami, Ti-V-W-O/Ti oxide electrodes as candidates for electrochemical capacitors, *Electrochemical and Solid-State Letters* 2, 1 (1999) 1-2
- 103 Y Takasu, T Nakamura, Y Murakami, Dip-coated Ru-Mo-O/Ti electrodes for electrochemical capacitors, *Electrochemical and Solid-State Letters* 12, (1998) 1215-1216

104. Y U Jeong, A .Manthiram, Amorphous tungsten oxide/ruthenium oxide composites for electrochemical capacitors, *Journal of the Electrochemical Society* 148, 3 (2001) A189-A193
- 105 Z.C. Choi, B. S. Lee, Bottom electrode dependence of the properties of (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> thin film capacitors, *Materials Chemistry and Physics* 61, 2 (1999) 124-129
106. A. Celzard, F Collas, J.F Mareche, G Furdin, I. Rey, Porous electrodes-based double-layer supercapacitors: pore structure versus series resistance, *Journal of Power Sources* 108 (2002) 153-162
- 107 J T Bendler, T Takekoshi, Molecular modeling of polymers for high energy storage capacitor applications, *IEEE 35th International Power Sources Symposium* (1992) 373-376
108. R.N Reddy, R.G Reddy, Sol-gel MnO<sub>2</sub> as an electrode material for electrochemical capacitors, *Journal of Power Sources* 124, 1 (2003) 330-337
- 109 A. Laforgue, P Simon, J.F Fauvarque, M.Mastragostino, F Soavi, J.F Sarrau, P Lailler, M. Conte, E. Rossi, S.Saguatti, Activated Carbon/conducting polymer hybrid supercapacitors, *Journal of The Electrochemical Society*, 150 (2003) A645-A651
110. F Bloisi, L. Vicari, Laser beam manipulation by composite material electro-optic devices, *Optics and Lasers in Engineering* 39, 3 (2003) 289-408
- 111 Y Liu, T Cui, K. Varahramyan, Fabrication and characteristics of polymeric thin-film capacitor, *Solid-State Electronics* 47, 5 (2003) 811-814
112. M.Rajčić-Vujasinović, Z.Stević, Z.Stanković, Određivanje ekvivalentnog kapaciteta difuzionog sloja u procesu elektro-hemijske oksidacije kovelina, XXIX savetovanje hemičara SR Srbije, Beograd, Izvodi radova (1987) 115
- 113 M.Раичич-Вуясинович, З. Стевич, С. Джоржевич, Применение пульсирующего напряжения для окисления натурального минерала ковелина, ЖПХ, 67, 4 (1994) 594-597
114. M.Rajčić-Vujasinović, Z.Stević, Z.Stanković, Razrada ekvivalentnog električnog kola za reakcije oksidacije prirodnog minerala kovelina, XII Jugoslovenski simpozijum o elektrohemiji, Igman, 1991, 120
- 115 Z. Stević, Z. Stanković, M. Rajčić-Vujasinović, Analiza završnog dela galvanostatske krive, 18. Jugoslovenski simpozijum elektrohemiji, Vrnjačka Banja 1995, Prošireni izvodi radova, 423-426
116. Z. Stević, M. Rajčić-Vujasinović, Z. Stanković, Sulfidi bakra kao potencijalni materijali za elektrohemijske kondenzatore, Oktobarsko savetovanje, Donji Milanovac, Okt. 2000, Zbornik, Knjiga 2, 325-329

- 117 Z. Stević, M. Rajčić-Vujasinović, Z. Stanković, Matematički model anodnih reakcija na elementarnom bakru i njegovim sulfidima, XXV Oktobarsko savetovanje rudara i metalurga, Borsko Jezero, Okt. 1993, Saopštenja, I knjiga, 482-485
118. Z. Stević, M. Rajčić-Vujasinović, Z. Stanković, Brzo određivanje integralne kapacitivnosti elektrohemijskih sistema na bazi sulfida bakra, Oktobarsko savetovanje, Borsko jezero, Okt. 2001, Zbornik radova, 346-349
- 119 P Makreski, G Jovanovski, V Stefov, B. Šoptrajanov, H. Haeuseler, B. Engelen, Spectroscopic and structural study of some sulfide minerals, 3<sup>rd</sup> International Conference of the Chemical Societies of the South-Eastern European Countries on Chemistry in the New Millennium – an Endless Frontier, Sep. 2002, Bucharest, Romania, Book of Abstracts, Volume I, 324
120. Z. Stanković, M. Rajčić-Vujasinović, Z. Stević, V Fajnišević, Elektrohemijska mikro(i)reverzibilnost sistema halkopirit/elektrolit, Oktobarsko savetovanje, Borsko jezero, Oct. 2001, Zbornik radova, 346-349
- 121 Z. Stanković, M. Rajčić-Vujasinović, Z. Stević, V Fajnišević, The consequence of the micro reversibility in the system  $\text{CuFeS}_2/\text{electrolyte}$ , 34<sup>th</sup> International October Conference on Mining and Metallurgy, Bor Lake, Okt. 2002, Proceedings 423-428
122. Z. Stanković, M. Rajčić-Vujasinović, Z. Stević, V Fajnišević, The microreversibility of the system  $\text{CuFeS}_2/\text{electrolyte}$ , TMS 2002 131<sup>st</sup> Annual Meeting Exhibition, 180
- 123 Z. Stević, M. Rajčić-Vujasinović, Primena računara u sistemima za automatsko praćenje ekoloških parametara, Ekološka istina, D Milanovac, Jun 2002, Zbornik radova, 138-140
124. J.P Zheng, J Huang and T.R. Jow, The limitations of energy density for electrochemical capacitors, Journal of the Electrochemical Society 144, 6 (1997) 2026-2031
- 125 J.P Zheng, The limitations of energy density of battery/double-layer capacitor asymmetric cells, Journal of the Electrochemical Society 150, 4, (2003) A484-A492
126. Bravo electro components, Inc. Kataloška dokumentacija i stručne publikacije
- 127 Tokin Electronics (HK) Ltd. Kataloška dokumentacija i stručne publikacije
128. T.Robbins, J.M. Hawkins, Powering telecommunication network interfaces using photovoltaic cells and supercapacitors, ©1997 IEEE, INELEC®1997, Victoria Australija, 1997

- 129 A. Rufer, P. Barrade, Key developments for supercapacitive energy storage: power electronic converters, systems and control, Web reference: <http://www.epfl.ch/sharc>
130. Cap-XX Pty Ltd, Kataloška dokumentacija i stručne publikacije
- 131 A. Rufer, P Barrade, A supercapacitor-based energy-storage system for elevators with soft commutated interface, IEEE Transactions on industry applications, 38 5 (2002) 1151-1159
132. R.A. Huggins, Supercapacitors and electrochemical pulse sources, Solid State Ionics 134 (2000) 179-195
- 133 S.M. Halpin, R.L. Spyker, R.M. Nelms, R.F Burch, Application of double-layer capacitor technology to static condensers for distribution system voltage control, IEEE Transactions on Power Systems 11, 4 (1996) 1899-1902
134. R.E. Vermillion, Nonlinearity in high-C capacitors, European Journal of Physics 19 (1998) 173-178
- 135 Power Cache, Kataloška dokumentacija i stručne publikacije
136. AeroVironment, Kataloška dokumentacija i stručne publikacije
- 137 E. Faggioli, P Rena, V Danel, X. Andrieu, R. Mallant, H. Kahlen, Supercapacitors for the energy management of electric vehicles, Journal of Power Sources 84 (1999) 261-269
138. Aussie hybrid car on world tour, CSIROOnline, 148 (2000)
- 139 A.D Pasquier, I. Plitz, J Gural, S.Menocal and G Amatucci, A comparative study of Li-ion battery, supercapacitor and nonaqueous asymmetric hybrid devices for automotive applications, Journal of Power Sources 115, 1 (2003) 171-178
140. A smart high performance DC-DC converter for supercapacitor load leveling and battery bus voltage, Solectria
- 141 G Hirley, Hibrids – the new generation vehicles gain popularity, IEEE Spectrum April 2002, 14-15
142. S.-H. Lee, Electrochemical supercapacitors for optical modulation, Electrochemical and solid-state letters, 6, 2 (2003) A40-A42
- 143 H.-K. Kim and others, Electrochemical and structural properties of radio frequency sputtered cobalt oxide electrodes for thin-film supercapacitors, Journal of Power Sources 102, 1-2 (2001) 167-171
144. Ecr, Kataloška dokumentacija i stručne publikacije

- 145 M. Rajčić-Vujasinović, Z. Stanković, *Elektrohemijska sulfidnih minerala bakra i pirita*, Tehnički fakultet u Boru, Bor, 2000
146. А.А.Годвиков, *Минералогия, Недрa, Москва, 1975*
- 147 R.T Shuey, *Semiconducting ore minerals*, Elsevier, Amsterdam, 1975
148. И. Костов, И. Минчева-Стефанова, *Сульфидные минералы*, Мир, Москва, 1984
- 149 Th. Pauporte, J Vedel, *Temperature effect on copper diffusion in natural chalcocite*, *Solid State Ionics* 116, 3-4 (1999) 311-320
150. P Velasquez, D. Leinen, J Pascual, J.R. Ramos-Barrado, R. Cordova, H. Gomez, R. Schrebler, XPS, SEM, EDX and EIS study of an electrochemically modified electrode surface of natural chalcocite (Cu<sub>2</sub>S), *Journal of Electroanalytical Chemistry* 501 (2001) 20-28
- 151 E. Marchese, *Neuerungen in dem Verfahren zur Gewinnung der Metalle auf elektrolytischem Wege*, German Patent 22, 429 (1882)
152. Г Б. Свешников, *Электрохимические процессы на сульфидных месторождениях*, ЛОЛГУ, Ленинград, 1967
- 153 D.F.A Koch, *Electrochemistry of Sulfide Minerals*, *Modern Aspects of Electrochemistry* 10, Ch. 4, Ed. J.O'M. Bockris and B.E. Conway, Plenum Press, New York, 1975
154. Z. Stević, M. Rajčić-Vujasinović, Z. Stanković, *Primena personalnih računara za merenja u elektrohemijski, XXVI Oktobarsko savetovanje rudara i metalurga*, Donji Milanovac, Okt. 1994, *Knjiga radova*, 452-454
- 155 A.Despić, D Dražić. O Tatić-Janjić, *Osnovi elektrohemijske*, Naučna knjiga, Beograd, 1970
156. H.Gualous, D.Bouquain, A.Berthon, J.M. Kauffmann, *Experimental study of supercapacitor serial resistance and capacitance variations with temperature*, *Journal of Power Sources* 123 1 (2003) 86-93
- 157 M. Rajčić-Vujasinović, Z. Stević, *Primena superkondenzatora sa aspekta ekologije*, *Ekološka istina*, D. Milanovac, 2002, *Zbornik radova*, 118-121
158. M.Rajčić-Vujasinović, Z.Stević, Z.Stanković, *Karakterizacija elektrodnog sistema modelovanjem uz pomoć računara*, XI Jugoslavenski simpozij o elektrokemiji, Rovinj, 1989, *Knjiga radova*, 259-260
- 159 Milić R. Stojić, *Kontinualni sistemi automatskog upravljanja*, Građevinska knjiga, Beograd, 1978

160. J. Egert, I. Hok, G.-M. Švab, Udžbenik fizičke hemije, Naučna knjiga, Beograd, 1964
161. C. I. Mantell, Elektrokemijsko inženjerstvo, Tehnička knjiga, Zagreb, 1960
162. Z. Stanković, M. Rajčić-Vujasinović, Eksperimenti u fizičkoj hemiji, RTB Bor, Institut za bakar Bor, Indok centar, Bor, 1996
163. C. Arbizzani, M. Mastragostino, L. Meneghello, Polymer-based redox supercapacitors: A comparative study, *Electrochimica Acta* 41, 1 (1996) 21-26
164. S.J.M. Rosvall, M.J. Honeychurch, D.M. Elton and A.M. Bond, A practical approach to applying short time Fourier transform methods in voltammetric investigations, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 515, 1-2 (2001) 8-16
165. W.G. Pell, B.E. Conway, Voltammetry at a de Levie brush electrode as a model for electrochemical supercapacitor behaviour, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 500, 1-2 (2001) 121-133
166. Sh. Nohara, H. Wada, N. Furukawa, H. Inoue, M. Morita and C. Iwakura, Electrochemical characterization of new electric double layer capacitor with polymer hydrogel electrolyte, *Electrochimica Acta* 48, 6 (2003) 749-753
167. M. Rajčić-Vujasinović, V. Trujić, Z. Stević, S. Đorđević, ALSV method applied on gold alloys in 0.05 M HNO<sub>3</sub>, 3<sup>rd</sup> International Conference of the Chemical Societies of the South-Eastern European Countries on Chemistry in the New Millennium an Endless Frontier, Sep. 2002, Bucharest, Romania, Book of Abstracts, Volume I, 337
168. F. Scholz, Electroanalytical methods. guid to experiments and application, Web reference: <http://www.chemweb.com/arforms?fid=31>
169. Th. Christen, Ch. Ohler, Optimizing energy storage devices using Ragone plots, *Journal of Power Sources* 110, 1 (2002) 107-116
170. S. A. Brazill, Sh. E. Bender, N.E. Hebert, J.K. Cullison, E.W. Kristensen and W.G. Kuhr, Sinusoidal voltammetry: a frequency based electrochemical detection technique, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 531, 2 (2002) 119-132
171. A. Chu, P. Braatz, Comparison of commercial supercapacitors and high-power lithium-ion batteries for power-assist applications in hybrid electric vehicles I. Initial characterization, *Journal of Power Sources* 112 (2002) 236-246
172. I.L. Skryabin, G. Evans, D. Frost, G. Vogelmann, J.M. Bell, Testing and control issues in large area electrochromic films and devices, *Electrochimica Acta* 44 (1999) 3203-3209
173. P.C. Butler, J.F. Cole, P.A. Taylor, Test profiles for stationary energy-storage applications, *Journal of Power Sources* 78, 1-2 (1999) 176-181

174. A.D. Pasquier, I. Plitz, J Gural, S.Menocal and G Amatucci, Characteristics and performance of 500 F asymmetric hybrid advanced supercapacitor prototypes, *Journal of Power Sources* 113, 1 (2003) 62-71
- 175 Конденсаторы. Методы измерения электрических параметров. Общие положения. ГОСТ 21315.0-75, Издательство стандартов, 1976
176. C. Emmenegger, P Mauron, P Sudan, P Wenger, V Hermann, R. Gallay, A.Zuttel, Investigation of electrochemically double-layer (ECDL) capacitors electrodes based on carbon nanotubes and activated carbon materials, *Journal of Power Sources*, Web reference: <http://www.elsevier.com/locate/jpowsour>
- 177 N.Khan, N Mariun, M. Zaki, L. Dinesh, Transient analysis of pulsed charging in supercapacitors, *TENCON 2000*, Kuala Lumpur, Malaysia, Sep. 2000, *Proceedings* 3, 193-199
178. Y Guo, J Qi, Y Jiang, S. Yang, Z. Wang, H. Xu, Performance of electrical double layer capacitors with porous carbons derived from rice husk, *Materials Chemistry and Physics* 80, 3 (2003) 704-709
- 179 G P Dai, M. Liu, D.M. Chen, P X. Hou, Y Tong, H. M. Cheng, Electrochemical charge-discharge capacity of purified single-walled carbon nanotubes, *Electrochemical and Solid-State Letters* 5, 4 (2002) E13-E15
180. M. Dolle, S. Grugeon, B. Beaudoin, L. Dupont, J.-M. Tarascon, In situ TEM study of the interface carbon/electrolyte, *Journal of Power Sources* 97-98 (2001) 104-106
- 181 C. Arbizzani, M. Mastragostino, L. Meneghello, Characterization by impedance spectroscopy of a polymer-based supercapacitor, *Electrochimica Acta* 40, 13-14 (1995) 2223-2228
182. F.Bonhomme, J.C. Lassegues, L. Servant, Raman spectroelectrochemistry of a carbon supercapacitor, *Journal of the Electroanalytical Society* 148, 11 (2001) E450
- 183 G.S. Popkirov, Fast time-resolved electrochemical impedance spectroscopy for investigations under nonstationary conditions, *Electrochimica Acta* 41, 7-8 (1996) 1023-1027
184. H. Tan, X. Su, W Wei, Sh.Yao, Robust complex non-linear regression method for the estimation of equivalent circuit parameters of the thickness-shear-mode acoustic wave sensor, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 48, 1 (1999) 71-80
- 185 H. Tan, X. Su, W Wei, Sh.Yao, Robust complex non-linear regression method for the estimation of equivalent circuit parameters of the thickness-shear-mode acoustic wave sensor, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 48, 1 (1999) 71-80



186. J.R. Dygas, G.Fafileck, M.W.Breiter, Study of grain boundary polarization by two-probe and four probe impedance spectroscopy, *Solid State Ionics* 119, 1-4 (1999) 115-125
- 187 K. Darowicki, Differential analysis of impedance data, *Electrochimica Acta* 43, 16-17 (1998) 2281-2285
188. K. Darowicki The amplitude analysis of impedance spectra, *Electrochimica Acta* 40, 4 (1995) 439-445
- 189 K. Honda, T.N Rao, D.A. Tryk, A. Fujishima, M. Watanabe, K. Yasui, H. Masuda, Impedance characteristics of the nanoporous honeycomb diamond electrodes for electrical double-layer capacitor applications, *Journal of the Electroanalytical Society* 148, 7 (2001) A668-A679
190. L. Borcea, Electrical impedance tomography, *Inverse Problems* 18 (2002) R99-R136
- 191 Л. Делуи, Б. Триболле, Электрогидродинамический импеданс. способ изучения электродных процессов, *Электрохимия* 29, 1 (1993) 84-88
192. L. Kavan, P Rapt, L. Dunsch, In situ Raman and Vis-NIR spectroelectrochemic signal-walled carbon nanotubes, *Chemical Physics Letters* 328, 4-6 (2000) 363-368
- 193 M. Itagaki, T Ono, K. Watanabe, Application of electrochemical impedance spectroscopy to solvent extraction of metallic ions, *Electrochimica Acta* 44 (1999) 4365-4371
194. N Štrbac, Ž.Živković, D. Živković, I. Mihajlović, V Velinovski, Thermal analysis of the copper sulfide minerals oxidation process, 34<sup>th</sup> IOC on Mining and Metallurgy, Bor Lake, Yugoslavia, Oct. 2002, Proceedings, 389-395
- 195.О.А. Батурина, Б.Б. Дамаскин, Б.М. Графов, Параметры эквивалентных электрических схем в реальной системе  $\text{Hg}/[\text{H}_2\text{O} + 0,1\text{mNaBr} + 0,1(1-\text{m})\text{NaF}]$  *Электрохимия* 29, 8 (1993) 933-939
196. P Ferloni, M. Masrtagostino and L. Meneghello, Impedance analysis of electronically conducting polymers, *Electrochimica Acta* 41, 1 (1996) 27-33
- 197 P.G Pickup, Impedance studies of conducting polymer in fuel cell and supercapacitor electrodes, NATO Advanced Research Workshop, 2000
198. С.П. Новицкий, В.И. Кензин, А.А. Волошин, Особенности построения быстродействующих измерителей импеданса электрохимических систем, *Электрохимия* 29, 1 (1993) 138 – 143
- 199 J Jamnik, J Maier, S. Pejovnik, A powerful electrical network model for the impedance of mixed conductors, *Electrochimica Acta* 44 (1999) 4139-4145

200. В.А. Козлов, П.А. Тугаев, Нелинейные эффекты при протекании тока в электрохимической ячейке, *Электрохимия* 32, 12 (1996) 1431-1435
- 201 W.C. West, K. Sieradzki, B. Kardynal, M.N Kozicki, Equivalent circuit modeling of the  $\text{Ag}|\text{As}_{0.24}\text{S}_{0.36}\text{Ag}_{0.40}|\text{Ag}$  system prepared by photodissolution of Ag, *Journal of the Electrochemical Society* 145, 9 (1998) 2971-2974
202. Z. Stević, M. Rajčić-Vujasinović, Z. Stanković, Galvanostatic investigations of copper sulfides as a potential electrode material for supercapacitors, 3<sup>rd</sup> International Conference of the Chemical Societies of the South-Eastern European Countries on Chemistry in the New Millennium – an Endless Frontier, Sep. 2002, Bucharest, Romania, Book of Abstracts, Volume II, 97
- 203 W.F.Pickering, *Modern analytical chemistry*, Marcel Dekker, Inc, New York, 1977
204. В.Я. Карупу, *Электронная микроскопия*, Киев, Высшая школа, 1984
- 205 F Belhachemi, S. Rael, B.Davat, A physical based model of power electric double/layer supercapacitors, Web reference: <http://www.manuales.elo.utfsm.cl/>
206. E. Barsoukov, J H. Kim, K.S. Hwang, D. H. Kim, C.O. Yoon and H.Lee, Parametric analysis of electrical storage materials. new concept and application, *Synthetic metals* 117, 1-3 (2001) 53-59
- 207 P.J Mahon, G L. Paul, S. M. Keshishian, A. M. Vassallo, Measurement and modeling of the high-power performance of carbon-based supercapacitors, *Journal of Power Sources* 91 (2000) 68-76
208. Q. Yin, G.H. Kelsall, D.J Vaughan and N.P Brandon, Mathematical models for time-dependent impedance of passive electrodes, *Journal of the Electrochemical Society* 148, 3 (2001) A200-A208
- 209 B. Pettinger, K. Doblhofer, A practical approach to modeling the electrical double layer in the presence of specific adsorption of ions, *Can. J Chem.* 75, 11 (1997) 1710-1720
210. Ch. Lin, B. N Popov, H.J Ploehn, Modeling the effects of electrode composition and pore structure on the performance of electrochemical capacitors, *Journal of the Electrochemical Society* 149, 2 (2002) A167-A175
- 211 S.Trasatti, P Kurzweil, Electrochemical supercapacitors as versatile energy stores, *Platinum Metals Rev.*, 38, 2 (1994) 46-56
212. J.H.Park, J.M. Ko, O O Park, Carbon nanotube/RuO<sub>2</sub> nanocomposite electrodes for supercapacitors, *Journal of The Electrochemical Society*, 150 7 (2003) A864-A867

- 213 Е.Е. Бибик, Модель плотной части двойного слоя и равновесные электрохимические параметры поверхности, Журнал прикладной химии 72, 6 (1999) 920-924
214. D Tsamouras, L. Kobotiatis, E. Dalas, S. Sakkopoulos, An impedance study of the metal sulfide  $Cu_xZn_{(1-x)}S$  | electrolyte interface, Journal of Electroanalytical Chemistry 469, 1 (1999) 43-47
- 215 E.Karden, S. Buller, R. W de Doncker, A frequency-domain approach to dynamical modeling of electrochemical power sources, Electrochimica Acta 47 (2002) 2347-2356
216. М. Ловрич, Моделирование электрохимических задач методом численного интегрирования, Электрохимия 32, 9 (1996) 1068-1076
- 217 R.P Šimpraga and B.E. Conway, The real-area scaling factor in electrocatalysis and in charge storage by supercapacitors, Electrochimica Acta 43, 19-20 (1998) 3045-3058
218. D.H. Fritts, An analysis of electrochemical capacitors, Journal of the Electrochemical Society 144, 6 (1997) 2233-2241
- 219 В.А. Козлов, П.А. Тугаев, Влияние геометрии электрохимической ячейки на частотную зависимость ее неравновесного импеданса и тока в условиях конвективной диффузии, Электрохимия 32, 12 (1996) 1436-1443
220. Z. Lukacs, Evaluation of model and dispersion parameters and their effects on the formation of constant-phase elements in equivalent circuits, Journal of Electroanalytical Chemistry 464 (1999) 68-75
- 221 S. Buller, E. Karden, D. Kok, R.W De Doncker, Modeling the dynamic behavior of supercapacitors using impedance spectroscopy, Industry Applications Conference, Oct. 2001, Chicago, USA, 4, 2500-2504
222. H. Kim, B.N Popov, A mathematical model of oxide/carbon composite electrode for supercapacitors, Journal of the electrochemical society 150, 9 (2003) A1153-A1160
- 223 V.A. Tyagai, Faradaic noise of complex electrochemical reactions, Electrochimica Acta 16 (1971) 1647-1654
224. NI delivers new family of data acquisition devices with integrated signal conditioning. Web reference: <http://digital.ni.com/worldwide/bwco>
- 225 M. Tiitta, T.Savolainen, T Lappalainen, Development of an electrical impedance spectrometer for the analysis of wood transverse moisture gradient, Proceedings of the 12<sup>th</sup> International Symposium on Nondestructive Testing of Wood University of Western Hungary, Sopron, 13-15 September 2000

226. A.Hartov, R.A. Mazzaresse, F.R. Reiss, T.E. Kerner, K.S. Osterman, D.B. Williams, K.D. Paulsen, A multichannel continuously selectable multifrequency spectroscopy measurement system, 47 (2000) 49-58
227. A. Carullo, F. Ferraris, M. Parvis, A. Vallan, E. Angelini, P. Spinelli, Low-cost electrochemical impedance spectroscopy system for corrosion monitoring of metallic antiquities and works of art, Instrumentation and Measurement Technology Conference, Proceeding of the 16<sup>th</sup> IEEE Venice, Italy, May 1999, 3, 1680-1685
228. R. Patterson, T. Latterell, Evaluation of a commercial impedance spectroscopy instrument: inaccuracies and their corrections, Engineering in Medicine and Biology Society, Sep. 1995, 1, 651-652
229. J.R. MacDonald, Analysis of impedance spectroscopy data. problems and new directions, Engineering in Medicine and Biology Society, Nov 1994, 1, A73
230. R.L. Smith, A.V. Bray, D.K. Coates, Impedance spectroscopy as a technique for monitoring aging effects in nickel hydrogen and nickel-metal hydride batteries, Power Sources Symposium, Jun 1992, Cherry Hill, USA, 156-159
231. M. Cheney, D. Isaacson, Issues in electrical impedance imaging, IEEE Computing science engineering, 4, 2 (1995) 53-62
232. R. Greef, R. Peat, L.M. Peter, D. Pletcher, J. Robinson, Instrumental methods in electrochemistry, Ellis Horwood Limited, Toronto, 1985
233. J.G. Graeme, Applications of operational amplifiers, New York, McGraw-Hill book company, 1984
234. D.M. Pantić, J.S. Pešić, Primena linearnih integrisanih koja, Tehnička knjiga, Beograd, 1981
235. Keithley, Data acquisition and control handbook, Keithley Instruments Inc., Cleveland, USA, 2001
236. F. M. Al-Kharafi, B.G. Ateya, Effect of sulfides on the electrochemical impedance of copper in benzotriazole-inhibited media, Journal of the Electroanalytical Society 149, 6 (2002) B206-B210
237. B.B. Katemann, A. Schulte, E. J. Calvo, M. Koudelka-Hep, W. Schuhmann, Localised electrochemical impedance spectroscopy with high lateral resolution by means of alternating current scanning electrochemical microscopy, Electrochemistry Communications 4 (2002) 134-138
238. B.C. Lai, J. Y. Lee, Leakage current mechanism of metal-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-metal capacitors for memory device applications, Journal of the Electrochemical Society 146, 1 (1999) 266-269

- 239 Z. Stević, Laboratorijski pulsno reverzni strujni izvor, XXXVI konferencija ETAN-a, Beograd, 1992, II sveska, 313-317
240. Z. Stević, Pulsno-reverzni režimi u galvanotehnici, Skup centra za galvanotehniku, Bečej, 1989
- 241 BUR-BROWN COMPANY, Master Link Software Libraries, Intelligent Instrumentation Inc., Tucson, USA, 2000
242. National instruments, LabVIEW development guidelines, NI Corporation, 2000
- 243 National instruments, Integrating the internet into your measurement system, DataSocket technical overview, NI Corporation, 2000
244. National instruments, LabVIEW analysis concepts, NI Corporation, 2000
- 245 National instruments, LabVIEW getting started with Labview, NI Corporation, 2000
246. National instruments, LabVIEW measurements manual, NI Corporation, 2000
- 247 National instruments, LabVIEW user manual, NI Corporation, 2000
248. Intelligent control systems and signal processing 2003 ed. by A.E.B. Ruano, M.G Ruano, P.F Fleming, Web reference: <http://www.elsevier.com>
- 249 G Rodriguez, L. Aromataris, M. Donolo, J.Hernandez, D Moitre, Software for calculation of electric power systems parameters, Computers and Electrical Engineering 29 (2003) 643-651



Прилог 1.

## Изјава о ауторству

Изјављујем да је докторска дисертација под насловом

**Кондензатори врло велике капацитивности на бази сулфида бакра**

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис

У Београду, 24.01.14.

Zoran Stečić

Прилог 2.

## Изјава о коришћењу

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

Кондензатори врло велике капацитивности на бази сулфида бакра

која је моје ауторско дело.

Сагласан/на сам да електронска верзија моје дисертације буде доступна у отвореном приступу.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство

2. Ауторство - некомерцијално

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима

5. Ауторство – без прераде

6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци. Кратак опис лиценци дат је на следећој страници.)

Потпис



У Београду, 24. 01. 14.