

Електрохемијски суперкондензатори: Принцип рада, компоненте и активни материјали

Александар Декански, Владимир Панић

Институт за хемију, технологију и металургију - Центар за електрохемију, Универзитет у Београду, Србија

Сажетак

Кроз преглед принципа рада уређаја за динамичко складиштење енергије и њихове најновије генерације, електрохемијских суперкондензатора, као и компоненти и активних материјала који се користе за њихову израду и опис различитих приступа изради, изложено је тренутно стање у развоју истраживања суперкондензатора као важног сегмента склопова за алтернативно напајање електричном енергијом. Дискутоване су њихове предности и недостаци у односу на друге врсте електрохемијских извора струје, пре свега батерија.

Кључне речи: складиштење енергије; електрохемијски двојни слој; псеудокапацитивност; угљични материјали, оксиди метала, електропроводни полимери

Доступно на Интернету са адресе часописа: <http://www.ache.org/HI/>

ПРЕГЛЕДНИ РАД

UDC

544.6:54-126:66.03:62-405.8.004.12

Hem. Ind. **72** (4) 229-251 (2018)

1. УВОД

Зависност од конвенционалних, фосилних горива, због, између осталог, њихове све веће цене, ограничених ресурса, загађења и геополитичких односа, доводи савремено друштво у ситуацију да тражи алтернативне, обновљиве, али и јефтине, поуздане и ефикасне изворе енергије и системе за њено складиштење. Зато је шира употреба таквих извора енергије, посебно оних који ће побољшати ефикасност транспортних система један од важнијих циљева савремене науке. Један од кључних задатака у том смислу је развој система за складиштење енергије (ССЕ) који ће омогућити да се енергија природних обновљивих извора, као што су соларна, геотермална или енергија ветра, ускладишти и потом контролисано пренесе у мрежу за дистрибуцију електричне енергије. Са друге стране, потреба за повећањем ефикасности и економичности возила захтева проналажење ефикасног начина да се промена њихове кинетичке енергије ускладишти при сваком успоравању или кочењу.

Иако су ови циљеви делимично остварени развојем примарних и секундарних хемијских извора струје (у даљем тексту ови извори ће бити помињани под скраћеним колоквијалним називом – батерије) који су по правилу мале снаге, повећање ефикасности таквих система је могуће само развојем система, односно нових ССЕ, које ће обезбеђивати што већу снагу. Суперкондензатори су због своје велике снаге и дугог животног века (великог броја циклуса пуњења и пражњења) најозбиљнији кандидати за развој напредних хибридних и самосталних, како мобилних тако и стационарних ССЕ [1].

2. СУПЕРКОНДЕНЗАТОРИ КАО СИСТЕМИ ЗА СКЛАДИШТЕЊЕ ЕНЕРГИЈЕ

Суперкондензатори се могу сматрати секундарним (електро)хемијским извором струје (након пражњења могуће их јевити пута изнова пунити и поново празнити). Код примарних извора, процес пражњења је неповратан, док се секундарним изворима (акумулаторима) називају они извори код којих је реакцијама у супротном смеру могуће поново напунити извор (Ni-Cd и Ni-метал хидридни, литијум-јонски и оловни акумулатори). За разлику од батерија које енергију складиште електрохемијски – извор носиоца наелектрисања је учесник у електрохемијским реакцијама, у (супер)кондензаторима енергија се складишти електростатички, на површини материјала – облога кондензатора, и не укључује хемијску реакцију. Након пражњења, они се могу поново напунити спољним извором енергије, по правилу знатно већим бројем циклуса пуњења/пражњења у односу на батерије.

Кореспонденција: Александар Декански, ИХТМ - Центар за електрохемију, Универзитет у Београду, Његошева 12, Београд, Србија

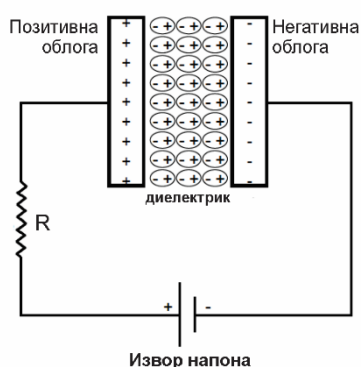
E-mail: dekanski@ihtm.bg.ac.rs

Рад примљен: 15. маја 2018.

Рад прихваћен: 22. јула 2018.

<https://doi.org/10.2298/HEMIND180515016D>





Слика 1. Схема кондензатора
Fig. 1. Capacitor scheme

Кондензатори се састоје од две проводне металне облоге одвојене диелектричном средином, слика 1. Када се на електроде доведе једносмерни напон, између облога се успоставља електрично поље. Овом пољу супротставља се оно настало усмеравањем диполних молекула диелектричне средине (пуњење кондензатора). По престанку дејства извора напона, индуковано поље проузрокује ток наелектрисања кроз отпорник R уз континуално слабљење поља (пражњење кондензатора).

Мера капацитета за складиштење енергије кондензаторског склопа јесте физичка величина капацитивност, C , директно пропорционална површини електрода, A , преко релативне електричне пермитивности диелектричне средине, ϵ_r , а обрнуто пропорционална растојању између њих, d , једначина 1. Као карактеристике кондензатора дефинишу се и ускладиштена енергија, E , која зависи од капацитивности и напона на

крајевима кондензатора, U , једначина 2, као и максимална снага, P_{max} , зависна и од отпора (*тзв.* еквивалентног серијског (унутрашњег) отпора кондензатора), R , једначина 3:

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d} \tag{1}$$

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

$$P_{max} = \frac{U^2}{4R} \tag{3}$$

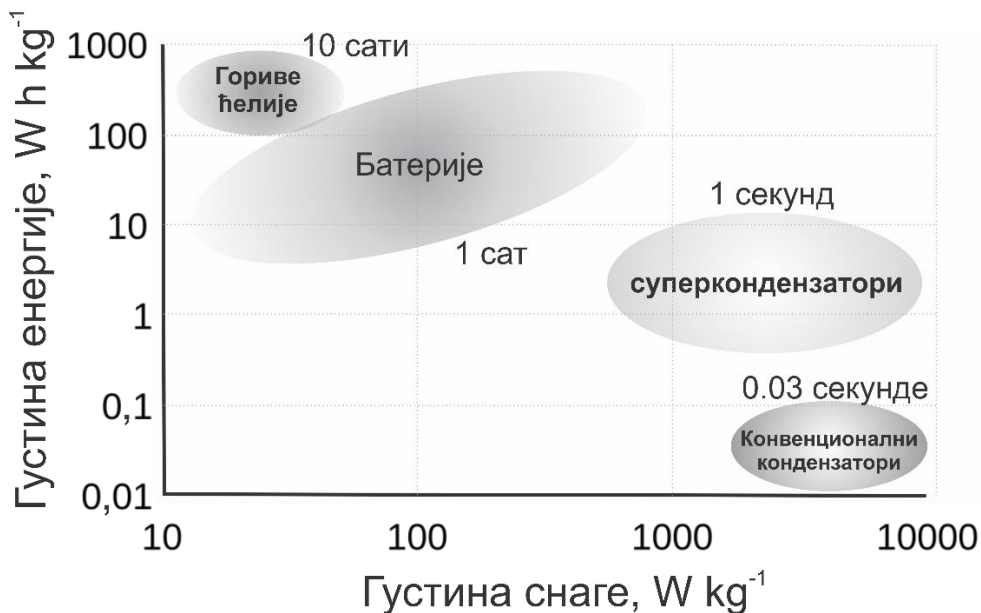
Електролитички (конвенционални) конданзатори, чије су електроде металне, имају велику густину снаге, и могу у кратком времену (реда величине десетина секунде) испоручити велику количину расположиве енергије.

Међутим, због мале површине облога и коначног растојања између њих, конвенционални конданзатори имају малу густину енергије (укупну енергију коју могу ускладиштити по јединичној маси или запремини).

Развој технологије је омогућио израду облога веома великих површина, углавном порозних, са смањеним растојањем између њих. Тиме је постигнуто да, иако нешто мањих излазних снага, кондензатори имају за неколико редова величине веће густине енергије од конвенционалних. То су суперкондензатори, код којих се метод складиштења енергије заснива на електрохемијским процесима пуњења/пражњења двојног слоја на граници фаза раствор електролита/електрода. Улогу облога, сада електрохемијског кондензатора, играју површина електроде и спољашња граница двојног слоја према раствору електролита, а диелектричну средину представљају молекули воде као растварача. Растојање d тако добија димензије дебљине двојног слоја, реда величине од неколико десетих делова nm. Снага суперкондензатора је, према томе, стотинама, па и хиљадама пута већа од снаге батерија (за исту запремину), али је количина наелектрисања коју су они у стању да складиште 3-30 пута мања, због суштински другачије природе процеса електростатичког пуњења/пражњења двојног слоја [2]. Однос густина снаге и енергије електрохемијских извора приказан је на слици 2.

У поређењу са батеријама, две велике предности суперкондензатора су не само да могу да се испразне, већ и да се напуне за мање од секунде, те да имају скоро неограничен радни век (број циклуса пуњења и пражњења). Повратно електростатичко складиштење наелектрисања изазива незнатне хемијске промене и кондензаторском склопу, за разлику од типичних редокс реакција у маси материјала електрода у батеријама. Електроде суперкондензатора немају ограничења брзине пуњења/пражњења као код редокс батеријских електрода (због коначне брзине електрохемијског преноса наелектрисања, m_j поларизационе отпорности). Највећа мана суперкондензатора, поготово оних са воденим растворима електролита, је то што не могу да обезбеде велики радни напон, због неповратних хемијских промена електролита. Поређење основних својстава кондензатора и батерија приказано је у табелама 1 и 2.

Свему овоме треба додати да су суперкондензатори велике снаге оперативни и на ниским температурама (и до $-40\text{ }^\circ\text{C}$) [4], што се код батерија тешко постиже, као и чињеницу да је функционисање суперкондензатора поузданије [2]. Нема опасности од кратког споја и неконтролисаних реакција које могу довести до нагле разградње или експлозија као код батерија.



Слика 2. Однос густина снаге и енергије електрохемијских извора струје
 Fig 2. The ratio of power density and energy density of electrochemical power sources

Табела 1. Поређење карактеристика хемијских извора струје [3]
 Table 1. The comparison of the characteristics of chemical power sources [3]

Особина	Конвенционални кондензатори	Суперкондензатори	Батерије
Специфична енергија, $W h kg^{-1}$	<0,1	1-10	10-100
Специфична снага, $W kg^{-1}$	>10000	500-10000	<1000
Време пражњења, s	10^{-6} - 10^{-3}	1-60	10^3 - 2×10^4
Време пуњења, s	10^{-6} - 10^{-3}	1-60	2×10^3 - 2×10^4
Ефикасност, %	≈ 100	85-98	70-85
Број циклуса пуњење/пражњење	скоро ∞	>500 000	≈ 1000

Табела 2. Поређење битних параметара суперкондензатора и батерија [2]
 Table 2. Comparison of essential parameters of supercapacitors and batteries [2]

Параметар	Суперкондензатори	Батерије
Механизам складиштења	Електростатички	Хемијски
Ограничење снаге	Проводљивост електролита	Кинетика електрохемијске реакције, транспорт масе
Складиштење енергије	Ограничено површином електрода	запреминско (у маси материјала)
Брзина пуњења	Велика (као и пражњења)	Кинетички ограничена
Ограничење века трајања	Нежељене реакције	Механичка стабилност, иреверзибилност реакција

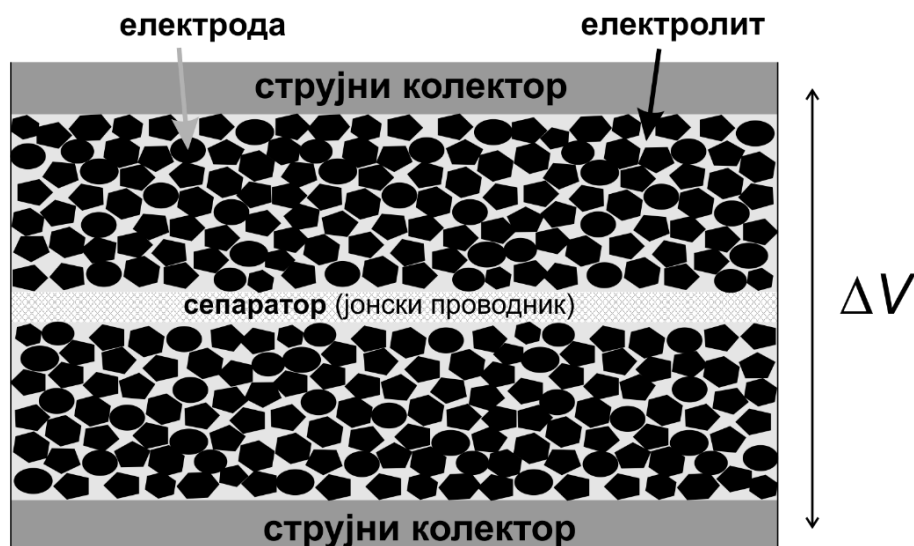
3. КОНСТРУКЦИЈА СУПЕРКОНДЕНЗАТОРА

Суперкондензатори се састоје од две електроде са сепаратором између њих, слика 3, и у ствари представља два електрохемијска кондензатора везана на ред.

Електродне стране могу бити идентичне (симетрични суперкондензатор, слика 3) или различите (асиметрични суперкондензатори), док је сепаратор натопљен раствором електролита и спречава кратки спој електродних страна. Материјал сепаратора мора да омогући јонски трансфер наелектрисања, да има велику



електричну отпорност, високу јонску проводљивост и да буде што тањи, да би се постигле најбоље карактеристике суперкондензатора. Полимерни и папирни сепаратори се користе са органским електролитима, док су керамички или сепаратори од стаклених влакана уобичајени за водене електролите. Напон разлагања раствора на електродама ограничава напон који кондензатор може да оствари пуњењем, док укупан серијски отпор кондензатора директно зависи од појединачних отпорности свих његових делова. Органски електролити имају значајно већи напон разлагања (око 3 V) од водених (1,23 V), али ови други имају много већу проводљивост, што је пожељно за уређаје велике снаге [1].



Слика 3. Схематски приказ суперкондензатора

Figure 3. Supercapacitor scheme

У зависности од механизма како се складишти енергија, електрохемијски суперкондензатори се дела на:

- **двослојне суперкондензаторе** (*Electrochemical Double Layer - ECDL*), у којима се енергије складишти раздвајањем наелектрисања на граници фаза електрода/раствор електролита;
- **псеудо кондензаторе**, који складиште енергију и додатно путем редокс реакција материјала електроде на њеној површини (не у маси, како је то код батерија) и
- **хибридне**, комбинација претходна два типа.

4. ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКИ ДВОЈНИ СЛОЈ

Електрохемијски двојни слој је структура која се формира на граници фаза када се чврсто тело (електрода) потопи у раствор електролита. У течности се, у близини површине тела, нагомилава наелектрисање које чини равнотежу наелектрисању електрона нагомиланих са стране електроде уз њену површину. Постоји више физичких модела (теорија) који описују ту структуру и распоред потенцијала кроз границу фаза чврсто-течно. На слици 4 су илустрована три основна модела: Хелмхолцов (Helmholtz) – слика 4а, дифузни или Гуи-Чепменов (Gouy-Chapman) – слика 4б и Штернов (Stern) – слика 4в.

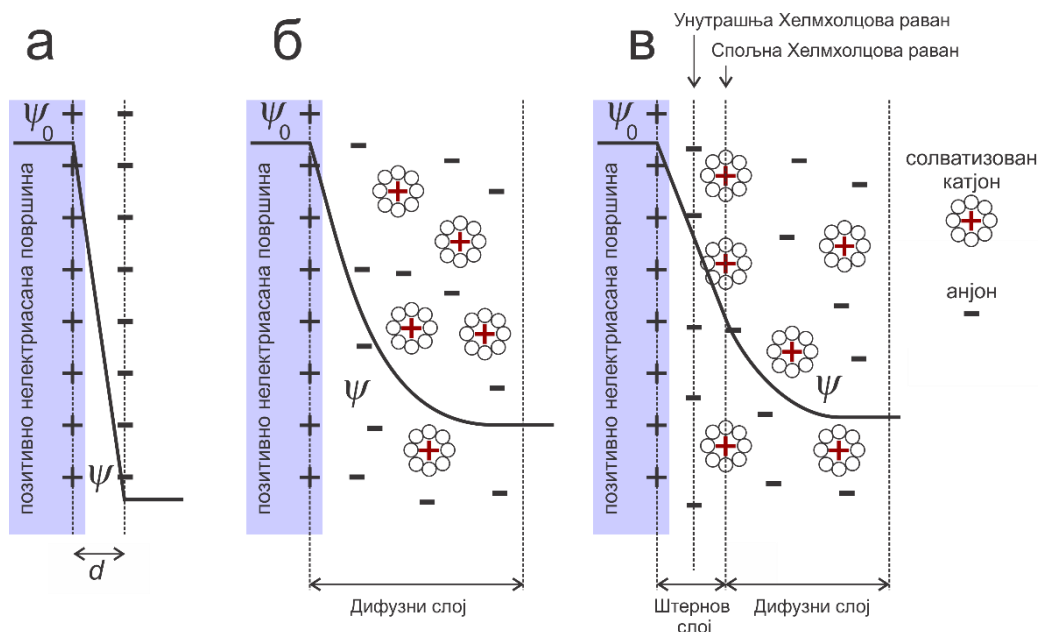
4. 1. Хелмхолцов модел

Хелмхолцов модел је врло груба апроксимација стварног стања [5,6] и претпоставља да је наелектрисање површине неутралисано јонима супротног наелектрисања који се налазе на растојању d (растојање од површине до центра наелектрисања слоја јона у течности). Распоред потенцијала (ψ) са одстојањем од површине електроде у таквом слоју је линеаран, слика 4а.

4. 2. Дифузни или Гуи-Чепменов модел

Према дифузном моделу наелектрисање са стране течности које неуралише наелектрисање површине електроде није распоређено у једној равни. Јони у раствору имају тежњу да дифундују у масу раствора, али је смер дифузије супротан смеру електричног поља, па је концентрација јона у дифузном слоју пропорционална количини наелектрисања са стране електроде и директно утиче на дебљину дифузног слоја. По овом моделу, концентрација јона уз наелектрисану површину следи Болцманову расподелу, али је показано да модел не може

да опише двојни слој у растворима великих концентрација електролита [5]. Експериментално је добијено да је двојни слој дебљи него што то прорачуни по моделу предвиђају.



Слика 4. **а** - Хелмхолцов ; **б** - дифузни или Гуи-Чепменов и **в** - Штернов модел електрохемијског двослоја
 Figure 4. **а** – Helmholtz; **б** - Diffuse or Gouy–Chapman's and **в** - Stern's model of electrochemical double layer

4. 3. Штернов модел

Да би превазишао ограничења дифузног модела, по којем су јони тачкаста наелектрисања која се могу приближити површини без ограничења, Штерн уводи јоне са коначним пречником са ограниченим приступом површини електроде. По овом моделу уз површину се формира дефинисан слој површински адсорбованих јона – Хелмхолцов слој, уз саму површину специфично (унутрашња Хелмхолцова равна), а даље од ње неспецифично (спољашња Хелмхолцова равна) адсорбовани јони [7]. Овај модел се тако може схватити као комбинација претходних модела - уз површину се формира Хелмхолцов, а даље од површине Гуи-Чепменов слој.

4. 4. Електрохемијски двојни слој у суперкондензаторима

Поменути модели могу мање или више успешно описати двојни слој на равним површинама, али како се суперкондензатори заснивају пре свега на нанопорозним материјалима (углавном угљеничним) њихова примена у разумевању процеса складиштења наелектрисања у таквим материјалима није довољна.

Процес пуњења суперкондензатора чини кретање електрона од позитивне ка негативној електроди кроз спољашње струјно коло. У електролиту зато долази до нагомилавања катјона уз негативну, а анјона уз позитивну электроду, уз формирање електрохемијског двослоја који ће неутралисати спољашње нагомилавање наелектрисања. При пражњењу, електрони путују у супротном смеру, а обе врсте јона заузимају друге позиције, уз реструктурирање двојног слоја.

Кретање јона у порама порозне средине условљено је величином пора. Ако су оне исувише мале, површина у њима је теже доступна јонима при брзом пуњењу/пражњењу и не доприноси у пуној мери укупној капацитивности кондензатора. Зато не постоји линеарна зависност између капацитета суперкондензатора и специфичне површине активног материјала (електроде) онако како предвиђа једначина (1) [8,9]. Експериментално је показано да су поре мање од неколико nm готово недоступне солватисаним јонима [10,11].

Са индустријске тачке гледишта велике поре, које чине да велики део запремине 3Д порозне електроде, остају неискоришћене за складиштење наелектрисања и нису пожељне, као ни узане и дубоке поре које су тешко приступачне електролиту и такође не доприносе укупном капацитету ћелије. Лако је закључити да су у активном материјалу пожељне и плитке поре велике површине, лако доступне електролиту [12]. Међутим, пожељан је и одређени, мањи број већих пора (ширих од 2 nm), равномерно распоређених у маси активног материјала [13], које ће омогућити брз и лак приступ електролита површини малих пора, у којима се складишти највећи део наелектрисања.

5. ПСЕУДОКАПАЦИТИВНОСТ

Псеудокапацитивно понашање подразумева капацитивно складиштење наелектрисања које потиче из веома брзих реверзибилних површинских Фарадејских оксидо-редукционих, електросорпционих или интеркалационих процеса. Електрични одговор псеудокапацитивних материјала је толико брз и реверзибилан, у великој мери поларизабилан, да се они формално могу сматрати кондензаторима. Такви материјали складиште наелектрисање комбинованим капацитивним и псеудокапацитивним механизмом.

Псеудокапацитивна својства материјал може исказивати као суштинску (intrinsic) или условљену (extrinsic) особину [14]. Другим речима, то својство може бити (скоро) независно од морфологије и величине честица – intrinsic, или се испољавати само под одређеним условима нано-величине честица одређене морфологије, док материјал у маси нема такво својство – extrinsic.

Псеудокапацитивни механизам складиштења енергије могу укључити различите процесе: подпотенцијално таложење, оксидо-редукционе реакције оксида прелазних метала, интеркалациони псеудокапацитет и реверзибилно доповање/деповање проводних полимера [2,15–17].

Капацитет псеудо кондензатора може бити и до 100 пута већи од електрохемијских двослојних суперкондензатора, али им је карактеристика снаге знатно лошија, јер по правилу укључују и неки Фарадејски процес, спорији од електростатичког пуњења/пражњења двојног слоја [18]. Угљенични материјали, метални оксиди и проводни полимери се најчешће користе за израду оваквих суперкондензатора.

Подложност механичким променама током пуњења/пражњења чини да овакви суперкондензатори имају малу механичку стабилност и краћи век трајања [19].

Како су за укупне карактеристике суперкондензатора, поред активног материјала (електрода) [4], одговорни и струјни колектор, електролит и сепаратор, у даљем тексту ће бити детаљније описан сваки од ових делова ћелије.

6. КОМПОНЕНТЕ СУПЕРКОНДЕНЗАТОРА

6. 1. Струјни колектор

Како укупни отпор (ЕСО) мора бити што је могуће мањи, то подразумева и минимални контактни отпор на граници активног материјала и струјног колектора. Зато се струјни колектори често подвргавају различитим третманима који ће то обезбедити. Код суперкондензатора са органским електролитима најчешће се користе алуминијумске фолије или мрежице, претходно третиране на одговарајући начин. Генерално, наноструктурни материјали са великом контактном површином обезбеђују добар контакт на граници активни материјал/струјни колектор.

6. 2. Електролит

Да би обезбедио најбоље карактеристике целог уређаја, електролит мора имати добру проводљивост, температурну и електрохемијску стабилност (напонски прозор - опсег напона у коме не долази до електрохемијске разградње раствора електролита), малу вискозност, малу испарљивост и токсичност, ниску цену и велику чистоћу [20]. Начини да се то постигне су многоструки, али најчешће је погодан избор смеше растварача и подешавање рН вредности електролита што доводи до задовољавајућих решења. У сваком случају, прелиминарна истраживања одређивања напонског прозора који обезбеђује сигурно и реверзибилно функционисање неког пара активни материјал/електролит су неопходна да би се осигурала добра својства и функционалност неког суперкондензатора.

Електролити који се углавном користе у суперкондензаторима се могу поделити на водене и органске. Водени ограничавају напонски прозор на око 1 V, због разградње воде као растварача на напонима већим од 1,23 V, док органски електролити омогућују напоне ћелија и преко 3 V [1,21]. Са дуге стране, органски електролити имају и до 30 пута већи специфични отпор, што смањује потенцијалну снагу суперкондензатора [4]. Водени електролити омогућавају и много веће капацитивности због већих достижних концентрација, мањег јонског радијуса и велике електричне пермитивности молекула воде у односу на органске, који уз то имају много већу цену. Органски електролити захтевају пречишћавање и уклањање воде, у циљу спречавања разградње и постизања већег напона, што повећава њихову цену. Генерално, садржај воде не сме бити већи од 3-5 ppm [21].

Својства електролита са више аспеката морају бити таква да обезбеде оптимална својства суперкондензатора. На првом месту његова концентрација мора бити таква да се избегне њено знатно смањивање током пуњења, посебно код органских електролита (ефект гладовања електролита – electrolyte starvation effect) [21]. Ако је она прениска, то може довести до губитка оптималних својстава суперкондензатора иако је активни

материјал и даље у добром стању. Обично је концентрација од 0,2 М за 1–1 електролите са типичним вредностима покретљивости јона довољна за рационално функционисање кондензатора [4].

Најчешће коришћени органски електролити су ацетонитрил и пропилен-карбонат. Док први омогућава високу концентрацију растворених соли, али је отрован, други је много сигурнији по околинину, омогућава велики радни напон, има велики температурни опсег рада, али мању, мада задовољавајућу проводљивост. Соли које се користе у органским електролитима су најчешће различити тетра-флуороборати (као што су нпр. Тетраетиленамонијум- или триетилметиламонијум-флуороборат). Асиметрична структура молекула соли, са нижом енергијом кристалне решетке, повећава њихову растворљивост.

Нискотемпературне јонске течности (room temperature ionic liquids - RTILs), чисте органске соли без растварача, течне на амбијенталним температурама, све чешће се користе као електролити у суперкондензаторима. Оне су неиспарљиве, слабо запаљиве и отпорне на топлоту, са својствима недостижним за конвенционалне раствараче. Поседују бар један јон са делокализованим наелектрисањем (најчешће ароматичне структуре) и имају органску компоненту која спречава формирање стабилне кристалне решетке. Њихова својства, као што су тачка топљења, вискозност и проводљивост, се могу контролисати супституентима на органском јону, па се могу развијати јонске течности жељених својстава. Да би се унапредила механичка својства, електрохемијска или термичка стабилност, јонске течности се могу инкорпорирати у полимерну матрицу - јонски течни гел полимерног електролита (ionic liquid gel polymer electrolytes - ILGPEs).

Како јонске течности не подлежу оксидацији или редукцији у широком опсегу потенцијала, њиховим коришћењем је могуће осигурати напоне од око 4,5 V, па код неких чак и око 6 V [22]. Највећи недостатак електролита на бази јонских течности је њихова веома мала електрична проводљивост, око 10 mScm^{-1} [22], што је за око два реда величине мање од водених електролита. Зато се некада јонске течности мешају са органским електролитима.

При употреби јонских течности у суперкондензаторима, електродни материјали морају имати структуру која ће обезбедити њихову добру кваљивост оваквим електролитима [23]. Некада јонске течности имају врло добру јонску проводљивост, упоредиву са органским електролитима [24].

Класичне теорије електрохемијског двојног слоја нису у стању да опишу његову тачну структуру која се формира између јонских течности и површине електроде, али експериментални подаци указују да је дебљина двојног слоја реда величине једног јона (0,3-0,5 nm), што је блиско дебљини Хелмхолцовог (Helmholtz) слоја.

Ипак, јонске течности се за сада не користе у комерцијалним суперкондензаторима, пре свега због високе цене, неопходности додатног сушења угљеничних материјала (ћелија мора бити ослобођена трагова воде), и некомпатибилности таквог електролита са микропорозним угљеничним материјалима.

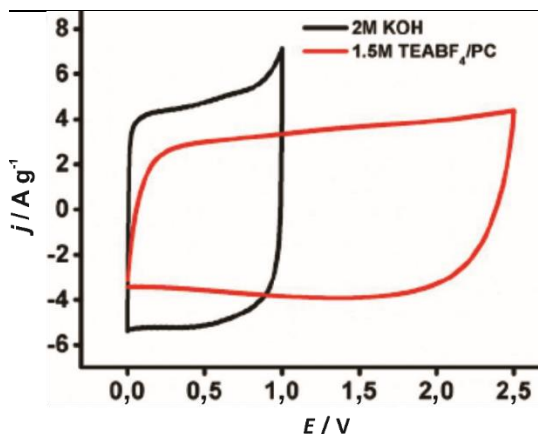
6. 3. Активни материјал

Електроде суперкондензатора су нанопорозни материјали велике специфичне површине, и преко $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, најчешће активирани угљенични прахови, угљенична нано-влакна и нано-цеви, као и графен. Они су јефтини и лако доступни, али се због знатног контактеног отпора некада мешају са металним праховима. Код псеудокапацитивних својстава. Недостатак ових суперкондензатора је то што редокс реакције могу изазвати механичке промене електродног материјала те тиме, са једне стране, смањити капацитет складиштења енергије, а са друге смањити животни век уређаја [19]. Електроде хибридних суперкондензатора се израђују од материјала који чине комбинацију угљеничних и полимерних, односно метал-оксидних компоненти, чиме се покушава превазилажење недостатака и једних и других, и тиме повећава укупан капацитет. У хибридне уређаје се могу убројати и извори који комбинују суперкапацитивне материјале и материјале за батерије, као што су на пример литијум-јонски кондензатори (lithium-ion capacitors - LiC) [25].

Активни материјал се најчешће израђује у облику каше (енглески slurry), густе смеше активне компоненте и везива (binder), која се наноси на струјни колектор. Дебљина каше мора бити контролисана, довољно танка да обезбеди добру проводљивост кроз материјал електроде.

6. 3. 1. Угљенични материјали

Материјали на бази угљеника се због својих својстава, ниске цене, развијених поступака индустријске производње и лаке доступности најчешће користе као активни материјал суперкондензатора. Њихови циклични волтамограми су скоро потпуно правоугаоног облика, карактеристичног за кондензаторе, како у воденим, тако и у неводеним електролитима (илустровано на слици 5).



Слика 5. Циклични волтамограми фулерена у воденом (KOH) и органском (триетилметиламонијум-тетрафлуороборат/пропиленкарбонат - TEABF₄/PC) електролиту [29].
Figure 5. Cyclic voltammograms of fullerene in aqueous (KOH) and organic (triethylmethylammonium tetrafluoroborate/propylene carbonate - TEABF₄/PC) electrolyte [29].

Активни угљеник (*Activated carbon*) је најраспрострањенији материјал за израду електрода суперкондензатора јер поседује велику специфичну површину, а цена му је ниска [7,26,27]. Добија се полазећи од различитих органских једињења богатих угљеником, као што су дрво, фосилна горива и њихови деривати (угаљ, кокс и сл.) или синтетички прекурсори као што су разни полимери [27,28]. Добијање подразумева прво карбонизацију (термички третман у инертној атмосфери), а затим активацију добијеног аморфног угљеника у циљу добијања порозне структуре [7].

Активација подразумева контролисану и делимичну оксидацију физичким или хемијским поступцима [30]. Физичка активација представља термички третман угљеника на високим температурама, у оксидационој атмосфери (нпр. угљен-диоксид или вода) [27] док се хемијска активација врши мешањем аморфног угљеника са солима, базама или киселинама (нпр. KOH, хлориди или карбонати) [27]. Резултат активације је формирање пора у маси угљеника и добијање материјала велике специфичне површине.

Настале поре се могу поделити на микропоре (некада се називају и нано-поре) величине до 2 nm, мезопоре (2-50 nm) и макропоре, преко 50 nm. Величину пора и специфичну површину није лако одредити јер се резултати могу разликовати у зависности од коришћене технике мерења и одређивања. Иако су публиковане вредности специфичне површине и од 3000 m² g⁻¹, она је код комерцијалних материјала опсегу од 1000-2000 m² g⁻¹ [28].

Већина комерцијалних суперкондензатора се конструише са електродама од активног угљеника, са органским електролитима, чији је радни напон око 2,7 V, а капацитивност од 100 до 120 F g⁻¹ [31,32], односно до 60 F cm⁻³ [28,33–35]. У воденим растворима напон не прелази 0,9 V, а капацитивност достиже и 300 F g⁻¹ [27,28].

Практична употреба ових материјала најчешће подразумева мешање са угљеничним праховима (carbon blacks) и органским везивима како би се омогућило формирање филма активног материјала на струјном колектору. Дистрибуција величине пора је често веома неповољна и неоптимизована, због ограничења која проистичу из процеса активације и припреме филма [1,28]. Дужа активација и високе температуре процеса воде ка стварању већих пора, које, као што је већ раније описано, само делимично доприносе укупном капацитету активног материјала [27,28].

Угљеници добијени из карбида (*Carbide derived carbons - CDC*) се добијају високотемпературном екстракцијом метала из карбида, нпр. хлоринацијом [36,37] или вакуум декомпозицијом [38]. У односу на поступке добијања активног угљеника, ови поступци омогућавају бољу контролу расподеле пора по величини [12,39] и контролу формирања активних површинских функционалних група [40]. Мрежа пора се контролише избором погодног карбидног прекурсора, са жељеном дистрибуцијом угљеника у различитим карбидима [12,41]. На пример, при истој температури синтезе од 1200 °C, угљеник добијен из силицијум-карбида има много ужу расподелу пора по величини и мању просечну величину пора него када је синтетисан полазећи од титан-карбида [12,41]. Примена више температуре доводи до повећања средње величине пора, а на температурама изнад 1300 °C долази до распадања порозне структуре [42]. Показано је да се особине овог материјала могу побољшати накнадним третманом, нпр. водоником [43].

Капацитивност ових угљеника достиже 220 F g⁻¹ у воденим и до 120 F g⁻¹ у органским електролитима за оне добијене из TiC, односно 126 F cm⁻³ у воденим и 72 F cm⁻³ у органским електролитима за оне добијене из SiC [38,44].

Проучавање утицаја величине пора на укупну капацитивност материјала, спроведено на великом броју узорака синтетисаних на температурама између 600 и 1200 °C, показало је да поре уже од 2 nm имају много већи ефекат на капацитивност него оне шире од 2 nm [12,45].

Узимајући у обзир да се својства материјала могу мењати избором прекурсора и/или температуре синтезе, могуће су контролисане синтезе зависности од тога да ли суперкондензатор треба да поседује већу снагу или већу енергију [46].

Угљеничне наноцеви (*Carbonnanotubes* - CNT), као и угљенична нановлакна се добијају каталитичком разградњом одређених угљоводоника [3,28]. Контролом параметара синтезе, могуће је утицати на кристалну уређеност угљеника и добити различите наноструктурне формације, као што су наноцеви са једноструким (single walled carbonnanotubes - SWCNT) или вишеструким зидовима (multi-walled carbonnanotubes - MWCNT) [3,28].

Наноцеви поседују високу електричну проводност, а целокупна спољна површина цеви је доступна електролиту. Укупна капацитивност наноцеви знатно зависи од чистоће и морфологије материјала. Истраживања су усмерена на густе, уређене „шуме“ наноцеви нормално оријентисане у односу на колектор (усправно оријентисане на површини). То би омогућило велике капацитивности и при великим струјама подешавањем растојања између цеви [47,48].

Оно што наноцеви додатно чини погодним активним материјалом је чињеница да могу да се директно синтетишу на проводном материјалу, тако да нису потребна везива, а контактна отпорност је минимална [49,50].

Како је површина наноцеви хидрофобна, капацитивност њихових прахова је релативно мала, око 50, или највише 80 F g⁻¹ [3,48], али се различитим процесима накнадне оксидације може повећати и до 130 F g⁻¹ [26,51–54]. Разлог томе је формирање различитих функционалних група које доприносе псеудокапацитивности материјала.

Хемијска активација наноцеви калијум-хидроксидом има мали утицај на њихов пречник, али може значајно смањити њихову дужину и проузроковати пукотине и неуређеност, тако што изазива ерозију спољних слојева угљеника. Специфична површина се тако може и више него удвостручити достижући вредности и преко 1000 m² g⁻¹, уз специфичну капацитивност од 90 F g⁻¹ (8,7 μF cm⁻²) у воденом алкалном и 65 F g⁻¹ (6,2 μF cm⁻²) у органском електролиту [51].

У литератури су наведени различити поступци израде електрода са угљеничним наноцевима са циљем да се обезбеди добра специфична капацитивност и велика густина снаге. Како наноцеви имају скромну специфичну капацитивност, постоје покушаји да се синтетишу композитни материјали на бази наноцеви и проводних полимера [55–58]. Тако се комбинују капацитивност двојног слоја наноцеви и псеудокапацитивност полимера, па композит има значајно већу специфичну капацитивност него што их имају појединачне компоненте. Такви композити се најчешће добијају *in situ* полимеризацијом погодног мономера, који формира равномерну превлаку око уређене структуре наноцеви. Композит састављен од полипирила (PPy) и MWCNT достиже специфичну капацитивност од 170 F g⁻¹ [56,58], али због постепене деградације полимера животни век материјала не прелази 100.000 циклуса пуњења и пражњења [57]. Ако се уместо MWCNT користе SWCNT специфична капацитивност може бити и преко 250 F g⁻¹. Полимер, сем што доприноси укупној капацитивности својим псеудокапацитивним својствима, побољшава проводност материјала и тако смањује еквивалентни серијски отпор суперкондензатора [3].

Деградација ових композитних материјала се убрзава уколико дође до прекомерног пуњења, односно пражњења. Побољшање стабилности се може постићи ако се уместо полимера користе оксиди прелазних метала, али је тада специфична капацитивност знатно нижа. На пример уношење 1 мас.% RuO₂ у электроду од MWCNT повећава специфичну капацитивност са 30 на 80 F g⁻¹ [59].

Графен је алотропска модификација угљеника коју чини једна раван sp² хибридованих угљеникових атома повезаних у хексагоналну решетку. Због својих изузетних својстава, добре проводљивости, широког електрохемијског прозора, велике специфичне површине и стабилности, веома је погодан за примену у системима за складиштење енергије.

Због тенденције листова графена ка слепљивању, тешко је установити његову суштинску унутрашњу капацитивност, али једна студија наводи вредност унутрашње (intrinsic) капацитивности електричног двојног слоја у графену од 21 μF cm⁻¹ [60].

У воденим електролитима регистроване су специфичне капацитивности од 135 F g⁻¹ и око 100 F g⁻¹ у органским електролитима [61], а у јонским течностима 75 F g⁻¹ (уз густину енергије од око 32 W h kg⁻¹) [62]. Максимална специфична капацитивност у воденим електролитима од 205 F g⁻¹ и густина енергије од 28,5 W h kg⁻¹, је достигнута када је извршена редукција графенског материјала, уз низак степен агломерације [63].

Међуповршинска капацитивност (interfacial capacitance) вишеслојних листова графена зависи од броја слојева графена, који је могуће одредити на основу специфичне површине [17].

Теоријска специфична површина једног слоја графена је чак 2620 m² g⁻¹, што уз велики однос површине према запремини чини овај материјал идеалним за суперкондензаторе. Међутим, графен врло брзо неповратно губи свој капацитет због тежње ка слепљивању слојева и агломерације. Узрок томе су ван дер Валсове (van der Waals) интеракције између блиских слојева графена, што доводи до смањења површине и густине енергије [64]. Синтеза

композита графена и металних оксида не само да доприноси спречавању ове појаве, већ синергетским дејством побољшава својства обе компоненте. Спречавањем агломерације и слепљивања слојева графена, метални оксиди доприносе повећању специфичне површине графена, док са друге стране графен омогућава формирање равномерне расподеле фино диспергованих честица оксида. Функционалне кисеониче групе у графену обезбеђују добар електрични контакт и међуфазне инерације и повезивање графена и металних оксида. То чини да композити имају добру електронску проводљивост и олакшан приступ јона активној површини [64]. Показано је да неке од електрода израђених од графен-оксида (тродимензионалне порозне електроде) могу достићи специфичну капацитивности од 350 F g^{-1} при 5 mV s^{-1} [65].

Поред оних са оксидима метала, истраживани су и композити са многим другим компонентама, као што су кобалт-[66] или никал-хидроксид [67], полианилин [68,69], силицијум [70], угљеничне наноцеви [71] и полипирол, са густином енергије од $65,1 \text{ W h kg}^{-1}$ при густини снаге од 13 kW kg^{-1} , односно $82,4 \text{ W h kg}^{-1}$ при 650 W kg^{-1} [72].

Композити графена и рутенијум-оксида достижу специфичну капацитивност од 479 F g^{-1} [73], а они са нанолстовима волфрам-оксида $143,6 \text{ F g}^{-1}$ [74].

Још један од начина унапређења електрохемијских својстава електрода на бази графена је његово доповање са електрон-донорима или акцепторима. Суперкондензатор са азотом допованим графеном достиже специфичне капацитивности од 242 [75] до 320 F g^{-1} [76], уз постојану вредност капацитивности током великог броја циклуса пуњења/пражњења.

Мезопорозни угљеници (*Mesoporous carbons*) се могу синтетисати на различите начине: карбонизацијом прекурсора састављеног од једне термички активне и једне термички нестабилне компоненте, каталитичком активацијом прекурсора са металоксидним или органометалним једињењем, вискотемпературном активацијом или карбонизацијом аеро- и криогелова [1,77,78]. Синтеза се може извести и карбонизацијом погодног прекурсора, претходно импрегнисаног површински активним средством као средством за формирање пора, а затим се физичким и хемијским поступцима може обавити активација како би се добио активни мезопорозни угљеник [79]. Предност оваквог поступка је могућност контроле величине и расподеле пора.

На овај начин синтетисан угљеник, полазећи од лигнина, и користећи PluronicF127 као површински активну супстанцу, добијен је узорак који је након активације угљен-диоксидом имао специфичну површину од $624 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ и специфичну капацитивност од 102 F g^{-1} [80]. Мезопорозни угљеник добијен од пиринчане љуске има специфичну површину од чак $1357 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, запремину пора од скоро $1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ и специфичну капацитивност од 114 F g^{-1} у органском електролиту, при брзини промене потенцијала од 5 mV s^{-1} [81].

Основна предност мезопорозних угљеника у односу на друге сличне материјале је да омогућавају велике снаге без значајног смањења капацитивности. За разлику од микро-порозних материјала који у структури поседују узане поре, које могу спречити покретљивост јона и тако утицати на смањење снаге суперкондензатора, мезопорозни угљеници их немају, па је тако спречен успорени транспорт јона, што омогућава велике снаге и при великим густинама струје.

6. 3. 2. Метални оксиди

Оксиди метала имају велику специфичну капацитивност и добру проводљивост, што их чини погодним за израду суперкондензатора велике снаге и велике енергије. Истраживани су различити оксиди: RuO_2 [82–93], IrO_2 [94], MnO_2 [95–99], NiO [95,100,101], Co_2O_3 [102–104], SnO_2 [105–107], V_2O_5 [105,108–112], MoO_x [113–119], итд. Може се констатовати да су рутенијум- и манган-оксид, а последњих година и калај-оксид, најдетаљније истраживани. Имајући у виду особине металних оксида, они се најчешће користе као елементи различитих композита са угљеничним и/или полимерим материјалима.

Рутенијум-оксид поседује низ предности у односу на друге металне оксиде: има највећу псеудокапацитивност од свих псеудокапацитивних материјала (око 1000 F g^{-1} [2]), има широки електрохемијски прозор стабилности, скоро потпуно реверзибилну редокс реакцију, одличну протонску проводност, термичку и механичку стабилност и скоро металну електронску проводност [120–123]. У опсегу од $1,2 \text{ V}$ пролази кроз три оксидациона стања [21,27]. Једино ограничавајуће својство је његова веома висока цена [21].

Од укупне капацитивности, само око 10% потиче од капацитивности двојног слоја, док око 90% представља псеудокапацитивност [21]. Овај однос може варирати и зависи од низа фактора – реалне површине, степена кристаличности и хидратисаности и састава основног електролита, а када су у питању композити, и од количине оксида у њима. Псеудокапацитивност је последица најмање три оксидо-редукционих транзиција на површини честица оксида, при чему оксидационо стање рутенијума прелази из II у IV [83,88,124–129], и може се схематски приказати реакцијом:



Овај процес је реверзибилан у читавом опсегу потенцијала стабилности електролита [129–131].

Практично је достигнута капацитивност рутенијум-оксида од 600 F g^{-1} [132], а за хидратисани рутенијум-оксид добијен сол-гел поступком и 720 F g^{-1} [87]. С обзиром на то да су системи са воденим електролитима скупи, и да је радни напон таквих система само око 1 V , њихова примена у малим електронским уређајима је веома ограничена. За такву сврху неопходно је користити органске електролите уз додатне изворе једанпут позитивно наелектрисаних честица малог радијуса (то, нпр. могу бити јони литијума) [1,27].

У алкалним електролитима рутенијум се оксидује до RuO_4^{2-} , RuO_4^- или RuO_4 при пуњењу, и редукује назад до RuO_2 при пражњењу [133,134].

Како складиштење наелектрисања потиче пре свега од површинске псеудокапацитивности RuO_2 , чињени су различити покушаји да се повећа електроактивна површина: формирањем филма оксида на развијеној површини, депоновањем танког слоја оксида развијене површине на погодној подлози или израдом нано-оксидних електрода [87,135–141]. Композити хидратисаног рутенијум-оксида и угљеника достижу капацитивност оксида од $850\text{--}1200 \text{ F g}^{-1}$ када је садржај оксида $10\text{--}20 \text{ mas.}\%$ [142], односно 406 F g^{-1} код композита при садржају оксида од $30 \text{ mas.}\%$ [143]. Како се количина оксида у композиту повећава, специфична капацитивност опада, тако да при садржају од $50 \text{ mas.}\%$ износи само 288 F g^{-1} [142], као последица агломерације честица RuO_2 .

Синтезом RuO_2 једноставним поступком брзе хидротермалне синтезе у микроталасном реактору добијена је текстура која омогућава лаку приступачност електролита активној површини честица и побољшава капацитивне карактеристике оксида. Псеудокапацитивност таквог материјала је чак 800 F g^{-1} и при спором и при брзом пуњењу/пражњењу [144].

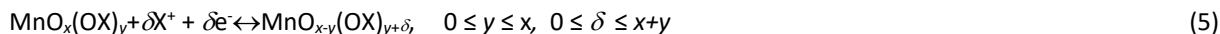
До опадања капацитивности долази и при смањењу садржаја воде у хидратисаном оксиду, тако да за $\text{RuO}_2 \times 0,3 \text{ H}_2\text{O}$ она износи само 29, а за анхидровани оксид свега $0,5 \text{ F g}^{-1}$ [145]. Садржај воде зависи од начина синтетисања; генерално, хемијском синтезом се добија оксид који је само делом активан, док се електрохемијском синтезом формирају у већој мери хидратисана оксидна стања са више активних места за редокс реакције [146]. Термички третман доводи до губитка хемијски везане воде и смањења капацитивности оксида [147,148].

Показано је да капацитивност и расподела капацитивности и отпорности кроз порозни слој композита добијеног импрегнацијом угљеничних прахова различите специфичне површине (Black Pearls 2000® (BP) – $1475 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ и Vulcan® XC-72 R (XC) – $248 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) хидратисаним RuO_2 добијеним сол-гел поступком зависи како од морфологије угљеничног праха, тако и од старости сола оксидног прекурсора [82,149–151]. При томе капацитивност BP/ RuO_2 опада са старењем оксидног слоја због укрупњавања оксидних честица, док капацитивност XC/ RuO_2 расте због слабих кохезионих сила између ситних честица сола и угљеника [150]. Термичким третманом BP/ RuO_2 композита на $300 \text{ }^\circ\text{C}$ достигнута је капацитивност од 700 F g^{-1} [82,88,143]. Сличним поступком добијен композит поседује и сличну капацитивност од 700 F g^{-1} [124,132].

Са повећањем брзине промене потенцијала капацитивност се смањује, због ограничавајућег транспорта протона, и отежаног приступа активним местима у маси материјала кроз поре [143,152]. Специфична капацитивност је већа за мање честице оксида, нано-величине, због скраћивања дифузионог пута, олакшаног транспорта протона у масу електроде, као и повећане реалне површине и већег броја електроактивних места. Тиме се омогућава и висока електрична и протонска проводљивост материјала [146,153]. Са друге стране, уређене нано-поре олакшавају дифузију електролита у масу електроде и тиме одигравање редокс реакција на већем броју активних места [154].

Електроде са танким превлакама рутенијум-оксида на титанској подлози имају одличну стабилност, реверзибилно електрохемијско понашање и задовољавајућу капацитивност, и до 780 F g^{-1} [136,143], али им практичну употребу отежава висока цена, пре свега RuO_2 . Због тога се чине покушаји да се рутенијум-оксид комбинује са другим, јефтинијим металним оксидима. Тако је капиларном преципитацијом рутенијум-оксида синтетисана $\text{SnO}_2\text{--RuO}_2$ композитна електрода са специфичном капацитивношћу од 710 F g^{-1} у раствору КОН [155]. Ванاديјум-оксид проширује електрохемијски прозор рутенијум-оксида и повећава његове псеудокапацитивне могућности па нису ретки композити састављени од ових оксида [156–158]. Композит састављен од $1/3$ масе RuO_2 и $2/3$ масе VO_2 на титанској подлози има 50 пута већу специфичну капацитивност од чистог рутенијум-оксида на титану [159]. Композит од рутенијум-оксида са TiO_2 наноцевима значајно унапређује капацитивна својства рутенијум-оксида и олакшава транспорт јона у суперкондензатору [160].

Манган-оксид се често користи уместо рутенијум-оксида, због релативно ниске цене, мале токсичности, прихватљивости за становишта животне средине, уз одлична капацитивна својства – теоријска капацитивност је око 1200 F g^{-1} [161–171]. Као и код свих металних оксида, механизам складиштења енергије код оксида мангана је сачињен од низа реверзибилних редокс прелаза који укључују размену протона и/или катјона са електролитом. У питању је више оксидационих прелаза мангана: Mn(IV)/Mn(VI) ; Mn(III)/Mn(IV) и Mn(II)/Mn(III) , који се могу описати следећом општом реакцијом [21,157,163,172,173]:



где је H^+ протон или катјон неког једновалентног метала (Na, K, Li,...), $\text{MnO}_x(\text{OX})_y$ више, а $\text{MnO}_{x-y}(\text{OX})_{y+\delta}$ ниже оксидационо стање мангана у оксиду. Псеудокапацитивно понашање и специфична капацитивност оксида одређени су различитим физикохемијским факторима [166,174,175], посебно степеном хидратације [176], док трајност (број циклуса пуњење/пражњење) пре свега зависи од микроструктуре оксида [175].

Многобројна истраживања су показала да, зависно од начина синтезе и морфологије, специфична капацитивност MnO_2 може бити 265-320 F g^{-1} за α - MnO_2 у 0,1 М Na_2SO_4 , 200 - 275 F g^{-1} у 2 М KCl или око 310 F g^{-1} у 2 М $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [163]. За γ - MnO_2 регистрована је специфична капацитивност од 240 F g^{-1} при 1 mA cm^{-2} [177], односно за δ - MnO_2 вредности од 236, 157 и 350 F g^{-1} [178,179].¹

Кристаличност манган-оксида има супротне ефекте на две битне карактеристике материјала са становишта употребе у суперкондензаторима. Висока кристаличност ограничава размену протона, што води смањењу активне површине, али повећава проводљивост. Како кристаличност зависи од поступка синтезе и накнадног термичког третмана, треба изабрати оптималан начин израде како би се постигао оптимални однос проводљивости и доступности активне површине [180–183]. Ако се оксид третира на температури од 200 °C он показује већу специфичну капацитивност при брзим променама потенцијала, а мању при спорим променама у односу на нетретиран оксид [184]. То се може приписати мањој специфичној површини и неравномерној порозности третираног материјала [21]. Поред тога, специфична капацитивност опада се дебелином активног слоја електроде, због лошије проводности која карактерише овај оксид. Тако, ако се маса оксида на електроди повећа са 50 на 200 $\mu\text{g cm}^{-2}$, специфична капацитивност опадне са 400 на 177 F g^{-1} [185]. То се може превазићи коришћењем више танкослојних електрода, са олакшаним приступом електролита активним местима, али је последица тога лошији однос масе према запремини целог уређаја, ако се пореди са оним где је активни слој дељи [21]. Публиковани резултати са врло танким слојевима оксида на електродама показују да се може достићи и капацитивност од скоро 600 F g^{-1} , са радним напоном између 0,9 и 1,2 V у различитим воденим електролитима [176,184,186–188].

Као и код рутенијум-оксида, хидратисани облици MnO_2 имају бољу јонску проводљивост, па и псеудокапацитивност [168,189,190], али загревањем изнад 200 °C сва вода се уклања из оксида [168].

Калај-оксид је због своје ниске цене, одличних полупроводничких карактеристика, добре псеудокапацитивности и нешкодљивости за животну средину све чешће предмет истраживања у развоју суперкондензатора [105, 155,191–200]. Као и у случају других металних оксида, најчешће су истраживани композити калај-оксида са полимерима и/или угљеничним материјалима.

Тројни композит полипирола, графена и калај-оксида, добијен синтезом у једном реактору (*one-pot synthesis*) има завидну густину енергије од 19,4 W h kg^{-1} при густини снаге од 9,97 kW kg^{-1} , односно 31,2 W h kg^{-1} при 818,2 W kg^{-1} , у 1 М H_2SO_4 [196]. Поред тога, композит је показао одличну стабилност, без промене специфичне капацитивности током 1000 циклуса пуњења и пражњења при густини струје од 1 А g^{-1} . Таква својства приписана су синергетском дејству елемената композита [196].

Синтеровањем танког слоја (*screen-printing*) наночестица SnO_2 и угљеничних наночевеи – CNT, на угљеничној тканини помоћу млаза плазме на атмосферском притиску (*atmospheric-pressure plasma jets – APPJ*), синтетисани су композити различитих својстава, у зависности од услова синтезе [195]. Композит SnO_2/CNT , синтерован при брзини скенирања млаза плазме од 1,5 mm s^{-1} , има највећу специфичну капацитивност од око 90 F g^{-1} [195].

Сличну капацитивност, од 93 F g^{-1} , има и графен/ SnO_2 композит добијен истовременом синтезом SnO_2 и редукцијом графен-оксида у микроталасном реактору [201].

Порозне микросфере композита $\text{SnO}_2@\text{C}$ са мозаик структуром, синтетисане термалном карбонизацијом у присуству етанола, уз активацију врелом паром, имају специфичну капацитивност од чак 420 F g^{-1} , уз завидну стабилност током 2000 циклуса пуњења и пражњења [191]. Оваква својства приписују се униформној сферној морфологији, адекватној порозности која омогућава пун контакт честица SnO_2 и електролита и мозаик структуре.

Нанокмозит $\text{SnO}_2/\text{графен}$, синтетисан брзим и једноставним поступком преципитације из смеше колоидног $\text{Sn}(\text{OH})_4$ и водене суспензије графена, уз накнадни термички третман у инертној атмосфери, има специфичну капацитивност од око 350 F g^{-1} при 5 mV s^{-1} , при чему и након 3000 циклуса пуњења и пражњења не губи више од 10 % почетне капацитивности [197]. Синергетско дејство је узрок тако добрих својстава, јер чист редуктовани графен-оксид и чист калај-оксид имају специфичне капацитивности од 92,0, односно 56,5 F g^{-1} , при истој брзини промене потенцијала [197].

¹ Манган се јавља у четири алотропске модификације: α -Mn (просторно центрирана кубна решетка густине 7,44 g cm^{-3}); β -Mn (такође просторно центрирана кубна решетка-густине 7,29 g cm^{-3}); γ -Mn (површински центрирана кубна решетка-густине 6,37 g cm^{-3}) и δ -Mn (просторно центрирана кубна решетка-густине 6,28 g cm^{-3})

6. 3. 3. Проводни полимери

Полимери имају одличну електричну проводност, и до 10^4 S m^{-1} , високу електроактивност која омогућава да електрода са полимерним филмом реверзиривно мења своја оксидо-редукциона стања и у електричном пољу екстремне јачине, затим могућност да формирају пасивни слој на металној површини, као и полупроводничку структуру. За разлику од металних оксида, циклични волтамограм нема ни приближно правоугаони облик, већ поседује изражени струјни пик на потенцијалу редокс реакције. Због тога ни галваностатски одзив није троугаони како би се очекивало за кондензаторе, већ поседује специфичну структуру [202].

Ови материјали имају мали еквивалентни отпор, по цени су некада блиски угљеничним материјалима, али је недостатак *n*-допованих полимера да не могу достићи напоне ћелија као суперкондензатори са угљеничним материјалима [203,204]. Поред тога, полимери су склони деградацији током дуге експлоатације [4]. Ароматични полиимиди су се због своје термичке стабилности и механичких својстава и прихватљивости за околину показали као добра матрица за проводне композите. Тако на пример композит полипирола и полиимида, због одличне мешљивости услед водоничних веза карбонилне групе полипирола и NH групе полиимида, показује одличну електроактивност уз добру термичку и механичку стабилност [205].

Истраживања реализована последњих година показују да проводни полимери, пре свега полианилин, полипирол и политиофен имају низ добрих својстава, као што су једноставна синтеза, флексибилност, велика псеудокапацитивност, који су значајни за решавање изазова у развоју суперкондензатора. Ипак, електроде од чистих полимера имају много недостатака, пре свега малу густину енергије и густину снаге, те малу стабилност током циклуса пуњења и пражњења. Да би се побољшала електрохемијска својства суперкондензатора на бази проводних полимера пре свега треба побољшати њихову кристалничност, контролисати микроструктуру и морфологију површине унапређивањем поступака полимеризације и садржаја допанта, контролисањем нивоа оксидације, врсте и количине површински активних компоненти и сл.[205].

Синтеза композита полимера са другим врстама активних материјала, као што су угљеник и оксиди метала, добар је начин за побољшање суперкондензаторских својстава полимера, пре свега због синергетских ефеката компоненти композита [21,27,55,68,84,85,123,206–208]. Показало се да бинарни композити имају ограничене могућности практичне примене јер се електрохемијска својства обеју компоненти оваквих суперкондензатора не могу побољшати, или је степен побољшања релативно низак, ограничен природом самих материјала. Зато су све чешћа истраживања тројних композита који укључују три поменуте врсте материјала: проводне полимере, металне оксиде и угљеничне материјале [196,209–211], али и друге врсте материјала, пре свега метале [212,213].

7. КОНСТРУКЦИЈА СУПЕРКОНДЕНЗАТОРСКИХ ЋЕЛИЈА

Суперкондензатори се могу, према типу, поделити на три групе:

- **са електричним двојним слојем**, са електродним материјалима од активног угљеника, угљеничних цеви или графена,
- **псеудокапацитивни**, чији је активни материјал проводни полимер или метални оксид, и
- **хибридни**, када се у истој ћелији испољавају и Фарадејски и не-Фарадејски процеси на електродама.

Прва два типа суперкондензатора могу бити симетрични (када су обе електроде истоветне) или асиметрични (када су електроде различите). Под асиметричним се подразумевају и они код којих су електроде од истог материјала, али, на пример, различите дебљине или масе.

У зависности од конструкције, која је опет условљена захтеваним карактеристикама и наменом уређаја, хибридни суперкондензатори могу бити серијски или паралелни [214]. Код првих, једна електрода је батеријски тип електроде, која ради при константном потенцијалу и чија су својства одређена спорим дифузионим процесима у материјалу и великог капацитета за складиштење наелектрисања, док је друга електрода капацитивна, својстава типичних за суперкондензатор. Пример оваквог хибридног извора је литијум-јонски кондензатор (LiC). Он је у могућности да ускладишти и до 10 пута већу енергију од конвенционалног суперкондензатора са електричним двојним слојем – то је извор велике снаге и дугог века трајања (могућност великог број циклуса пуњења и пражњења) [215].

При пуњењу овакве ћелије, јони литијума интеркалирају у масу негативне електроде, док се адсорпција јона дешава на површини позитивне електроде. При пражњењу процес је обрнут. Како је процес на позитивној електроди не-Фарадејски, он је много бржи од размене литијумових јона на негативној електроди, па ће густина снаге бити дефинисана брзином процеса на негативној електроди [215]. Материјали негативне електроде могу бити различити, на пример: наноструктурни $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO), неуређени полу-кристални графит, претходно литијумом обогаћени графитни угљеник (pre-lithiated graphitic carbon) и $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ [1].

Код паралелног типа хибридних суперкондензатора сваку електроду чини комбинација „батеријског“ и „кондензаторског“ материјала, обезбеђујући већу енергију при малим струјама, али и операбилност при већим струјама које нису типичне за батерије. Овакви системи су способни да испоруче већу енергију захваљујући већим напонима, и већу капацитивност од симетричних система.

Данас су већ доступни комерцијални извори специфичне енергије и до 10 W h kg^{-1} , који су у стању да се напуне за око 10 минута [2]. Код оваквих ћелија укупни напон је једнак разлици потенцијала на негативној и позитивној електроди $U = \Delta E(+)-\Delta E(-)$, а како је акумулирано наелектрисање на обе електроде исто $Q(+)=\Delta E(+)C(+)=\Delta E(-)C(-)=Q(-)$, код серијских хибридних ћелија једна електрода има много већу капацитивност, па опсег потенцијала друге електроде мора бити много већи [1]. Коришћење неполаризабилне електроде повећава напон појединачне ћелије, а како друга капацитивна електрода симетричног кондензатора не постоји, укупна капацитивност се многоструко повећава, и до пет пута у односу на симетрични дизајн [216]. Како је самопражњење код кондензатора са електрохемијским двојним слојем у суштини резервисано само за угљеничну електроду, асиметрични тип кондензатора има мање самопражњење од симетричног. Са друге стране, животни век оваквих система је краћи због циклизирања Фарадејске, неполаризабилне електроде.

8. ПРИМЕНА СУПЕРКОНДЕНЗАТОРА

Суперкондензатори малих димензија се већ широко примењују као извори енергије интегрисаних меморија или микропроцесора без одржавања. Недавно је почела и примена суперкондензатора већих димензија у регулацији оптерећења електричних и хибридних возила, те као стартера конвенционалних возила, и у телекомуникацијама. Суперкондензатори су оптималан избор када потрошачу енергије треба испоручити велику снагу или када треба дуготрајно складиштити енергију. Користе се у електроници када се захтевају импулси велике снаге, и на тај начин продужава живот конвенционалних батерија или омогућавају употребу једноставнијих, јефтинијих батерија за напајање таквих уређаја, као што су нпр. електрични алати, дигитални фотоапарати, камере, играчке, мобилни телефони, таблети и компјутери.

Важна примена суперкондензатора је и у склоповима обновљивих извора енергије (ветроелектране, соларни панели), као једноставан начин за складиштење енергије. Све чешће се користе и у транспорту, хибридном и/или електричним возилима, при регенеративном кочењу и за погон електричних мотора. У индустрији се примењују за регулацију квалитета снаге или као резервно напајање електронских уређаја, а постоје и покушаји примене у контроли стабилности електроенергетских мрежа и система.

Мали максималан напон по ћелији је највећи недостатак суперкондензатора, што се може превазићи серијски спајањем више појединачних јединица. То захтева заштиту суперкондензатора од превисоких напона, што се може постићи активним или пасивним склоповима који се паралелно везују на сваки суперкондензатор. Активни склопови су делотворнији од пасивних са становишта енергетске ефикасности и поузданости, али они за рад захтевају додатно напајање [217].

9. ЗАКЉУЧАК

Суперкондензатори су најбољи избор када постоји потреба за испоруком велике снаге потрошачу или када треба ускладиштити електричну енергију. Хибридни суперкондензатори својим карактеристикама могу донекле превазићи основни недостатак батерија, малу густину снаге, а када се суперкондензатори комбинују са батеријама могу повећати њихову тренутну максималну снагу и продужити им животни век.

Број истраживања на развоју нових материјала за суперкондензаторе и технологија за њихову конструкцију је последњих година у сталном порасту. Захваљујући резултатима тих истраживања, примена је све шира, и непрестан је раст производње комерцијалних уређаја, а њихове карактеристике су све боље.

Дат је преглед различитих електродних материјала и електролита који се користе за израду суперкондензатора, и истакнуте њихове предности и мане. Посебно је истакнута неопходност доброг слагања активног материјала и електролита како би се постигли велики капацитети уређаја. Оптимизација границе фаза електрода/електролит кључна је за максимизирање карактеристика суперкондензатора, нарочито капацитивности.

Избор материјала мора узети у обзир захтеве коначне примене, као што су специфична енергија и снага, густина енергије и снаге и радни век. Поред материјала, дизајн и оптимизација конструкције ћелија даје нове могућности за развој хибридних батеријских/суперкондензаторских система. Такви системи ће у будућности бити све траженији, када само батерија или само суперкондензатор не буду могли да задовоље специфичне потребе као што су густина енергије, број циклуса пуњења и пражњења или напон.

Једнако важни за развој материјала и ћелија су и технологија израде електрода и конструкција ћелија, које треба оптимизирати како би се побољшале карактеристике суперкондензатора.

Захвалница: Рад је реализован у оквиру пројекта број 172060 - Нов приступ дизајнирању материјала за конверзију и складиштење енергије, као и билатералног пројекта Србија Хрватска: Суперкондензатори високе снаге засновани на графен/псевдокапацитивним материјалима, финансираних од стране Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије, на чему се аутори захваљују.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] González A, Goikolea E, Barrena JA, Mysyk R. Review on supercapacitors: Technologies and materials. *Renew Sust Energ Rev.* 2016; 58: 1189-1206.
- [2] Miller JR, Simon P. Materials science. Electrochemical capacitors for energy management. *Science.* 2008; 321(5889): 651-2.
- [3] Pandolfo AG, Hollenkamp AF. Carbon properties and their role in supercapacitors. *J Power Sources.* 2006; 157(1): 11-27.
- [4] Kötz R, Carlen M. Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochim Acta.* 2000; 45(15-16): 2483-2498.
- [5] Bagot'skii VS *Fundamentals of Electrochemistry.* Wiley-Interscience; 2006.
- [6] Endo M, Takeda T, Kim Y, Koshiba K, Ishii K. High power electric double layer capacitor (EDLC's); from operating principle to pore size control in advanced activated carbons. *Carbon Lett.* 2001; 1.
- [7] Zhang LL, Zhao XS. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chem Soc Rev.* 2009; 38(9): 2520.
- [8] Barbieri O, Hahn M, Herzog A, Kötz R. Capacitance limits of high surface area activated carbons for double layer capacitors. *Carbon N Y.* 2005; 43(6): 1303-1310.
- [9] Gamby J, Taberna P., Simon P, Fauvarque J., Chesneau M. Studies and characterisations of various activated carbons used for carbon/carbon supercapacitors. *J Power Sources.* 2001; 101(1): 109-116.
- [10] Qu D. Studies of the activated carbons used in double-layer supercapacitors. *J Power Sources.* 2002; 109(2): 403-411.
- [11] Shi H. Activated carbons and double layer capacitance. *Electrochim Acta.* 1996; 41(10): 1633-1639.
- [12] Chmiola J, Yushin G, Gogotsi Y, Portet C, Simon P, Taberna PL. Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer. *Science (80-).* 2006; 313(5794): 1760-1763.
- [13] Vix-Guterl C, Frackowiak E, Jurewicz K, Friebe M, Parmentier J, Béguin F. Electrochemical energy storage in ordered porous carbon materials. *Carbon N Y.* 2005; 43(6): 1293-1302.
- [14] Augustyn V, Simon P, Dunn B. Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage. *Energy Environ Sci.* 2014; 7(5): 1597.
- [15] Naoi K, Simon P. New Materials and new configurations for advanced electrochemical capacitors. *Electrochem Soc Interface.* 2008; 17(1): 34-37.
- [16] Conway BE, Pell WG. Double-layer and pseudocapacitance types of electrochemical capacitors and their applications to the development of hybrid devices. *J Solid State Electrochem.* 2003; 7(9): 637-644.
- [17] Wang D-W, Li F, Wu Z-S, Ren W, Cheng H-M. Electrochemical interfacial capacitance in multilayer graphene sheets: Dependence on number of stacking layers. *Electrochem Commun.* 2009; 11(9): 1729-1732.
- [18] Chuang C-M, Huang C-W, Teng H, Ting J-M. Effects of Carbon Nanotube Grafting on the Performance of Electric Double Layer Capacitors. *Energ Fuel.* 2010; 24(12): 6476-6482.
- [19] Zhu Z, Wang G, Sun M, Li X, Li C. Fabrication and electrochemical characterization of polyaniline nanorods modified with sulfonated carbon nanotubes for supercapacitor applications. *Electrochim Acta.* 2011; 56(3): 1366-1372.
- [20] Wang G, Zhang L, Zhang J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chem Soc Rev.* 2012; 41(2): 797-828.
- [21] Pell W., Conway B. Voltammetry at a de Levie brush electrode as a model for electrochemical supercapacitor behaviour. *J Electroanal Chem.* 2001; 500(1-2): 121-133.
- [22] Galiński M, Lewandowski A, Stępniański I. Ionic liquids as electrolytes. *Electrochim Acta.* 2006; 51(26): 5567-5580.
- [23] Armand M, Endres F, MacFarlane DR, Ohno H, Scrosati B. Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future. *Nat Mater.* 2009; 8(8): 621-629.
- [24] Liu H, Liu Y, Li J. Ionic liquids in surface electrochemistry. *Phys Chem Chem Phys.* 2010; 12(8): 1685.
- [25] Sivakkumar SR, Pandolfo AG. Evaluation of lithium-ion capacitors assembled with pre-lithiated graphite anode and activated carbon cathode. *Electrochim Acta.* 2012; 65: 280-287.
- [26] Wei L, Yushin G. Nanostructured activated carbons from natural precursors for electrical double layer capacitors. *Nano Energy.* 2012; 1(4): 552-565.
- [27] Simon P, Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors. *Nat Mater.* 2008; 7(11): 845-854.
- [28] Simon P, Burke A. Nanostructured carbons: Double-layer capacitance and more. *Electrochem Soc Interface.* 2008; 71(1): 28-44.
- [29] Boota M, Hatzell KB, Beidaghi M, Dennison CR, Kumbur EC, Gogotsi Y. Activated carbon spheres as a flowable electrode in electrochemical flow capacitors. *J Electrochem Soc.* 2014; 161(6): A1078-A1083.
- [30] Panić V, Dekanski A. Kompozitni materijal hidratisani rutenijum oksid/ugljenik kao elektrohemijski superkondenzator 2. Kapacitivne osobine ugljeničnog substrata. *Hem Ind.* 2007; 61(5a): 288-294.
- [31] Fernández JA, Morishita T, Toyoda M, Inagaki M, Stoeckli F, Centeno TA. Performance of mesoporous carbons derived from

- poly(vinyl alcohol) in electrochemical capacitors. *J Power Sources*. 2008; 175(1): 675-679.
- [32] Jurewicz K, Vix-Guterl C, Frackowiak E, Saadallah S, Redaac M, Parmentier J, Patarinc J, Béguin F. Capacitance properties of ordered porous carbon materials prepared by a templating procedure. *J Phys Chem Solids*. 2004; 65(2-3): 287-293.
- [33] Thambidurai A, Lourdasamy JK, John JV, Ganesan S. Preparation and electrochemical behaviour of biomass based porous carbons as electrodes for supercapacitors — a comparative investigation. *Korean J Chem Eng*. 2014; 31(2): 268-275.
- [34] Jiang J, Zhang L, Wang X, Holm H, Rajagopalan K, Fanglin C, Shuguo M. Highly ordered macroporous woody biochar with ultra-high carbon content as supercapacitor electrodes. *Electrochim Acta*. 2013; 113: 481-489.
- [35] Du X, Zhao W, Wang Y, Wang C, Chen M, Qi T, Hua C, Ma M. Preparation of activated carbon hollow fibers from ramie at low temperature for electric double-layer capacitor applications. *Bioresour Technol*. 2013; 149: 31-37.
- [36] Ersoy DA, McNallan MJ, Gogotsi Y. Carbon coatings produced by high temperature chlorination of silicon carbide ceramics. *Mater Res Innov*. 2001; 5(2): 55-62.
- [37] Gogotsi YG, Jeon I-D, McNallan MJ. Carbon coatings on silicon carbide by reaction with chlorine-containing gases. *J Mater Chem*. 1997; 7(9): 1841-1848.
- [38] Cambaz ZG, Yushin GN, Gogotsi Y, Vyshnyakova KL, Pereselentseva LN. Formation of carbide-derived carbon on beta-silicon carbide whiskers. *J Am Ceram Soc*. 2006; 89(2): 509-514.
- [39] Gogotsi Y, Nikitin A, Ye H, Zhou W, Fischer JE, Yi B, Foley HC, Barsoum MW. Nanoporous carbide-derived carbon with tunable pore size. *Nat Mater*. 2003; 2(9): 591-594.
- [40] Yushin G, Nikitin A, Gogotsi Y. Carbide-derived carbon. In: Gogotsi Y, ed. *Nanomaterials Handbook*. CRC/Taylor & Francis; 2006: 237-280.
- [41] Dash R, Chmiola J, Yushin G, Gogotsi Y, Laudisio G, Singer J, Fischer J, Kucheyev S. Titanium carbide derived nanoporous carbon for energy-related applications. *Carbon N Y*. 2006; 44(12): 2489-2497.
- [42] Kravchik AE, Kukushkina JA, Sokolov VV, Tereshchenko GF. Structure of nanoporous carbon produced from boron carbide. *Carbon N Y*. 2006; 44(15): 3263-3268.
- [43] Erdemir A, Kovalchenko A, McNallan MJ, Welz S, Lee A, Gogotsi Y, Carroll B. Effects of high-temperature hydrogenation treatment on sliding friction and wear behavior of carbide-derived carbon films. *Surf Coatings Technol*. 2004; 188-189: 588-593.
- [44] Permann L, Lätt M, Leis J, Arulepp M. Electrical double layer characteristics of nanoporous carbon derived from titanium carbide. *Electrochim Acta*. 2006; 51(7): 1274-1281.
- [45] Chmiola J, Yushin G, Dash R, Gogotsi Y. Effect of pore size and surface area of carbide derived carbons on specific capacitance. *J Power Sources*. 2006; 158(1): 765-772.
- [46] Taberna PL, Simon P, Fauvarque JF. Electrochemical Characteristics and impedance spectroscopy studies of carbon-carbon supercapacitors. *J Electrochem Soc*. 2003; 150(3): A292.
- [47] Pushparaj VL, Shaijumon MM, Kumar A, Murugesan S, Ci L, Vajtai R, Linhardt RJ, Nalamsu O, Ajayan PM. Flexible energy storage devices based on nanocomposite paper. *Proc Natl Acad Sci U S A*. 2007; 104(34): 13574-7.
- [48] Talapatra S, Kar S, Pal SK, Vajtai R, Ci L, Victor P, Shaijumon MM, Kaur S, Nalamsu O, Ajayan PM. Direct growth of aligned carbon nanotubes on bulk metals. *Nat Nanotechnol*. 2006; 1(2): 112-116.
- [49] Chen J., Li W., Wang D., Yang S., Wen J., Ren Z. Electrochemical characterization of carbon nanotubes as electrode in electrochemical double-layer capacitors. *Carbon N Y*. 2002; 40(8): 1193-1197.
- [50] Emmenegger C, Mauron P, Züttel A, Nützenadel Ch, Schneuwly A, Gallay R, Schlapbach L. Carbon nanotube synthesized on metallic substrates. *Appl Surf Sci*. 2000; 162-163: 452-456.
- [51] Frackowiak E, Delpeux S, Jurewicz K, Szostak K, Cazorla-Amoros D, Béguin F. Enhanced capacitance of carbon nanotubes through chemical activation. *Chem Phys Lett*. 2002; 361(1-2): 35-41.
- [52] Al-Asadi AS, Henley LA, Wasala M, Muchharla B, Perea-Lopez N, Carozo V. Aligned carbon nanotube/zinc oxide nanowire hybrids as high performance electrodes for supercapacitor applications. *J Appl Phys*. 2017; 121(12): 124303.
- [53] Frackowiak E, Metenier K, Bertagna V, Beguin F. Supercapacitor electrodes from multiwalled carbon nanotubes. *Appl Phys Lett*. 2000; 77(15): 2421.
- [54] Frackowiak E, Béguin F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon N Y*. 2001; 39(6): 937-950.
- [55] McNally T, Pötschke P. *Polymer-carbon nanotube composites: Preparation, properties and applications*. Woodhead Pub; 2011.
- [56] Frackowiak E, Jurewicz K, Szostak K, Delpeux S, Béguin F. Nanotubular materials as electrodes for supercapacitors. *Fuel Process Technol*. 2002; 77-78: 213-219.
- [57] Hughes M, Chen GZ, Shaffer MSP, Fray DJ, Windle AH. Electrochemical capacitance of a nanoporous composite of carbon nanotubes and polypyrrole. *Chem Mater*. 2002; 14(4): 1610-1613.
- [58] Hughes M, Shaffer MSP, Renouf AC, Singh C, Chen GZ, Fray DJ, Windle AH. Electrochemical Capacitance of nanocomposite films formed by coating aligned arrays of carbon nanotubes with polypyrrole. *Adv Mater*. 2002; 14(5): 382.
- [59] Arabale G, Wagh D, Kulkarni M, Singh C, Chen GZ, Fray DJ, Windle AH. Enhanced supercapacitance of multiwalled carbon nanotubes functionalized with ruthenium oxide. *Chem Phys Lett*. 2003; 376(1-2): 207-213.
- [60] Xia J, Chen F, Li J, Tao N. Measurement of the quantum capacitance of graphene. *Nat Nanotechnol*. 2009; 4(8): 505-509.
- [61] Stoller MD, Park S, Zhu Y, An J, Ruoff RS. Graphene-based ultracapacitors. *Nano Lett*. 2008; 8(10): 3498-3502.

- [62] Vivekchand SRC, Rout CS, Subrahmanyam KS, Govindaraj A, Rao CNR. Graphene-based electrochemical supercapacitors. *J Chem Sci.* 2008; 120(1): 9-13.
- [63] Wang Y, Shi Z, Huang Y, Ma Y, Wang C, Chen M, Chen Y, Supercapacitor devices based on graphene materials. *J Phys Chem C.* 2009; 113(30): 13103-13107.
- [64] Wu Z-S, Zhou G, Yin L-C, Ren W, Li F, Cheng H-M. Graphene/metal oxide composite electrode materials for energy storage. *Nano Energy.* 2012; 1(1): 107-131.
- [65] Li N, Tang S, Dai Y, Meng X. The synthesis of graphene oxide nanostructures for supercapacitors: a simple route. *J Mater Sci.* 2014; 49(7): 2802-2809.
- [66] He Y-S, Bai D-W, Yang X, Chen J, Liao X-Z, Ma Z-F. A Co(OH)₂-graphene nanosheets composite as a high performance anode material for rechargeable lithium batteries. *Electrochem Commun.* 2010; 12(4): 570-573.
- [67] Wang H, Casalongue HS, Liang Y, Dai H. Ni(OH)₂ nanoplates grown on graphene as advanced electrochemical pseudocapacitor materials. *J Am Chem Soc.* 2010; 132(21): 7472-7477.
- [68] Wang D-W, Li F, Zhao J, Ren W, Chen Z-G, Tan J, Wu Z-S, Gentle I, Lu GQ, Cheng H-M. Fabrication of graphene/polyaniline composite paper via *in situ* anodic electropolymerization for high-performance flexible electrode. *ACS Nano.* 2009; 3(7): 1745-1752.
- [69] Xu J, Wang K, Zu S-Z, Han B-H, Wei Z. Hierarchical nanocomposites of polyaniline nanowire arrays on graphene oxide sheets with synergistic effect for energy storage. *ACS Nano.* 2010; 4(9): 5019-5026.
- [70] Lee JK, Smith KB, Hayner CM, Kung HH. Silicon nanoparticles-graphene paper composites for Li ion battery anodes. *Chem Commun.* 2010; 46(12): 2025.
- [71] Jeong H-K, Jin M, Ra EJ, Sheem KY, Han GH, Arepalli S, Lee Y. Heenhanced Electric double layer capacitance of graphite oxide intercalated by poly(sodium 4-styrenesulfonate) with high cycle stability. *ACS Nano.* 2010; 4(2): 1162-1166.
- [72] Song Y, Xu J-L, Liu X-X. Electrochemical anchoring of dual doping polypyrrole on graphene sheets partially exfoliated from graphite foil for high-performance supercapacitor electrode. *J Power Sources.* 2014; 249: 48-58.
- [73] Deng L, Wang J, Zhu G, Kang L, Hao Z, Lei Z, Yang Z, Liu Z-H. RuO₂/graphene hybrid material for high performance electrochemical capacitor. *J Power Sources.* 2014; 248: 407-415.
- [74] Cai Y, Wang Y, Deng S, Chen G, Li Q, Han B, Han R, Wang Y. Graphene nanosheets-tungsten oxides composite for supercapacitor electrode. *Ceram Int.* 2014; 40(3): 4109-4116.
- [75] Wang D, Min Y, Yu Y, Peng B. A general approach for fabrication of nitrogen-doped graphene sheets and its application in supercapacitors. *J Colloid Interface Sci.* 2014; 417: 270-277.
- [76] Gopalakrishnan K, Govindaraj A, Rao CNR. Extraordinary supercapacitor performance of heavily nitrogenated graphene oxide obtained by microwave synthesis. *J Mater Chem A.* 2013; 1(26): 7563.
- [77] Yang J, Li G, Cai M, Pan P, Li Z, Bao Y, Chen Z. A facile self-templating synthesis of carbon frameworks with tailored hierarchical porosity for enhanced energy storage performance. *Chem Commun.* 2017; 53(36): 5028-5031.
- [78] Wu J, Liu J, Li L, Wang X. A bottom-up, template-free route to mesoporous N-doped carbons for efficient oxygen electroreduction. *J Mater Sci.* 2017; 52(16): 9794-9805.
- [79] Liang C, Li Z, Dai S. Mesoporous carbon materials: synthesis and modification. *Angew Chemie Int Ed.* 2008; 47(20): 3696-3717.
- [80] Saha D, Li Y, Bi Z, Chen J, Keum JK, Hensley DK, Grappe HA, Meyer HM, Dai S, Paranthaman MP, Naskar AK. Studies on supercapacitor electrode material from activated lignin-derived mesoporous carbon. *Langmuir.* 2014; 30(3): 900-910.
- [81] Kumagai S, Sato M, Tashima D. Electrical double-layer capacitance of micro- and mesoporous activated carbon prepared from rice husk and beet sugar. *Electrochim Acta.* 2013; 114: 617-626.
- [82] Panić V V., Dekanski AB. Carbon-supported hydrous ruthenium oxide composite as electrochemical supercapacitors, 3. Capacitive Properties of the composites,. *Hem Ind.* 2007; 61(5a): 295-305.
- [83] Ramani M, Haran BS, White RE, Popov BN. Synthesis and characterization of hydrous ruthenium oxide-carbon supercapacitors. *J Electrochem Soc.* 2001; 148(4): A374.
- [84] Sopčić S, Kraljić Roković M, Mandić Z. Preparation and characterization of RuO₂/polyaniline/polymer binder composite electrodes for supercapacitor application. *J Electrochem Sci Eng.* 2012; 2(1): 41-52.
- [85] Sopčić S, Roković MK, Mandić Z, Inzelt G. Preparation and characterization of RuO₂/polyaniline composite electrodes. *J Solid State Electrochem.* 2010; 14(11): 2021-2026.
- [86] Jow TR. Electrochemical capacitors using hydrous ruthenium oxide and hydrogen inserted ruthenium oxide. *J Electrochem Soc.* 1998; 145(1): 49.
- [87] Panić V V., Vidaković TR, Dekanski AB, Mišković-Stanković VB, Nikolić BŽ. Capacitive properties of RuO₂-coated titanium electrodes prepared by the alkoxide ink procedure. *J Electroanal Chem.* 2007; 609(2): 120-128.
- [88] Panić V V., Dekanski AB, Mišković-Stanković VB, Nikolić BŽ. The study of capacitance change during electrolyte penetration through carbon-supported hydrous ruthenium oxide prepared by the sol-gel Procedure. *Chem Biochem Eng Q.* 2009; 23(1): 23-30.
- [89] Patake VD, Lokhande CD, Joo OS. Electrodeposited ruthenium oxide thin films for supercapacitor: Effect of surface treatments. *Appl Surf Sci.* 2009; 255(7): 4192-4196.

- [90] Li Q, Zheng S, Xu Y, Xue H, Pang H. Ruthenium based materials as electrode materials for supercapacitors. *Chem Eng J.* 2018; 333: 505-518.
- [91] Icaza JC, Guduru RK. Electrochemical characterization of nanocrystalline RuO₂ with aqueous multivalent (Be²⁺ and Al³⁺) sulfate electrolytes for asymmetric supercapacitors. *J Alloys Compd.* 2018; 735: 735-740.
- [92] Ahn YR, Song MY, Jo SM, Park CR, Kim DY. Electrochemical capacitors based on electrodeposited ruthenium oxide on nanofibre substrates. *Nanotechnology.* 2006; 17(12): 2865-2869.
- [93] Sopčić S, Mandić Z, Kraljić Roković M. Some factors influencing power and energy capabilities of RuO₂ supercapacitors. *Acta Chim Slov.* 2014; 61(2): 272-279.
- [94] Hu C-C, Huang Y-H, Chang K-H. Annealing effects on the physicochemical characteristics of hydrous ruthenium and ruthenium-iridium oxides for electrochemical supercapacitors. *J Power Sources.* 2002; 108(1-2): 117-127.
- [95] Jiang J, Kucernak A. Electrochemical supercapacitor material based on manganese oxide: preparation and characterization. *Electrochim Acta.* 2002; 47(15): 2381-2386.
- [96] Zhang LL, Wei T, Wang W, Zhao XS. Manganese oxide-carbon composite as supercapacitor electrode materials. *Microporous Mesoporous Mater.* 2009; 123(1): 260-267.
- [97] Ma S-B, Nam K-W, Yoon W-S, Yang X-Q, Ahn K-Y, Oh K-H, Kim K-B. Electrochemical properties of manganese oxide coated onto carbon nanotubes for energy-storage applications. *J Power Sources.* 2008; 178(1): 483-489.
- [98] Yan J, Wei T, Cheng J, Fan Z, Zhang M. Preparation and electrochemical properties of lamellar MnO₂ for supercapacitors. *Mater Res Bull.* 2010; 45(2): 210-215.
- [99] Tang N, Tian X, Yang C, Pi Z. Facile synthesis of α-MnO₂ nanostructures for supercapacitors. *Mater Res Bull.* 2009; 44(11): 2062-2067.
- [100] Patil UM, Salunkhe RR, Gurav KV, Lokhande CD. Chemically deposited nanocrystalline NiO thin films for supercapacitor application. *Appl Surf Sci.* 2008; 255(5): 2603-2607.
- [101] Nelson PA, Owen JR. A high-performance supercapacitor/battery hybrid incorporating templated mesoporous electrodes. *J Electrochem Soc.* 2003; 150(10): A1313.
- [102] Shinde VR, Mahadik SB, Gujar TP, Lokhande CD. Supercapacitive cobalt oxide (Co₃O₄) thin films by spray pyrolysis. *Appl Surf Sci.* 2006; 252(20): 7487-7492.
- [103] Kandalkar SG, Gunjekar JL, Lokhande CD. Preparation of cobalt oxide thin films and its use in supercapacitor application. *Appl Surf Sci.* 2008; 254(17): 5540-5544.
- [104] Srinivasan V, Weidner JW. Capacitance studies of cobalt oxide films formed via electrochemical precipitation. *J Power Sources.* 2002; 108(1): 15-20.
- [105] Jayalakshmi M, Rao MM, Venugopal N, Kim K-B. Hydrothermal synthesis of SnO₂-V₂O₅ mixed oxide and electrochemical screening of carbon nano-tubes (CNT), V₂O₅, V₂O₅-CNT, and SnO₂-V₂O₅-CNT electrodes for supercapacitor applications. *J Power Sources.* 2007; 166: 578-583
- [106] Miura N, Oonishi S, Rajendra Prasad K. Indium tin oxide/carbon composite electrode material for electrochemical supercapacitors. *Electrochim Soli St.* 2004; 7(8): A247.
- [107] Sacer D, Kralj M, Sopčić S, Kosević M, Dekanski A, Roković-Kraljić M. Supercapacitors based on graphene/pseudocapacitive materials. *J Serbian Chem Soc.* 2017; 82(4): 411-416.
- [108] Hu C-C, Huang C-M, Chang K-H. Anodic deposition of porous vanadium oxide network with high power characteristics for pseudocapacitors. *J Power Sources.* 2008; 185(2): 1594-1597.
- [109] Kudo T, Ikeda Y, Watanabe T, Hibino M, Miyayama M, Abe H, Kajita K. Amorphous V₂O₅/carbon composites as electrochemical supercapacitor electrodes. *Solid State Ionics.* 2002; 152: 833-841.
- [110] da Silva DL, Delatorre RG, Pattanaik G, Zangari G, Figueiredo W, Blum RP, Niehus H, Pasa AA. Electrochemical synthesis of vanadium oxide nanofibers. *J Electrochem Soc.* 2008; 155(1): E14.
- [111] Zhou X, Chen H, Shu D, He C, Nan J. Study on the electrochemical behavior of vanadium nitride as a promising supercapacitor material. *J Phys Chem Solids.* 2009; 70(2): 495-500.
- [112] Lee HY, Goodenough JB. Ideal supercapacitor behavior of amorphous V₂O₅·nH₂O in potassium chloride (KCl) aqueous solution. *J Solid State Chem.* 1999; 148(1): 81-84.
- [113] Babakhani B, Ivey DG. Anodic deposition of manganese oxide electrodes with rod-like structures for application as electrochemical capacitors. *J Power Sources.* 2010; 195(7): 2110-2117.
- [114] Chi HZ, Zhu H, Gao L. Boron-doped MnO₂/carbon fiber composite electrode for supercapacitor. *J Alloys Compd.* 2015; 645: 199-205.
- [115] Chi HZ, Yin S, Cen D, Chen K, Hu Y, Qin H, Zhu H. The capacitive behaviours of MnO₂/carbon fiber composite electrode prepared in the presence of sodium tetraborate. *J Alloys Compd.* 2016; 678: 42-50.
- [116] Yang Y, Liu T, Zhang L, Zhao S, Zeng W, Hussain S, Deng C, Pan H, Peng X. Facile synthesis of nickel doped walnut-like MnO₂ nanoflowers and their application in supercapacitor. *J Mater Sci Mater Electron.* 2016; 27(6): 6202-6207.
- [117] Kim J-H, Lee KH, Overzet LJ, Lee GS. Synthesis and electrochemical properties of spin-capable carbon nanotube sheet/MnO_x composites for high-performance energy storage devices. *Nano Lett.* 2011; 11(7): 2611-2617.

- [118] Pettong T, lamprasertkun P, Krittayavathananon A, Sukha P, Sirisinudomkit P, Seubsai, A. High-performance asymmetric supercapacitors of MnCo_2O_4 nanofibers and n-doped reduced graphene oxide aerogel. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2016; 8(49): 34045-34053.
- [119] Krittayavathananon A, Pettong T, Kidkhunthod P, Sawangphruk M. Insight into the charge storage mechanism and capacity retention fading of MnCo_2O_4 used as supercapacitor electrodes. *Electrochim Acta*. 2017; 258: 1008-1015.
- [120] Jia QX, Song SG, Wu XD, Cho JH, Foltyn SR, Findikoglu AT, Smith JL. Epitaxial growth of highly conductive RuO_2 thin films on (100) Si. *Appl Phys Lett*. 1998; 68(8): 1069.
- [121] Sakiyama K, Onishi S, Ishihara K, Orita K, Kajiyama T, Hosoda N, Hara T. Deposition and properties of reactively sputtered ruthenium dioxide films. *J Electrochem Soc*. 1993; 140(3): 834.
- [122] Kim I-H, Kim K-B. Electrochemical Characterization of hydrous ruthenium oxide thin-film electrodes for electrochemical capacitor applications. *J Electrochem Soc*. 2006; 153(2): A383.
- [123] Lee H, Cho MS, Kim IH, Nam J Do, Lee Y. RuO_x /polypyrrole nanocomposite electrode for electrochemical capacitors. *Synth Met*. 2010; 160(9): 1055-1059.
- [124] Zheng JP, Cygan PJ, Jow TR. Hydrous ruthenium oxide as an electrode material for electrochemical capacitors. *J Electrochem Soc*. 1995; 142(8): 2699.
- [125] Hu C-C, Lee C-H, Wen T-C. Oxygen evolution and hypochlorite production on Ru-Pt binary oxides. *J Appl Electrochem*. 1996; 26(1): 72-82.
- [126] Parker JF, Kamm GE, McGovern AD, DeSario PA, Rolison DR, Lytle JC, Long JW. Rewriting electron-transfer kinetics at pyrolytic carbon electrodes decorated with nanometric ruthenium oxide. *Langmuir*. 2017; 33(37): 9416-9425.
- [127] Fero S, Urgeghe C, De Battisti A. Heterogeneous electron-transfer rate constants for $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+/2+}$ at metal oxide electrodes. *J Phys Chem B*. 2004; 108(20): 6396-6401.
- [128] Wen T-C, Hu C. Hydrogen and oxygen evolutions on Ru-Ir binary oxides. *J Electrochem Soc*. 1992; 139(8): 2158.
- [129] Conway BE. *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*. New York : Plenum Press; 1999.
- [130] Ardizzone S, Trasatti S. Interfacial properties of oxides with technological impact in electrochemistry. *Adv Colloid Interface Sci*. 1996; 64: 173-251.
- [131] Vuković M, Čukman D. Electrochemical quartz crystal microbalance study of electrodeposited ruthenium. *J Electroanal Chem*. 1999; 474(2): 167-173.
- [132] Zheng JP, Jow TR. High energy and high power density electrochemical capacitors. *J Power Sources*. 1996; 62(2): 155-159.
- [133] Wu N-L, Kuo S-L, Lee M-H. Preparation and optimization of RuO_2 -impregnated SnO_2 xerogel supercapacitor. *J Power Sources*. 2002; 104(1): 62-65.
- [134] Su Y, Wu F, Bao L, Yang Z. RuO_2 /activated carbon composites as a positive electrode in an alkaline electrochemical capacitor. *New Carbon Mater*. 2007; 22(1): 53-57.
- [135] Yu G-Y, Chen W-X, Zheng Y-F, Zhao J, Li X, Xu Z-D. Synthesis of Ru/carbon nanocomposites by polyol process for electrochemical supercapacitor electrodes. *Mater Lett*. 2006; 60(20): 2453-2456.
- [136] Zheng Y-Z, Ding H-Y, Zhang M-L. Hydrous-ruthenium-oxide thin film electrodes prepared by cathodic electrodeposition for supercapacitors. *Thin Solid Films*. 2008; 516(21): 7381-7385.
- [137] Kim K-H, Kim KS, Kim G-P, Baeck S-H. Electrodeposition of mesoporous ruthenium oxide using an aqueous mixture of CTAB and SDS as a templating agent. *Curr Appl Phys*. 2012; 12(1): 36-39.
- [138] Kim Y-T, Tadaki K, Mitani T. Highly dispersed ruthenium oxide nanoparticles on carboxylated carbon nanotubes for supercapacitor electrode materials. *J Mater Chem*. 2005; 15(46): 4914.
- [139] Lee J-K, Pathan HM, Jung K-D, Joo O-S. Electrochemical capacitance of nanocomposite films formed by loading carbon nanotubes with ruthenium oxide. *J Power Sources*. 2006; 159(2): 1527-1531.
- [140] Yang KS, Kim CH, Kim B-H. Preparation and electrochemical properties of RuO_2 -containing activated carbon nanofiber composites with hollow cores. *Electrochim Acta*. 2015; 174: 290-296.
- [141] Lin N, Tian J, Shan Z, Chen K, Liao W. Hydrothermal synthesis of hydrous ruthenium oxide/graphene sheets for high-performance supercapacitors. *Electrochim Acta*. 2013; 99: 219-224.
- [142] Hu C-C, Chen W-C, Chang K-H. How to Achieve Maximum Utilization of Hydrous Ruthenium Oxide for Supercapacitors. *J Electrochem Soc*. 2004; 151(2): A281.
- [143] Panić V, Vidaković T, Gojković S, Dekanski A, Milonjić S, Nikolić B. The properties of carbon-supported hydrous ruthenium oxide obtained from RuO_xH_y sol. *Electrochim Acta*. 2003; 48(25-26): 3805-3813.
- [144] Šekularac G, Košević M, Dekanski A, Djokić V, Panjan M, Panić V. High energy/power supercapacitor performances of intrinsically ordered ruthenium oxide prepared through fast hydrothermal synthesis. *ChemElectroChem*. 2017; 4(10): 2535-2541.
- [145] Long JW, Swider KE Celia, Merzbacher I, Rolison DR. Voltammetric characterization of ruthenium oxide-based aerogels and other RuO_2 solids: The nature of capacitance in nanostructured materials. *Langmuir*, 1999; 15(3): 780-785.
- [146] Sugimoto W, Yokoshima K, Murakami Y, Takasu Y. Charge storage mechanism of nanostructured anhydrous and hydrous ruthenium-based oxides. *Electrochim Acta*. 2006; 52(4): 1742-1748.

- [147] Foelske A, Barbieri O, Hahn M, Kötz R. An X-ray photoelectron spectroscopy study of hydrous ruthenium oxide powders with various water contents for supercapacitors. *Electrochem Solid-State Lett.* 2006; 9(6): A268.
- [148] Wen J, Ruan X, Zhou Z. Preparation and electrochemical performance of novel ruthenium–manganese oxide electrode materials for electrochemical capacitors. *J Phys Chem Solids.* 2009; 70(5): 816-820.
- [149] Panić V, Dekanski A. Kompozitni materijal hidratisani rutenijum oksid/ugljenik kao elektrohemijski superkondenzator 1. Dobijanje, morfologija i karakterizacija kompozita. *Hem Ind.* 2007; 61(5a): 279-287.
- [150] Panić VV, Dekanski AB, Stevanović RM. Sol–gel processed thin-layer ruthenium oxide/carbon black supercapacitors: A revelation of the energy storage issues. *J Power Sources.* 2010; 195(13): 3969-3976.
- [151] Panić V V, Dekanski AB, Nikolić BŽ. Tailoring the supercapacitive performances of noble metal oxides, porous carbons and their composites. *J Serb Chem Soc.* 2013; 78(546): 2141-216496.
- [152] McKeown DA, Hagans PL, Carette LPL, Russell AE, Swider KE, Rolison DR. Structure of hydrous ruthenium oxides: Implications for charge storage. *J Phys Chem B.* 1999; 103(23): 4825-4832.
- [153] Kim H, Popov BN. Characterization of hydrous ruthenium oxide/carbon nanocomposite supercapacitors prepared by a colloidal method. *J Power Sources.* 2002; 104(1): 52-61.
- [154] Subramanian V, Hall SC, Smith PH, Rambabu B. Mesoporous anhydrous RuO₂ as a supercapacitor electrode material. *Solid State Ionics.* 2004; 175(1-4): 511-515.
- [155] Wu N-L, Kuo S-L, Lee M-H. Preparation and optimization of RuO₂-impregnated SnO₂ xerogel supercapacitor. *J Power Sources.* 2002; 104(1): 62-65.
- [156] Yokoshima K, Shibutani T, Hirota M, Sugimoto W, Murakami Y, Takasu Y. Electrochemical supercapacitor behavior of nanoparticulate rutile-type Ru_{1-x}V_xO₂. *J Power Sources.* 2006; 160(2): 1480-1486.
- [157] Yuan C-Z, Gao B, Zhang X-G. Electrochemical capacitance of NiO/Ru_{0.35}V_{0.65}O₂ asymmetric electrochemical capacitor. *J Power Sources.* 2007; 173(1): 606-612.
- [158] Sugimoto W, Shibutani T, Murakami Y, Takasu Y. Charge storage capabilities of rutile-Type RuO₂-VO₂ solid solution for electrochemical supercapacitors. *Electrochem Solid St.* 2002; 5(7): A170.
- [159] Takasu Y, Nakamura T, Ohkawauchi H, Murakami Y. Dip-coated Ru-V Oxide electrodes for electrochemical capacitors. *J Electrochem Soc.* 1997; 144(8): 2601.
- [160] Yong-gang W, Xiao-gang Z. Preparation and electrochemical capacitance of RuO₂/TiO₂ nanotubes composites. *Electrochim Acta.* 2004; 49(12): 1957-1962.
- [161] Pang S-C, Anderson MA, Chapman TW. Novel electrode materials for thin-film ultracapacitors: comparison of electrochemical properties of sol-gel-derived and electrodeposited manganese dioxide. *J Electrochem Soc.* 2000; 147(2): 444.
- [162] Jabeen N, Xia Q, Savilov S V., Aldoshin SM, Yu Y, Xia H. Enhanced Pseudocapacitive performance of α-MnO₂ by cation preinsertion. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2016; 8(49): 33732-33740.
- [163] Hu C-C, Tsou T-W. Ideal capacitive behavior of hydrous manganese oxide prepared by anodic deposition. *Electrochem Commun.* 2002; 4(2): 105-109.
- [164] Gutierrez-Pardo A, Lacroix B, Martinez-Fernandez J, Ramirez-Rico J. Manganese dioxide supported on porous biomorphic carbons as hybrid materials for energy storage devices. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2016; 8(45): 30890-30898.
- [165] Song Y, Liu T, Yao B, Li M, Kou T, Huang Z-H, Feng D-Y, Wang F, Tong Y, Liu X-X, Li Y. Ostwald ripening improves rate capability of high mass loading manganese oxide for supercapacitors. *ACS Energy Lett.* 2017; 2(8): 1752-1759.
- [166] Mathieu Toupin M, Brousse T, Bélanger D. Charge storage mechanism of MnO₂ electrode used in aqueous electrochemical capacitor. *Chem Mater.* 2004; 16(16): 3184.
- [167] Liu Y-H, Yu T-C, Chen Y-W, Hou C-H. Incorporating manganese dioxide in carbon nanotube–chitosan as a pseudocapacitive composite electrode for high-performance desalination. *ACS Sustain Chem Eng.* January 2018: acssuschemeng.7b03313.
- [168] Toupin M, Brousse T, Bélanger D. Influence of microstructure on the charge storage properties of chemically synthesized manganese dioxide. *Chem Mater.* 2002; 14(9): 3946.
- [169] Tran CCH, Santos-Peña J, Damas C. Theoretical and practical approach of soft template synthesis for the preparation of MnO₂ supercapacitor electrode. *J Phys Chem C.* 2018; 122(1): 16-29.
- [170] Wu T, Wang G, Wang S, Zhao J, Zhou G, Li F, Cheng H-M. Highly stable hybrid capacitive deionization with a MnO₂ anode and a positively charged cathode. *Environ Sci Technol Lett.* January 2018: acs.estlett.7b00540.
- [171] Su X, Yu L, Cheng G, Zhang H, Sun M, Zhang X. High-performance α-MnO₂ nanowire electrode for supercapacitors. *Appl Energy.* 2015; 153: 94-100.
- [172] Messaoudi B, Joiret S, Keddami M, Takenouti H. Anodic behaviour of manganese in alkaline medium. *Electrochim Acta.* 2001; 46(16): 2487-2498.
- [173] Raymundo-Piñero E, Khomenko V, Frackowiak E, Béguin F. Performance of manganese oxide/CNTs composites as electrode materials for electrochemical capacitors. *J Electrochem Soc.* 2005; 152(1): A229.
- [174] Kim H, Popov BN. Synthesis and characterization of MnO₂-based mixed oxides as supercapacitors. *J Electrochem Soc.* 2003; 150(3): D56.
- [175] Lee M-T, Chang J-K, Tsai W-T. Effects of iron addition on material characteristics and pseudo-capacitive behavior of mn-oxide electrodes. *J Electrochem Soc.* 2007; 154(9): A875.

- [176] Chang J-K, Huang C-H, Lee M-T, Tsai W-T, Deng M-J, Sun I-W. Physicochemical factors that affect the pseudocapacitance and cyclic stability of Mn oxide electrodes. *Electrochim Acta*. 2009; 54(12): 3278-3284.
- [177] Chou S, Cheng F, Chen J. Electrodeposition synthesis and electrochemical properties of nanostructured γ -MnO₂ films. *J Power Sources*. 2006; 162(1): 727-734.
- [178] Ghaemi M, Ataherian F, Zolfaghari A, Jafari SM. Charge storage mechanism of sonochemically prepared MnO₂ as supercapacitor electrode: Effects of physisorbed water and proton conduction. *Electrochim Acta*. 2008; 53(14): 4607-4614.
- [179] Zolfaghari A, Ataherian F, Ghaemi M, Gholami A. Capacitive behavior of nanostructured MnO₂ prepared by sonochemistry method. *Electrochim Acta*. 2007; 52(8): 2806-2814.
- [180] Donne SW, Hollenkamp AF, Jones BC. Structure, morphology and electrochemical behaviour of manganese oxides prepared by controlled decomposition of permanganate. *J Power Sources*. 2010; 195(1): 367-373.
- [181] Kong S, Cheng K, Ouyang T, Ye K, Wang G, Cao D. Freestanding MnO₂ nanoflakes on carbon nanotube covered nickel foam as a 3D binder-free supercapacitor electrode with high performance. *J Electroanal Chem*. 2017; 786: 35-42.
- [182] Li N, Zhu X, Zhang C, Lai L, Jiang R, Zhu J. Controllable synthesis of different microstructured MnO₂ by a facile hydrothermal method for supercapacitors. *J Alloys Compd*. 2017; 692: 26-33.
- [183] Ghasemi S, Hosseini SR, Boore-talari O. Sonochemical assisted synthesis MnO₂/RGO nanohybrid as effective electrode material for supercapacitor. *Ultrason Sonochem*. 2018; 40: 675-685.
- [184] Wei J, Nagarajan N, Zhitomirsky I. Manganese oxide films for electrochemical supercapacitors. *J Mater Process Technol*. 2007; 186(1-3): 356-361.
- [185] Nagarajan N, Cheong M, Zhitomirsky I. Electrochemical capacitance of MnO_x films. *Mater Chem Phys*. 2007; 103(1): 47-53.
- [186] Hu C-C, Wang C-C. Nanostructures and capacitive characteristics of hydrous manganese oxide prepared by electrochemical deposition. *J Electrochem Soc*. 2003; 150(8): A1079.
- [187] Shinomiya T, Gupta V, Miura N. Effects of electrochemical-deposition method and microstructure on the capacitive characteristics of nano-sized manganese oxide. *Electrochim Acta*. 2006; 51(21): 4412-4419.
- [188] Liu F-J. Electrodeposition of manganese dioxide in three-dimensional poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrene sulfonic acid)-polyaniline for supercapacitor. *J Power Sources*. 2008; 182(1): 383-388.
- [189] Reddy RN, Reddy RG. Synthesis and electrochemical characterization of amorphous MnO₂ electrochemical capacitor electrode material. *J Power Sources*. 2004; 132(1-2): 315-320.
- [190] Rajendra Prasad K, Miura N. Electrochemically synthesized MnO₂-based mixed oxides for high performance redox supercapacitors. *Electrochem Commun*. 2004; 6(10): 1004-1008.
- [191] He C, Xiao Y, Dong H, Liu Y, Zheng M, Xiao K, Liu X, Zhang H, Lei B. Mosaic-structured SnO₂@C Porous microspheres for high-performance supercapacitor electrode materials. *Electrochim Acta*. 2014; 142: 157-166.
- [192] Ping L, Bohejin T, Jiachang Z, Jicheng F, Jingli X. Ordered mesoporous carbon/SnO₂ composites as the electrode material for supercapacitors. *J Wuhan Univ Technol Sci Ed*. 2011.
- [193] Li F, Song J, Yang H, Gan S, Zhang Q, Han D, Ivaska A, Niu L. One-step synthesis of graphene/SnO₂ nanocomposites and its application in electrochemical supercapacitors. *Nanotechnology*. 2009; 20(45): 455602.
- [194] Manikandan K, Dhanuskodi S, Maheswari N, Muralidharan G. SnO₂ nanoparticles for supercapacitor application. In: *AIP Conference Proceedings*. Vol 1731. AIP Publishing LLC; 2016: 050048.
- [195] Xu C-H, Chiu Y-F, Yeh P-W, Chen J-Z. SnO₂/CNT nanocomposite supercapacitors fabricated using scanning atmospheric-pressure plasma jets. *Mater Res Express*. 2016; 3(8): 085002.
- [196] Wang W, Hao Q, Lei W, Xia X, Wang X. Graphene/SnO₂/polypyrrole ternary nanocomposites as supercapacitor electrode materials. *RSC Adv*. 2012; 2(27): 10268.
- [197] Wang Y, Liu Y, Zhang J. Colloid electrostatic self-assembly synthesis of SnO₂/graphene nanocomposite for supercapacitors. *J Nanoparticle Res*. 2015; 17(10): 420.
- [198] Lim SP, Huang NM, Lim HN. Solvothermal synthesis of SnO₂/graphene nanocomposites for supercapacitor application. *Ceram Int*. 2013; 39(6): 6647-6655.
- [199] Chen M, Wang H, Li L, Zhang Z, Wang C, Liu Y, Wang W, Gao J. Novel and facile method, dynamic self-assemble, to prepare SnO₂/rGO droplet aerogel with complex morphologies and their application in supercapacitors. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2014; 6(16): 14327-14337.
- [200] Vijayakumar S, Nagamuthu S, Purushothaman KK, Dhanashankar M, Muralidharan G. Supercapacitor behavior of spray deposited SnO₂ thin films. *Int J Nanosci*. 2011; 10(06): 1245-1248.
- [201] Sačar D, Kralj M, Sopčić S, Košević M, Dekanski, Aleksandar Kraljić Roković M. Microwave-assisted synthesis of graphene/SnO₂ composite material and its supercapacitive properties. In: Hohol R, ed. *6th Regional Symposium on Electrochemistry - South-East Europe, Book of Abstracts*. Balatonkenese, Hungary; 2017: 125.
- [202] Chen K, Xue D. Water-soluble inorganic salt with ultrahigh specific capacitance: Ce(NO₃)₃ can be designed as excellent pseudocapacitor electrode. *J Colloid Interface Sci*. 2014; 416: 172-176.
- [203] Mastragostino M, Arbizzani C, Soavi F. Polymer-based supercapacitors. *J Power Sources*. 2001; 97-98: 812-815.
- [204] Arbizzani C, Mastragostino M, Soavi F. New trends in electrochemical supercapacitors. *J Power Sources*. 2001; 100(1-2): 164-170.

- [205] Haushalter RC, Krause LJ. Electroless metallization of organic polymers using the polymer as a redox reagent: Reaction of polyimide with zintl anions. *Thin Solid Films*. 1983; 102(2): 161-171.
- [206] Meng Q, Cai K, Chen Y, Chen L. Research progress on conducting polymer based supercapacitor electrode materials. *Nano Energy*. 2017; 36: 268-285.
- [207] Bello A, Barzegar F, Madito MJ, Momodu DY, Khaleed AA, Masikhwa TM, Dangbegnon JK, Manyala N. Electrochemical performance of polypyrrole derived porous activated carbon-based symmetric supercapacitors in various electrolytes. *RSC Adv*. 2016; 6(72): 68141-68149.
- [208] Xu J, Wang K, Zu S-Z, Han B-H, Wei Z. Hierarchical nanocomposites of polyaniline nanowire arrays on graphene oxide sheets with synergistic effect for energy storage. *ACS Nano*. 2010; 4(9): 5019-5026.
- [209] Zhou J, Zhao H, Mu X, Chen J, Zhang P, Wang Y, He Y, Zhang Z, Pana X, Xie E. Importance of polypyrrole in constructing 3D hierarchical carbon nanotube@MnO₂ perfect core-shell nanostructures for high-performance flexible supercapacitors. *Nanoscale*. 2015; 7(35): 14697-14706.
- [210] Yun TG, Hwang B il, Kim D, Hyun S, Han SM. Polypyrrole–MnO₂-coated textile-based flexible-stretchable supercapacitor with high electrochemical and mechanical reliability. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2015; 7(17): 9228-9234.
- [211] Chen Y, Han M, Tang Y, Bao J, Li S, Lan Y, Dai Z. Polypyrrole-polyoxometalate/reduced graphene oxide ternary nanohybrids for flexible, all-solid-state supercapacitors. *Chemical Communications*. 2015; 51(62): 12377-12380.
- [212] Kalambate PK, Dar RA, Karna SP, Srivastava AK. High performance supercapacitor based on graphene-silver nanoparticles-polypyrrole nanocomposite coated on glassy carbon electrode. *J Power Sources*. 2015; 276: 262-270.
- [213] Chen G-F, Liu Z-Q, Lin J-M, Li N, Su Y-Z. Hierarchical polypyrrole based composites for high performance asymmetric supercapacitors. *J Power Sources*. 2015; 283: 484-493.
- [214] Cericola D, Kötzt R. Hybridization of rechargeable batteries and electrochemical capacitors: Principles and limits. *Electrochim Acta*. 2012; 72: 1-17.
- [215] Sivakkumar SR, Pandolfo AG. Evaluation of lithium-ion capacitors assembled with pre-lithiated graphite anode and activated carbon cathode. *Electrochim Acta*. 2012; 65: 280-287.
- [216] Belyakov AI. Asymmetric electrochemical supercapacitors with aqueous electrolytes. In: *3rd European Symposium on Supercapacitors and Applications*. Roma; 2008: 1-3.
- [217] Lončar J. Superkondenzatori, *Report*, Faculty of Electrical Engineering and Computing, University of Zagreb. 2013:1-16 (na hrvatskom).

SUMMARY

Electrochemical supercapacitors: Operation, components and materials

Aleksandar Dekanski, Vladimir Panić

Institute for Chemistry, Technology and Metallurgy - Department of Electrochemistry, University of Belgrade, Serbia

(Review paper)

Supercapacitors are the best choice when there is a need to deliver high power to the consumer or to store energy. Hybrid supercapacitors with their beneficial characteristics can somewhat overcome the basic lack of batteries, that is the low power density, and when supercapacitors are combined with batteries, the current maximum power can be increased and the lifetime extended. The number of research studies on development of new materials and construction technologies for supercapacitors has been increasing steadily in recent years. As a result, production of commercial devices and their applications are constantly growing, with improved product properties.

Here we present the current state of development of supercapacitors as highly promising energy storage systems by an overview of operation principles, main components and various electrode materials and electrolytes, as well as description of different modes of production. A special attention was paid to the need of a good match of the active material and electrolytes, in order to achieve high capacity of the device. The electrode/electrolyte phase optimization is the key to maximizing characteristics of a supercapacitor, especially the capacitance. In selecting the materials, requirements of the final application must be considered, such as the specific energy and power, energy and power density, and service life-time. In addition to material selection, design and optimization of the cell configuration provide new opportunities for development of hybrid battery/supercapacitor systems. Demand for such systems will increase in future, when using a battery or a supercapacitor alone will not be able to meet specific needs, such as the energy density, number of charge and discharge cycles or voltage. Finally, equally important as the development of materials and cells, are the electrode production technology and the cell construction, which need to be optimized in order to improve supercapacitor properties.

Keywords: energy storage; electrochemical double layer; pseudocapacitance; carbon materials, metal oxides, polymers